Spéciation et transfert du zinc dans un dépôt de sédiment de curage contaminé : évolution le long du profil pédologique

M.-P. Isaure

▶ **To cite this version:**

M.-P. Isaure. Spéciation et transfert du zinc dans un dépôt de sédiment de curage contaminé : évolution le long du profil pédologique. Ingénierie de l'environnement. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2001. Français. NNT : . tel-00717491

HAL Id: tel-00717491

https://theses.hal.science/tel-00717491

Submitted on 13 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

OBSERVATOIRE DE GRENOBLE
et
LABORATOIRE DE GEOPHYSIQUE INTERNE ET TECTONOPHYSIQUE

THESE

présentée par

Marie-Pierre ISAURE

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I

Spécialité: **Géophysique - Géochimie - Géomécanique**

Spéciation et transfert du zinc dans un dépôt de sédiment de curage contaminé:
Evolution le long du profil pédologique

Directeur de thèse : Alain MANCEAU

Date de soutenance : 12 Juin 2001

Composition du jury:

Jean-René REGNARD	Président	Professeur Université Joseph Fourier, Grenoble
René PROST	Rapporteur	Directeur de Recherche INRA, Versailles
Médard THIRY	Rapporteur	Maître de Recherche Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau
Agnès LABOUDIGUE	Examinateur	Directrice adjointe CNRSSP, Douai
Paul LECOMTE	Examinateur	Directeur adjoint à la recherche BRGM, Orléans
Alain MANCEAU	Examinateur	Directeur de Recherche CNRS, Grenoble
Patrick TROCELLIER	Examinateur	Ingénieur de Recherche CEA, Saclay

OBSERVATOIRE DE GRENOBLE
et
LABORATOIRE DE GEOPHYSIQUE INTERNE ET TECTONOPHYSIQUE

THESE

présentée par

Marie-Pierre ISAURE

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I

Spécialité: **Géophysique - Géochimie - Géomécanique**

Spéciation et transfert du zinc dans un dépôt de sédiment de curage contaminé:
Evolution le long du profil pédologique

Directeur de thèse : Alain MANCEAU

Date de soutenance : 12 Juin 2001

Composition du jury:

Jean-René REGNARD	Président	Professeur Université Joseph Fourier, Grenoble
René PROST	Rapporteur	Directeur de Recherche INRA, Versailles
Médard THIRY	Rapporteur	Maître de Recherche Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau
Agnès LABOUDIGUE	Examinateur	Directrice adjointe CNRSSP, Douai
Paul LECOMTE	Examinateur	Directeur adjoint à la recherche BRGM, Orléans
Alain MANCEAU	Examinateur	Directeur de Recherche CNRS, Grenoble
Patrick TROCELLIER	Examinateur	Ingénieur de Recherche CEA, Saclay

REMERCIEMENTS

Voilà que ce travail se termine...

En premier lieu, je tiens à remercier Jean-René Régnard d'avoir accepté de présider ce jury de thèse. Je remercie également René Prost et Médard Thiry d'avoir accepté la tâche de rapporteur.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude à Alain Manceau pour avoir dirigé ce travail et qui a si généreusement partagé son savoir durant ces années. Merci pour son enthousiasme, son exigence et la confiance qu'il a su m'accorder.

Je remercie particulièrement Agnès Laboudigue qui m'a également encadrée dans ce travail. Je voudrais saluer ses qualités d'ouverture d'esprit et de perpétuelles remises en question. Merci aussi d'avoir lu ce manuscrit pendant des heures qui n'étaient pas censées y être destinées... J'espère qu'Adèle ne m'en tiendra pas rigueur... Merci aussi pour ton humanité dans la vie de tous les jours.

Mes remerciements vont aussi à Patrick Trocellier pour avoir bien voulu juger ce travail, pour m'avoir si bien accueillie au LPS et pour m'avoir initiée à la microsonde nucléaire.

Merci enfin à Paul Lecomte pour avoir accepté de participer à ce jury et pour tout l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je tiens aussi à remercier les équipes des différents laboratoires qui m'ont toujours chaleureusement accueillie, même si nos sujets d'étude étaient plutôt éloignés au premier abord : l'Ecole des Mines de Douai et le département Mécanique et comportement des matériaux en particulier ainsi que l'IPSN de Fontenay aux Roses, pour la microscopie électronique à balayage, l'équipe du laboratoire Pierre Süe pour les expériences à la microsonde nucléaire, et enfin pour les expériences sur synchrotron, l'équipe de la ligne CRG de l'ESRF à Grenoble, en particulier Jean-Louis et Olivier, et l'équipe de la ligne 10.3.2 à l'ALS à Berkeley.

Je continue en saluant l'équipe du projet 3.2 du CNRSSP à Douai et les sneurpsiens au grand complet que j'ai côtoyés pendant une année et demie. Malgré le ciel bas du plat pays, c'était bien...

Je salue tous les géochimistes du LGIT pour les maints conseils qu'ils ont pu me donner. Mention spéciale à Géraldine bien sûr pour m'avoir tant conseillée. Et merci à mes compagnons de route géochimistes anciens ou présents.

Un merci aussi aux non géochimistes du laboratoire qui ont contribué à rendre la vie grenobloise plus pétillante en dehors des heures syndicales.

Enfin, un grand grand merci aux amis du Sud-Ouest, de 'La' Vallée en particulier, pour avoir partagé tous ces moments ensemble depuis de nombreuses années.
Merci Oeil de Lynx...

Bien sûr, je n'oublie pas mes parents et Françoise. Ni mes grands-parents, qui continuent inlassablement à me demander avec grand intérêt chaque année combien on est dans la classe...

Merci à tous

RESUME

MOTS CLES : spéciation, zinc, sédiment de curage, sol, pollution, EXAFS, μ-PIXE, μ-RBS, μ-SXRF, MEB-EDS

Pour assurer l'entretien des voies navigables, les sédiments de canaux sont régulièrement curés et généralement mis en dépôt. Cette pratique peut s'avérer dangereuse pour l'environnement lorsque ces sédiments sont contaminés. Le but de ce travail était d'identifier la spéciation du zinc dans un sédiment pollué et dans le sol sous-jacent après dépôt. Le transfert du zinc du sédiment vers le sol au cours du temps a été suivi par analyse des eaux, du sédiment et du sol. Les formes chimiques du zinc dans les phases solides ont été déterminées en combinant des techniques de micro-analyse (MEB-EDS, μ-PIXE, μ-RBS, μ-SXRF) et la spectroscopie EXAFS, après fractionnement physique et chimique des échantillons. Les spectres EXAFS ont été exploités par analyse en composantes principales.

Les principaux résultats de ce travail sont les suivants:

• Dans le sédiment initial, le zinc est majoritairement présent sous forme de sphalérite (ZnS) et associé aux oxyhydroxydes de fer mal cristallisés. Trois espèces minoritaires, la willémite (Zn_2SiO_4), la zincite (ZnO) et un phyllosilicate zincifère ont été également identifiées. La présence de willémite, de zincite, et d'au moins une partie de la sphalérite, est attribuée aux activités anthropiques de grillage du minerai de zinc. La fixation d'une partie du zinc par les oxyhydroxydes de fer et les phyllosilicates résulte de l'altération des minéraux primaires.

• L'oxydation des sulfures est le processus majeur contribuant à la mise en solution du zinc au cours du temps. La réduction des oxyhydroxydes de fer survenant lors des périodes d'hydromorphie concourt, dans une moindre mesure, à la mise en solution du zinc associé.

• Au cours du temps, la proportion de ZnS diminue dans le sédiment au profit des formes secondaires. Un enrichissement en zinc a été mesuré après 16 mois de dépôt dans les premiers centimètres du sol sous-jacent. La majorité du zinc est alors sous forme de ZnS du fait d'une importante migration particulaire *per descensum*. Une autre partie du métal présent dans le sol est associée aux phyllosilicates et oxyhydroxydes de fer. Les conditions physico-chimiques du milieu (pH, Eh, concentrations en zinc, silice et fer dissous) sont favorables à la précipitation du zinc et de la silice libre sous forme de phyllosilicate zincifère, et à celle du fer dissous sous forme d'oxyhydroxydes de fer amorphes susceptibles de fixer le zinc.

• Les bilans géochimiques montrent que la quantité de zinc exportée en solution, pendant la période de suivi du dépôt (16 mois), est faible en regard du stock contenu dans le sédiment, mais que cette quantité augmente de façon significative au cours du temps. Cependant, la majorité du zinc exporté en solution est vraisemblablement refixée par les phases d'altération.

• Les phases d'altération comme les oxyhydroxydes de fer et les phyllosilicates pourraient être exploitées à des fins de rémédiation.

ABSTRACT

KEYWORDS: speciation, zinc, dredged sediment, soil, pollution, EXAFS, μ-PIXE, μ-RBS, μ-SXRF, MEB-EDS

Sediments accumulated in ship canals are periodically dredged for maintenance, and are generally deposited on soils along banks. When sediments contain heavy metals, this practice is hazardous because toxic elements can migrate in the environment. The aim of this work was to identify the speciation of zinc in a dredged sediment and in the underlying soil after Zn migration, and to assess the chemical risk associated with this practice. The speciation of zinc was determined by combining EXAFS spectroscopy, principal component analysis, physical and chemical fractionation, and chemical analyses at the micron scale (SEM-EDS, μ-PIXE, μ-RBS, and μ-SXRF). The transfer of zinc to the soil was studied by chemical analyses of waters, sediment and soil collected in the experimental site. Results can be summarized as follows.

• In the deposited sediment, zinc is mainly present as sphalerite (ZnS) and is associated with Fe oxyhydroxides. Three minor species, namely willemite (Zn_2SiO_4), zincite (ZnO) and Zn-phyllosilicate were also identified. Willemite, zincite, and at least part of sphalerite, arise from nearby smelting activities. The association of zinc with secondary minerals, namely oxyhydroxides and phyllosilicates, results from the uptake of dissolved zinc following the weathering of primary minerals.

• Oxidation of sulfides is the major process leading to zinc release. Zinc is also released by the reduction of Fe-oxyhydroxides during flooding events.

• With time, the amount of ZnS in the sediment decreases whereas the amount of (Zn,Fe)-oxyhydroxides increases. An increase of zinc was measured in the first centimeters of the soil after 16 months of sediment deposition. In the soil zinc is primarily present as ZnS owing to a transfer of particles from the sediment. Zinc is also associated with phyllosilicates and Fe-oxyhydroxides. Chemical parameters of the sediment and soil solutions, *i.e.* pH, Eh, concentrations of dissolved Zn, Si and Fe, are consistent with the precipitation of Zn-phyllosilicate and Fe-oxyhydroxide.

• Geochemical calculations showed that the exported amount of zinc is weak compared to the total stock of zinc contained in the sediment, but that it increased with time. However, dissolved zinc was entirely uptaken by secondary minerals.

• Given the high affinity of Fe-oxyhydroxides and phyllosilicates for Zn, these secondary minerals could be used for long term remediation purposes.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

I. Chapitre I : Présentation bibliographique 5

I.1. Les sédiments dans le système aquatique : un système complexe 5
I.1.1. Définition et origine 5
I.1.2. La diagénèse 6
I.1.3. Caractéristiques des sédiments 10
I.1.3.1. Composition des sédiments 10
I.1.3.2. pH et potentiel d'oxydo-réduction des sédiments 12
I.1.3.3. Distribution granulométrique des sédiments 13

I.2. Zinc et environnement 14
I.2.1. Généralités 14
I.2.2. Toxicité du zinc 14
I.2.3. Origine du zinc dans l'environnement 15
I.2.3.1. Origine naturelle 15
I.2.3.2. Origine anthropique 15

I.3. Spéciation du zinc 18
I.3.1. Spéciation du zinc dans les eaux 18
I.3.2. Spéciation du zinc dans les sols et sédiments 19
I.3.2.1. Sites et mécanismes de fixation 19
I.3.2.2. Fixation du zinc par les constituants du sol et des sédiments 22
I.3.2.3. Effet des variations physico-chimiques sur la mobilité des métaux 44
I.3.2.4. Conclusion sur la spéciation du zinc dans les sols et les sédiments 51

I.4. Méthodes d'étude de la spéciation des métaux dans les sédiments et les sols 52
I.4.1. Les techniques de caractérisation chimique 52
I.4.2. Les techniques de caractérisation physique 55
I.4.2.1. Le fractionnement et la concentration des phases porteuses 56
I.4.2.2. Techniques d'analyses globales 58
I.4.2.3. Techniques d'analyses latéralement résolues 61

I.5. Conclusion bibliographique 72

II. Chapitre 2 : Matériels et méthodes 75

II.1. Présentation du travail 75

II.2. Site expérimental et suivi 76
II.2.1. Origine du sédiment 76
II.2.2. Préparation du site de dépôt et mise en place du dépôt 77
II.2.2.1. Description du sol recevant le dépôt 77
II.2.2.2. Préparation et instrumentation de la parcelle 78
II.2.2.3. Mise en place du dépôt de sédiment 81
II.2.3. Campagnes de prélèvement, analyses des eaux et suivi du site 81
II.2.3.1. Campagnes de prélèvement et analyses 81
II.2.3.2. Fréquence du suivi 82

II.3. Analyses des échantillons solides 83
II.3.1. Caractérisation générale 83
II.3.1.1. Caractérisation granulométrique 83
II.3.1.2. Mesures du pH et du potentiel d'oxydo-réduction 84
II.3.1.3. Mesure du carbone organique total 84
II.3.1.4. Mesure de la capacité d'échange cationique 84
II.3.1.5. Mesure de l'entraînement à l'eau 85
II.3.1.6. Dosage des éléments totaux 85
II.3.2. Fractionnement des échantillons 86
II.3.3. Préparations des échantillons solides pour analyses 88
II.3.3.1. Préparations pour analyses globales (poudre) 88

II.3.3.2. Préparations pour micro-analyses 89
II.3.3.3. Préparations spécifiques aux argiles 89
II.3.4. Techniques d'étude des échantillons solides 90
II.3.4.1. Analyse chimique quantitative 90
II.3.4.2. Observation à la loupe binoculaire 90
II.3.4.3. Diffraction des rayons X 90
II.3.4.4. Microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X (MEB-EDS) 91
II.3.4.5. Emission de rayons X induite par des particules chargées (μ-PIXE) et diffusion élastique de particules chargées (μ-RBS) à l'échelle du micron 92
II.3.4.6. Techniques sur rayonnement synchrotron 93

III. Chapitre 3 : Caractérisation et spéciation du zinc dans le sédiment au moment du dépôt 97

III.1. Caractérisation générale du sédiment brut 97

III.2. Fractionnements physiques du sédiment et caractérisation des phases porteuses du zinc par DRX et MEB-EDS 98
III.2.1. Analyse quantitative et étude par DRX et MEB-EDS du sédiment après fractionnement densimétrique 99
III.2.1.1. Analyse quantitative de la fraction dense 99
III.2.1.2. Analyse de la fraction dense par DRX 100
III.2.1.3. Etude de la fraction dense par MEB-EDS 101
III.2.2. Analyse quantitative et étude par DRX et MEB-EDS du sédiment après fractionnement magnétique 104
III.2.2.1. Analyse quantitative de la fraction magnétique 105
III.2.2.2. Analyse de la fraction magnétique par DRX 106
III.2.2.3. Etude de la fraction magnétique par MEB-EDS 106
III.2.3. Analyse quantitative et étude par DRX et MEB-EDS du sédiment après fractionnement granulométrique 108
III.2.3.1. Analyse quantitative des fractions granulométriques 108
III.2.3.2. Analyse quantitative des grains grossiers triés par couleur et par aspect 111
III.2.3.3. Analyse des fractions granulométriques par DRX 116
III.2.3.4. Etude des fractions granulométriques par MEB-EDS 118

III.3. Localisation 3D du zinc dans les grains grossiers par μ-PIXE et μ-RBS 132

III.4. Localisation et spéciation du zinc dans les grains grossiers et la fraction < 2 μm par μ-SXRF et μ-EXAFS 135
Article intitulé 'Characterisation of zinc in slags originated from a contaminated sediment by coupling μ-PIXE, μ-RBS, μ-EXAFS and powder EXAFS spectroscopy', accepté pour publication (Décembre 2000) dans la revue *'Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B'.* 138

III.5. Spéciation du zinc dans le sédiment par spectroscopie EXAFS sur poudre 145
III.5.1. Spéciation du zinc dans les fractions 500-2000 μm et < 2 μm par spectroscopie EXAFS et analyse en composantes principales 145
Article intitulé 'Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by μ-PIXE, μ-SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis' , soumis pour publication dans la revue *Geochimica and Cosmochimica Acta*, Avril 2001. 149
III.5.2. Spéciation du zinc dans la fraction 2-20 μm par spectroscopie EXAFS 191
III.5.3. Environnement atomique moyen du zinc obtenu par simulation numérique des spectres EXAFS 192

III.6. Conclusion 199

IV. Chapitre 4 : Transfert du zinc et évolution de sa spéciation au cours du temps 201

IV.1. Etude de la migration du zinc en phase aqueuse 201
IV.1.1. Etude de la migration du zinc dans l'eau interstitielle du sol 202
IV.1.2. Etude de la migration du zinc dans l'eau de lixiviation (bassin A) 205
IV.1.3. Etude de la migration du zinc dans la nappe 210
IV.1.4. Discussion sur la migration du zinc en solution 211
IV.1.4.1. Observations au cours du temps 211
IV.1.4.2. Constatations globales sur l'ensemble du suivi et bilan des espèces exportées 214

IV.2. Etude de la migration du zinc en phase solide 216
IV.2.1. Observations visuelles 216
IV.2.2. Evolution de la distribution du zinc dans les fractions granulométriques du sédiment et du sol au cours du temps 217

IV.3. Etude des lames minces de sédiment et de sol imprégnées à l'échelle macroscopique et par MEB-EDS 223
IV.3.1. Observation des lames imprégnées à la loupe binoculaire 223
IV.3.2. Caractérisation des phases porteuses du zinc dans les lames imprégnées par MEB-EDS 225
IV.3.2.1. Lames de sédiment 225
IV.3.2.2. Lames de sol 228
IV.3.2.3. Discussion 230

IV.4. Spéciation du zinc dans le sol 232
IV.4.1. Spéciation du zinc dans la fraction < 50 µm du sol 232
IV.4.2. Spéciation du zinc dans la fraction fine du sol 234
IV.4.2.1. Analyse des fractions < 2 µm et < 0.2 µm du sol par DRX 235
IV.4.2.2. Spéciation du zinc dans la fraction < 0.2 µm par spectroscopie EXAFS 236
IV.4.3. Discussion 244

IV.5. Conclusion 247

CONCLUSION 249

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 255

ANNEXES 271

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Décomposition schématique du milieu naturel en différents sous systèmes (Salomon et Förstner, 1984). 5

Figure I-2 : Schéma des processus bio-géochimiques intervenant dans le système eau/sédiment (d'après Meyer et al., 1994) : 1) photosynthèse, 2) équilibres CO_2 dissous – carbonates, 3) précipitation de la calcite, 4) dégradation aérobie, 5) dénitrification, 6) réduction du manganèse, 7) ammonification, 8) réduction du fer, 9) réduction des sulfates, 10) précipitation et enfouissement de sulfures (ici sulfure de fer), 11) fermentation méthanique. C représente la concentration totale en gaz dissous. 9

Figure I-3 : Domaines d'intensité d'oxydoréduction représentatifs dans les eaux souterraines et le système sédiments-eau. D'après Drever (1988). 13

Figure I-4 : Teneurs en zinc des sédiments du lac de Zurich. D'après Beer et Sturm (1992). 16

Figure I-5 : Spéciation inorganique de Zn(II) dans le domaine de pH de 3 à 11 ($Zn(II)_T = 10^{-8}$ M, $C_t = 2.10^{-3}$ M). D'après Stumm et Morgan (1996). 18

Figure I-6 : Représentation des différents mécanismes de fixation des ions à l'interface solide/solution. 22

Figure I-7: Différences entre des minéraux 'idéaux' utilisés en laboratoire et présents dans le milieu naturel (exemple des smectites et kaolinites). D'après Sposito (1984). 23

Figure I-8: Représentation de la structure d'une argile TOT 24

Figure I-9 : Mécanismes d'adsorption de Zn sur l'hectorite. A : Zn en solution, B : adsorption de Zn sous forme de complexe de sphère externe sur les plan basaux de l'hectorite, C et D : adsorption de Zn sous forme de complexe de sphère interne sur les faces latérales de l'hectorite selon la force ionique. Cette dernière étape peut résulter soit de la diffusion du complexe de sphère externe des plans basaux vers les bordures, soit d'une adsorption directe de Zn en solution sur les sites latéraux. D'après Schlegel et al. (2001). 26

Figure I-10 : Structure du phyllosilicate de Zn formé en bordure de l'hectorite en présence de Si en solution. D'après Schlegel et al. (2001). 27

Figure I-11 : Structure de cinq oxyhydroxydes de fer : l'hématite, la goethite, l'akaganéite, la lépidrocrocite et la ferrihydrite (d'après Manceau et Drits, 1993 et Spadini et al., 1994). La colonne de droite présente la projection de l'empilement anionique. La ferrihydrite comprend des micro-domaines de α-FeOOH (ellipses). 30

Figure I-12 : Structure de la lithiophorite, de l'asbolane-(Ni, Co) et de la chalcophanite. D'après Manceau et al., 1989 et Manceau et al., 1987). 33

Figure I-13 : Représentation structurale des deux principales formes de birnessite. D'après Silvester et al. (1997). 34

Figure I-14 : Représentation polyédrale des principaux tectomanganates. D'après Manceau et Combes (1988) et Manceau et Charlet (1992). 35

Figure I-15 : Structure de la chalcophanite et de la birnessite zincifère. D'après Wadsley (1955), Post et Appleman (1988) et Silvester et al. (1997). 36
Figure I-16 : Structure de la pyrite (Brostigen et Kjekshus, 1969), de la sphalérite (Yeh et al., 1992) et de la wurtzite (Kisi et Elcombe, 1989). Les distances sont en Angströms. 41
Figure I-17: Différents signaux émis au point d'impact des électrons avec une cible. 62
Figure I-18 : Principales interactions entre un faisceau de particules chargées et la matière. 65
Figure I-19 : Parcours comparés des électrons, des protons et des hélions 4 dans le silicium. 66
Figure I-20 : Représentation schématique de la collision entre un ion He^+ et un atome de masse m_2. 68
Figure II-1 : Localisation de la parcelle expérimentale et du lieu de curage des sédiments. 77
Figure II-2 : Mise en place de la parcelle expérimentale : creusement des bassins puis installation de la membrane imperméable et de la couche drainante. 79
Figure II-3 : Instrumentation de la parcelle expérimentale. 80
Figure II-4 : Mise en place du dépôt de sédiment. 81
Figure II-5 : Protocole de fractionnement du sédiment. 88
Figure III-1 : Diffractogramme X de la fraction dense (> 2.9 g/cm^3) du sédiment brut. 100
Figure III-2: Cartes de répartition des éléments (S, Zn, Fe, Pb et Si) au sein de la fraction dense (>2.9 g/cm^3) du sédiment obtenues par MEB (SE : électrons rétrodiffusés). 102
Figure III-3 : Spectre de fluorescence X enregistré sur une particule (Zn, S) de la fraction dense du sédiment. 102
Figure III-4 : Spectre de fluorescence X enregistré sur une particule (Fe, Zn) de la fraction dense du sédiment. 103
Figure III-5: Spectre de fluorescence X enregistré sur une particule (Zn, O) de la fraction dense du sédiment. 103
Figure III-6 : Spectre de fluorescence X (pyrite) d'une particule de la fraction dense du sédiment 103
Figure III-7 : Images de particules sphériques riches en sulfures de Fe identifiées dans la fraction dense du sédiment obtenues par MEB en électrons rétrodiffusés 104
Figure III-8 : Diffractogramme X de la fraction magnétique du sédiment. 106
Figure III-9: Image d'un grain silicaté recouvert partiellement par des oxyhydroxydes de fer (fraction magnétique du sédiment) obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés 107
Figure III-10: Spectre de fluorescence X d'un dépôt (Fe, Zn) identifié sur une particule de la fraction magnétique du sédiment. 107
Figure III-11 : Spectre de fluorescence X d'un dépôt (Si, Ca, Fe, Zn) identifié sur une particule de la fraction magnétique du sédiment. 107
Figure III-12 : Concentrations des éléments (en ppm) dans les fractions granulométriques du sédiment. 109
Figure III-13 : Répartition massique des fractions granulométriques du sédiment. 109
Figure III-14 : Répartition des éléments (en %) dans fractions granulométriques du sédiment. 111
Figure III-15 : Fraction grossière (500-2000 µm) du sédiment observée à la loupe binoculaire. 112
Figure III-16 : Différentes classes de grains isolées dans la fraction 500-2000 µm du sédiment et observées à la loupe binoculaire (grains broyés, grains entiers, grains inclus dans des lames mince). 113

Figure III-17 : Concentration des éléments (en ppm) dans les différents grains de la fraction 500-2000 µm du sédiment. 114
Figure III-18 : Répartition massique (%) des différents grains de la fraction 500-2000 µm du sédiment. 115
Figure III-19 : Répartition des éléments (en %) dans les différentes classes de grains de la fraction 500-2000 µm du sédiment. 116
Figure III-20 : Diffractogramme X des scories noires bulleuses indiquant la présence de matériel amorphe. 118
Figure III-21 : Images de scories noires bulleuses (grains isolés sur support carbone) obtenues par MEB en électrons secondaires (A) et en électrons rétrodiffusés (B). 119
Figure III-22 : Image d'une scorie noire bulleuse (grain isolé sur support carbone) obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés. 119
Figure III-23 : Cartes de répartition des éléments (Zn, S, Fe) d'une scorie sphérique (grain isolé sur support carbone) obtenues par MEB. 120
Figure III-24 : Cartes de répartition des éléments (Zn, S, Fe) d'une scorie noire bulleuse (grain isolé sur support carbone) et spectres de fluorescence X obtenus par MEB-EDS. 121
Figure III-25 : Image de la surface d'une scorie noire non bulleuse (grain isolé sur support carbone) obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés et spectre de fluorescence X du dépôt. 122
Figure III-26: Cartes de répartition des éléments (Zn, S, Fe, Si) et spectres de fluorescence X d'un grain vitreux coloré (grain isolé sur support carbone) obtenus par MEB-EDS. 123
Figure III-27: Image de la surface d'un grain vitreux coloré obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés et spectres de fluorescence X. 124
Figure III-28 : Image de la surface d'un grain rouge (grain isolé sur support carbone) obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés et spectre de fluorescence X. 125
Figure III-29 : Images de la fraction < 2 µm (déposée sur support carbone) obtenues par MEB en électrons secondaires (A) et en électrons rétrodiffusés (B, C, D). 126
Figure III-30 : Cartes de répartition des éléments et spectres de fluorescence X de la fraction < 2 µm (déposée sur support carbone) obtenues par MEB-EDS. 127
Figure III-31 : Cartes de répartition des éléments et spectres de fluorescence X de la fraction < 2 µm (déposée sur support carbone) obtenues par MEB-EDS. 128
Figure III-32 : Image de la fraction 2-20 µm (déposée sur support carbone) obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés et spectres de fluorescence X. 129
Figure III-33 : Spectres de fluorescence X obtenus sur des particules de la fraction 2-20 µm (déposée sur support carbone) par sonde EDS. 130
Figure III-34: Cartes de répartition élémentaire (Zn, S, Fe) d 'une scorie noire bulleuse obtenues par µ-PIXE. Concentrations mesurées en A: [Zn]=105000 ppm, [S]=86000 ppm, [Fe]=47000 ppm, et B: [Zn]=11500 ppm, [S]= non détecté [Fe]=29300 ppm, et C: [Zn]=44000 ppm, [S]=5600 ppm, [Fe]=21400 ppm. 133
Figure III-35 : Spectres µ-PIXE (A) et µ-RBS (B) obtenus sur un grain des scories noires bulleuses ($^4He^+$, 3.05 MeV). 133
Figure III-36 : Spectres µ-RBS et µ-PIXE obtenus sur un grain vitreux coloré ($^4He^+$, 3.05 MeV) 134

Figure III-37 : Cartes de répartition de Zn, S et Fe obtenues sur une scorie noire non bulleuse (incluse dans une lame mince) par micro-fluorescence X sur rayonnement synchrotron et spectre µ-EXAFS enregistré dans une zone riche en Zn et S. 135
Figure III-38: Cartes de répartition élémentaire (Zn, S, Fe) de la fraction < 2 µm du sédiment obtenues par µ-SXRF et corrélations élémentaires correspondantes. 136
Figure III-39 : Comparaison avec des spectres de référence et simulations des spectres µ-EXAFS enregistrés dans la matrice (A) et dans des zones enrichies en (Zn, S) (B, C) de la fraction < 2 µm du sédiment. 137
Figure III-40: Reconstruction par analyse en composantes principales de plusieurs composés modèles : willémite (Zn_2SiO_4), sphalérite (ZnS), Zn adsorbé sur la ferrihydrite ($5Fe_2O_3.9H_2O$) (ZnFh), kérolite-Zn $Si_4(Zn_{0.75}Mg_{2.25})O_{10}(OH)_2.nH_2O$) (ZnKer), goethite-Zn ($\alpha$(Fe,Zn)OOH) (ZnGoet), franklinite ($ZnFe_2O_4$) et zincite (ZnO). 146
Figure III-41 : Simulation des spectres EXAFS des scories noires non bulleuses (A), des scories noires bulleuses (B) et des grains vitreux colorés (C). La précision sur la proportion des espèces est estimée à 10%. 147
Figure III-42 : Simulation des spectres EXAFS de la fraction < 2 µm (A), de la fraction < 2 µm traitée CBD (B) et de la fraction < 2 µm traitée H_2O_2+CBD (C). 148
Figure III-43: Simulation du spectre EXAFS de la fraction 2-20 µm du sédiment 191
Figure III-44 : Structure de la sphalérite (Yeh et al., 1992), de la willémite (Klaska et al., 1978) et de la zincite (Aminoff, 1921). Les distances sont indiquées en Angströms. 193
Figure III-45 : Partie imaginaire du premier pic de la FDR (module de la transformée de Fourier) des échantillons de sédiment de structure proche de ZnS (A), ZnO (B), et d'un mélange des deux (C). 196
Figure III-46 : Exemples de simulation (en pointillé) de la contribution EXAFS de la première sphère de coordination du zinc pour les échantillons de sédiment brut (A), la fraction H_2O_2+CBD< 2 µm (B) et la fraction 500-2000µm broyée à sec (DGC) (C). Ces fonctions ont été calculées entre k=3.5 et 12.3 $Å^{-1}$. 198
Figure IV-1 : Instrumentation de la parcelle expérimentale. 201
Figure IV-2: Concentrations en Zn (mg/l), Fe (mg/l) et Mn (mg/l) mesurées dans l'eau prélevée dans les bougies poreuses (exemple : bougie du groupe a installée à 1 m de profondeur). 203
Figure IV-3 : pH, Eh et conductivité mesurés dans l'eau de lixiviation du sédiment (bassin A) et pluviosité au cours du temps. 206
Figure IV-4: Concentrations en Zn, Pb, Cd et Cu mesurées dans l'eau de lixiviation du bassin A au cours du temps. 207
Figure IV-5 : Concentrations en Zn, Mn, Fe et SO_4^{2-} mesurées dans l'eau de lixiviation du bassin A au cours du temps. 208
Figure IV-6 : Concentrations en calcium et sulfates mesurées dans l'eau de lixiviation du bassin A au cours du temps. 209
Figure IV-7 : Concentrations en sulfate et calcium (en mg/l) mesurées dans l'eau de la nappe (piézomètre aval). 210

Figure IV-8 : Diagramme pH-pε, domaines de stabilité des phases représentatives dans le système eau-sédiment (d'après Drever, 1988), et caractéristiques physico-chimiques mesurées dans l'eau de lixiviation du sédiment au cours du temps. 211
Figure IV-9 : Partie supérieure du sédiment de la carotte prélevée en décembre 1998 montrant des traces rougeâtres d'altération. 217
Figure IV-10 : Concentration en Zn (ppm) dans les fractions granulométriques du sédiment au cours du temps. 218
Figure IV-11 : Pourcentage massique des fractions granulométriques du sédiment au cours du temps. 219
Figure IV-12 : Distribution de Zn (en %) dans les fractions granulométriques du sédiment au cours du temps. 219
Figure IV-13 : Concentration en Zn (ppm) dans les fractions granulométriques du sol au cours du temps. 221
Figure IV-14: Pourcentage massique des fractions granulométriques du sol au cours du temps. 221
Figure IV-15 : Distribution de Zn (en %) dans les fractions granulométriques du sol au cours du temps. 222
Figure IV-16 : Observation à la loupe binoculaire des lames minces de sédiment de surface et de profondeur après 27 mois de dépôt. 224
Figure IV-17 : Observation à la loupe binoculaire des lames minces de sol de surface (0-10 cm) et de profondeur (10-20 cm) après 27 mois de dépôt. 225
Figure IV-18 : Image obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés, cartes de répartition des éléments (Si, S, Ca, Fe et Zn), et spectres de fluorescence X obtenus sur la lame mince de sédiment de surface après 27 mois de mise en dépôt . 226
Figure IV-19 : Image obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés, cartes de répartition des éléments (Al, Si, K, Ca, S, Fe et Zn), et spectres de fluorescence X obtenus sur la lame mince de sédiment de surface après 27 mois de mise en dépôt. 227
Figure IV-20 : Image obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés du bord d'une scorie présente à la base du sédiment et spectres de fluorescence X correspondants (lame mince de sédiment profond après 27 mois de mise en dépôt). 228
Figure IV-21 : Image obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés, cartes de répartition des éléments (Si, Fe et Zn) et spectre de fluorescence X correspondant obtenus sur la lame mince de sol de surface après 27 mois de mise en dépôt . 229
Figure IV-22 : Image obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés d'une scorie présente dans le sol de surface (lame mince de sédiment profond après 27 mois de mise en dépôt) et spectre de fluorescence X correspondants. 229
Figure IV-23 : Image obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés, cartes de répartition des éléments (Ca, S et Fe), et spectre de fluorescence X d'un granule de pyrite dans le sol à 10-20 cm de profondeur et après 27 mois de mise en dépôt. 230
Figure IV-24 : Diagramme pe-pH du système Fe-S-K-O-H à 25°C d'après Bigham et al. (1996). Jt : jarosite ($KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$), Sh : schwertmannite ($Fe_8O_8(OH)_6SO_4$), Fh : ferrihydrite ($Fe_5HO_8.4H_2O$), Gt : goethite (α-FeOOH), Py : pyrite (FeS_2). Les croix représentent les valeurs

extrêmes de pH et Eh mesurées dans le sédiment au moment du dépôt et dans l'eau de lixiviation. 231
Figure IV-25: Comparaison du spectre EXAFS de la fraction < 50 µm du sol de surface après 16 mois de dépôt avec ZnS et simulation par un mélange de ZnS et ferrihydrite-Zn. 233
Figure IV-26 : Diffractogrammes des fractions < 0.2 µm, naturelles et glycolées, du sol de surface contaminé, du sol de surface après 3 mois de dépôt (non contaminé), et du sédiment initial. A : albite, C : calcite, Chl : chlorite, I :illite, K :kaolinite, M : microcline, Q : quartz, S: smectites. Les diffractogrammes du sol de surface contaminé et du sédiment ont été enregistrés avec un pas d'analyse de 0.04° et un temps de comptage de 6s/pas, celui du sol initial avec un pas d'analyse de 0.02° et un temps de comptage de 3s/pas. 236
Figure IV-27 : Figure de pôle (001) et densité de distribution d'orientation correspondante des feuillets d'argile dans le film auto-supporté de la fraction < 0.2 µm du sol contaminé, déterminées par goniométrie de texture. 237
Figure IV-28: Dépendance angulaire des spectres EXAFS enregistrés au seuil K du zinc sur la fraction < 0.2 µm du sol de surface pollué (A) et sur l'hectorite (B) pour α = 10 et 55°. 238
Figure IV-29: Spectres EXAFS de la fraction < 0.2 µm du sol pollué (α=55°) comparés aux spectres EXAFS du zinc adsorbé sur l'hectorite, du citrate de zinc, et du zinc substitué dans la kérolite. 239
Figure IV-30 : Fonction de distribution radiale de la fraction <0.2 µm du sol pollué comparée à celles de la kérolite-Zn (ZnKer), du citrate-Zn (ZnCit) et de l'hectorite-Zn (ZnHec). 240
Figure IV-31 : Simulation du spectre EXAFS de la fraction < 0.2 µm du sol de surface après 16 mois de dépôt par un mélange de kérolite-Zn + citrate-Zn, et kérolite-Zn + ferrihydrite-Zn. 241
Figure IV-32 : Dépendance angulaire des spectres EXAFS enregistrés au seuil K du zinc sur la fraction < 0.2 µm du sol initial pour α= 10, 35 et 80°. 243
Figure IV-33 : Comparaison du spectre EXAFS de la fraction < 0.2 µm du sol de surface initial avec celui de la kérolite-Zn et simulation par un mélange de phyllosilicates. 243
Figure IV-34 : Solubilité de $Fe(OH)_{3s}$ amorphe en fonction du pH (d'après Sigg et al., 2000). Le domaine hachuré indique le domaine d'existence des phases solides. Le rectangle gris indique le domaine de pH et de concentration en Fe des solutions du sol mesuré dans l'eau interstitielle du sol. 245
Figure IV-35 : Diagramme de solubilité de la kérolite zincifère en fonction du pH et de la concentration de la silice et du zinc en solution (d'après Manceau et al. (2000). Les courbes en pointillés indiquent l'incertitude sur la concentration de saturation du zinc. Le carré gris indique le domaine de pH et de concentration en Zn mesurée dans l'eau intertitielle du sol. 246

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Classification rédox des compartiments sédimentaires en fonction de la teneur en oxygène dissous (O_2) et soufre total (H_2S) et phases solides caractéristiques de ces milieux. D'après Berner (1981) et Langmuir (1997). 10

Tableau I-2 : Teneurs en Zn (ppm) de différentes roches et sols (1) d'après Alloway (1995) (2) moyenne sur 86 sols agricoles français d'après Baize (1994). 15

Tableau I-3 : Concentrations en Zn (ppm) mesurées dans les sédiments de trois canaux de la région Nord-Pas de Calais. Les valeurs sont des moyennes des concentrations mesurées en des points précis entre 1991 et 1995 (Bécart et al., 1997). 18

Tableau I-4 : Quelques propriétés générales des principaux oxydes et hydroxydes de fer. D'après Cornell et Schwertmann (1996). 28

Tableau I-5 : Solubilité de quelques sulfures (25°C, I=0). D'après Stumm et Morgan (1996) 40

Tableau I-6: Principales réactions d'oxydation entraînant une baisse de pH dans les systèmes aquatiques (Calmano et al., 1993). 45

Tableau II-1 : Composition élémentaire en ppm des différents horizons du sol. 78

Tableau III-1 : Caractéristiques générales du sédiment brut. 97

Tableau III-2 : Concentrations des éléments dans le sédiment, teneurs métalliques tolérées dans une boue d'épandage, et concentrations des éléments du sédiment entraînés à l'eau. 97

Tableau III-3 : Composition élémentaire (en % massique) de la fraction > 2,9 g/cm^3 du sédiment et facteur d'enrichissement (FE) par rapport au sédiment brut. 100

Tableau III-4 : Composition élémentaire (en ppm) de la fraction magnétique du sédiment et facteur d'enrichissement (FE) par rapport au sédiment brut. 105

Tableau III-5 : Facteurs d'enrichissement (FE) des éléments contenus dans les fractions granulométriques du sédiment par rapport au sédiment brut. 110

Tableau III-6 : Facteur d'enrichissement (FE) des éléments contenus dans les grains grossiers par rapport à la fraction 500-2000 µm du sédiment. 115

Tableau III-7: Composés identifiés par DRX dans les fractions granulométriques du sédiment 117

Tableau III-8 : Composés identifiés par DRX dans les différentes classes de grains de la fraction 500-2000 µm du sédiment. 117

Tableau III-9 : Synthèse des résultats obtenus par MEB-EDS sur les fractions granulométriques et les grains grossiers du sédiment. 131

Tableau III-10: Paramètres structuraux de la première sphère de coordination du zinc déterminés pour les références et pour les échantillons de sédiment (simulation à une ou deux couches atomiques). 197

Tableau III-11 : Comparaison entre les proportions Zn-S obtenues par simulation numérique et par combinaisons linéaires. 199

Tableau IV-1 : Bilan des espèces exportées du sédiment, à l'échelle du bassin A, sur les deux ans qui ont suivi la mise en dépôt. 215

Tableau IV-2 : Concentrations des éléments (en ppm) dans la fraction < 2 µm du sol initial, et dans les fractions < 2 µm et < 0.2 µm du sol de surface, prélevé 16 mois après la mise en dépôt du sédiment (octobre 1998). 234

Tableau IV-3 : Paramètres structuraux déterminés pour la première sphère de coordination du zinc dans les références et dans la fraction < 0.2 µm du sol pollué. 242

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Du fait de l'érosion des bassins versants, du drainage des terres agricoles et des rejets urbains et industriels, les cours d'eau subissent un envasement continu. Afin d'assurer l'entretien de ces cours d'eau, et des voies navigables en particulier, des opérations de curage sont nécessaires et les sédiments dragués peuvent représenter des volumes très importants. Ainsi, la région Nord-Pas de Calais génère chaque année 700 000 à 1200 000 m^3 de sédiments de curage (Bogusz, 1997). Les principaux traitements qui peuvent être envisagés sont l'incinération, la mise en décharge précédée éventuellement d'un pré-traitement, et la mise en dépôt (régalage le long des berges, stockage sur site de dépôt). Etant donné le coût associé aux deux premières solutions, la mise en dépôt est la pratique la plus courante. Cependant, en milieu urbain, agricole ou industrialisé, les cours d'eau sont souvent le lieu de rejets de polluants non biodégradables tels que les métaux lourds qui s'accumulent dans les sédiments, et leur mise en dépôt peut alors s'accompagner d'une dispersion des polluants dans l'environnement. Ainsi, dans la région Nord-Pas de Calais, des analyses de sol ayant reçu des apports de sédiment ont révélé des teneurs en métaux jusqu'à 650 fois supérieures au fond géochimique, entraînant des phénomènes de phytotoxicité et zootoxicité (Six et al., 1990). Face à cette situation, il apparaît important de répondre aux questions suivantes : quel est l'impact d'un dépôt de sédiment sur le sol sous-jacent? Quel est le risque que cette pollution métallique se propage dans les eaux de surface et souterraines avec à terme des répercussions sur la flore, la faune et l'Homme? Comment caractériser cet impact?

L'étude présentée dans ce manuscrit s'inscrit dans un projet de recherche visant à étudier l'impact d'un dépôt de sédiment pollué par des métaux sur un sol agricole non contaminé. Ce projet a été initié en janvier 1997 et différentes approches (physico-chimique, microbiologique et organique via l'étude des végétaux) ont été mises en œuvre afin de cerner les différents facteurs susceptibles d'influencer la mobilité des métaux lourds consécutivement à la mise en dépôt du sédiment. Le projet est basé sur le suivi d'un site expérimental de dépôt de 100 m^2 mis en place dans le département du Nord et instrumenté en juillet 1997. Dans ce travail nous nous sommes intéressés au zinc, élément métallique produit en fort tonnage par l'industrie des métaux non-ferreux de la région Nord-Pas de Calais, ce qui en fait un polluant largement répandu dans les eaux, les sédiments et les sols de la région. Cette étude a essentiellement porté sur la spéciation du zinc présent dans le sédiment de curage mis en dépôt et sur son transfert vers l'environnement au cours du temps. Les objectifs de ce travail synthétisés dans la Figure 1 sont :

- (i) d'identifier la spéciation du zinc et de quantifier les formes physico-chimiques initialement présentes dans le sédiment mis en dépôt en vue de formuler des hypothèses quant à sa mobilité et à sa possible évolution dans un environnement oxique,
- (ii) de déterminer, au moyen du suivi du site expérimental, si le zinc migre en solution, en quelle proportion, et s'il est refixé dans la fraction solide du sol sous-jacent,
- (iii) d'identifier le cas échéant les mécanismes de refixation du zinc.

A partir de ces résultats, il devrait être possible d'estimer les risques de transfert de la pollution et d'en tirer des conclusions pour minimiser le danger associé à la mise en dépôt.

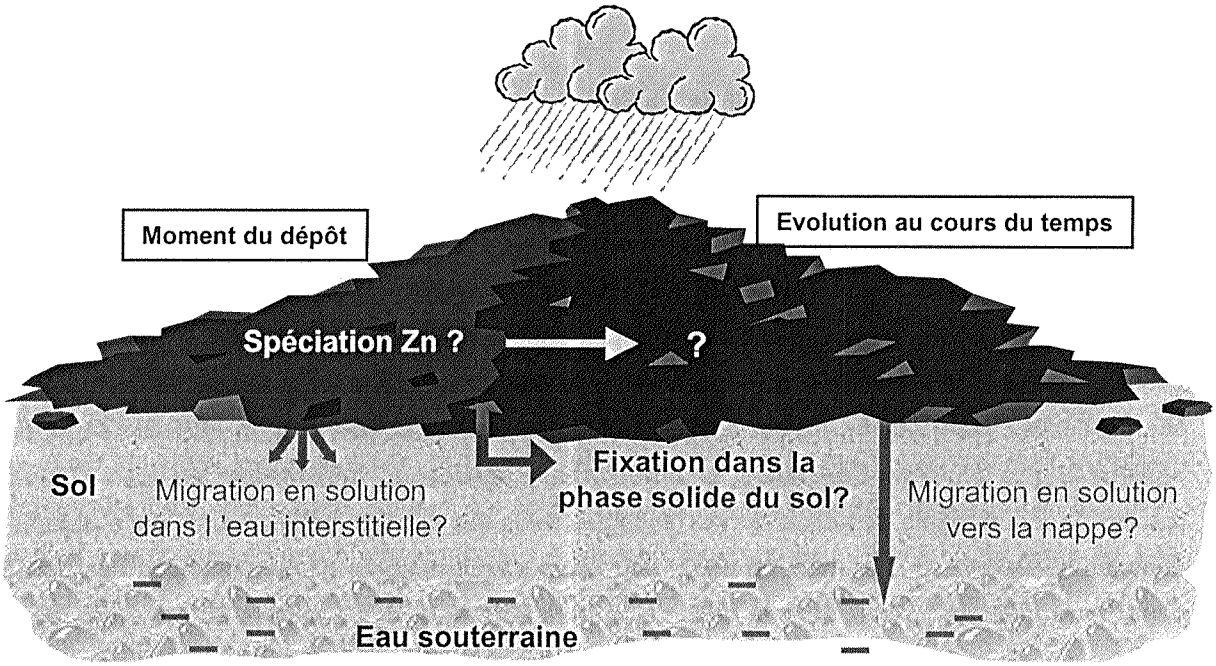


Figure 1 : Schéma synthétique des objectifs de l'étude.

Pour satisfaire ces objectifs, nous avons adopté une approche multi-échelles et multi-techniques pour tenir compte de l'hétérogénéité chimique, texturale et structurale, du sédiment et du sol. A l'échelle macroscopique, le travail a consisté à suivre l'évolution au cours du temps de la répartition du zinc dans les compartiments aqueux et solides du sédiment et du sol. Pour cela, des analyses chimiques globales ont été effectuées au laboratoire. A l'échelle microscopique, nous nous sommes intéressés à la localisation et aux associations géochimiques du zinc présent dans les échantillons de sédiment et de sol. Pour cela, des techniques comme la microscopie électronique à balayage couplée à la micro-analyse X (MEB-EDS), l'analyse par émission de rayons X induite par des particules chargées (μ-PIXE), l'analyse par diffusion élastique de particules chargées (μ-RBS) et la micro-fluorescence X sur rayonnement synchrotron (μ-SXRF) ont été mises en œuvre. Enfin, la spéciation du zinc a été déterminée à l'échelle atomique par spectroscopie d'absorption X (EXAFS). La spectroscopie EXAFS est appliquée depuis seulement quelques années à l'étude des sols contaminés (Manceau et al., 1996; O'Day et al., 1998; Morin et al., 1999; Manceau et al., 2000a). Si ces premières études ont clairement démontré la capacité de cette technique à identifier les formes majoritaires des métaux dans des matrices complexes, elles ont également montré qu'elle était peu sensible aux formes phyllosilicatées ainsi qu'aux formes minoritaires. Dans ce travail, la première limite a été contournée par l'utilisation de l'EXAFS polarisé qui permet d'accroître la sensibilité de la méthode aux espèces porteuses de structure bidimensionnelle. Le second handicap a été surmonté en appliquant la spectroscopie EXAFS sur des fractions obtenues par des traitements physiques et chimiques. Le nombre et la nature des espèces zincifères présentes ont alors été déterminés par une analyse en composantes principales des spectres EXAFS. Le pourcentage de chacune des espèces a

ensuite été obtenu par combinaisons linéaires des spectres des espèces chimiques précédemment identifiées.

L'intérêt principal de ce travail est que le problème de la pollution des sols par les métaux lourds a été abordé, d'une part, à l'échelle du terrain en caractérisant cette contamination à la fois dans les phases aqueuse et solide et, d'autre part, à l'échelle des constituants par des investigations poussées visant à identifier le nombre maximum de formes du métal. Il a également l'avantage d'avoir pu être réalisé dès la mise en place du sédiment pollué, ce qui nous a permis de suivre l'évolution des différentes formes du métal au cours du temps. Peu d'études ont été réalisées à ce jour sur le devenir des métaux dans les dépôts de sédiment de curage (Ekwelgen, 1994; Tack et al., 1996 ; Singh et al., 1998; Tack et al., 1999), et dans ces études seul l'aspect macroscopique du transfert des métaux était généralement abordé.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré pour l'essentiel à une étude bibliographique sur les sédiments de cours d'eau et le comportement du zinc dans le milieu anthropique et naturel. Les méthodes d'étude de la spéciation des métaux dans les constituants solides sont exposées dans la dernière partie de ce chapitre. Les méthodes expérimentales d'investigation, les échantillons étudiés et les protocoles mis en œuvre sont présentés dans le second chapitre. Le troisième chapitre porte sur la caractérisation et la spéciation du zinc dans le sédiment mis en dépôt, et le quatrième chapitre est dédié à l'étude du transfert du métal et à l'évolution de sa spéciation au cours du temps. Dans ce chapitre, la migration en phase aqueuse et la migration en phase solide sont abordées, et nous nous sommes efforcés de calculer un bilan de masse du transfert du zinc.

CHAPITRE I

PRESENTATION BIBLIOGRAPHIQUE

I. Chapitre I : Présentation bibliographique 5

I.1. Les sédiments dans le système aquatique : un système complexe 5

I.1.1. Définition et origine 5

I.1.2. La diagénèse 6

I.1.3. Caractéristiques des sédiments 10

I.1.3.1. Composition des sédiments 10

I.1.3.2. pH et potentiel d'oxydo-réduction des sédiments 12

I.1.3.3. Distribution granulométrique des sédiments 13

I.2. Zinc et environnement 14

I.2.1. Généralités 14

I.2.2. Toxicité du zinc 14

I.2.3. Origine du zinc dans l'environnement 15

I.2.3.1. Origine naturelle 15

I.2.3.2. Origine anthropique 15

I.2.3.2.1. Les sources agricoles 16

I.2.3.2.2. Les sources agricoles 17

I.2.3.2.3. Les sources domestiques et urbaines 17

I.3. Spéciation du zinc 18

I.3.1. Spéciation du zinc dans les eaux 18

I.3.2. Spéciation du zinc dans les sols et sédiments 19

I.3.2.1. Sites et mécanismes de fixation 19

I.3.2.1.1. Les sites de surfaces 19

I.3.2.1.2. Les mécanismes de fixation 19

I.3.2.2. Fixation du zinc par les constituants du sol et des sédiments 22

I.3.2.2.1. Les phyllosilicates 23

I.3.2.2.1.1. Structure des phyllosilicates 23

I.3.2.2.1.2. Nature des sites de surface 25

I.3.2.2.1.3. Fixation des métaux par les phyllosilicates et cas identifiés dans le milieu naturel 25

I.3.2.2.2. Les oxyhydroxydes de fer 27

I.3.2.2.2.1. Diversité, occurrence et formation 27

I.3.2.2.2.2. Structure des oxyhydroxydes de fer 29

I.3.2.2.2.3. Réactivité des oxyhydroxydes de fer 31

I.3.2.2.2.4. Fixation des métaux par les oxyhydroxydes de fer et cas identifiés dans le milieu naturel 31

I.3.2.2.3. Les oxydes de manganèse 32

I.3.2.2.3.1. Diversité, occurrence et formation 32

I.3.2.2.3.2. Structures des oxydes de manganèse 32

I.3.2.2.3.3. Réactivité des phyllomanganates 35

I.3.2.2.3.4. Fixation des métaux par les phyllomanganates et cas identifiés dans le milieu naturel 36

I.3.2.2.4. Les carbonates 37

I.3.2.2.4.1. Diversité, occurrence et formation 37

I.3.2.2.4.2. Structure et réactivité des carbonates 37

I.3.2.2.4.3. Fixations des métaux par les carbonates et cas identifiés dans le milieu naturel 37

I.3.2.2.5. Les phosphates 38

I.3.2.2.5.1. Diversité et occurence 38

I.3.2.2.5.2. Réactivité des phosphates, fixation des métaux et cas identifiés dans le milieu naturel 38

I.3.2.2.6. Les sulfures et les sulfates 39

I.3.2.2.6.1. Diversité, occurrence et formation 39

I.3.2.2.6.2. Structure des sulfures métalliques 40

I.3.2.2.6.3. Réactivité des sulfures 41

I.3.2.2.6.4. Cas identifiés dans les sols et les sédiments 42

I.3.2.2.7. La silice 43

I.3.2.2.8. La matière organique 43

I.3.2.3. Effet des variations physico-chimiques sur la mobilité des métaux 44

I.3.2.3.1. Influence du pH 44

I.3.2.3.2. Influence du potentiel d'oxydo-réduction 45

I.3.2.3.3. Influence de l'activité microbienne 47
I.3.2.3.4. Influence des complexants 47
I.3.2.3.5. Etudes de cas 48
I.3.2.4. Conclusion sur la spéciation du zinc dans les sols et les sédiments 51

I.4. Méthodes d'étude de la spéciation des métaux dans les sédiments et les sols 52
I.4.1. Les techniques de caractérisation chimique 52
I.4.2. Les techniques de caractérisation physique 55
I.4.2.1. Le fractionnement et la concentration des phases porteuses 56
I.4.2.1.1. Les techniques de séparation granulométrique 56
I.4.2.1.2. Les techniques de séparation densimétrique 56
I.4.2.1.3. Les techniques de séparation magnétique 57
I.4.2.1.4. Les techniques de séparation minéralogique 57
I.4.2.2. Techniques d'analyses globales 58
I.4.2.2.1. La diffraction des rayons X 58
I.4.2.2.2. La spectroscopie EXAFS 59
I.4.2.3. Techniques d'analyses latéralement résolues 61
I.4.2.3.1. La microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X (MEB-EDS) 62
I.4.2.3.2. L'analyse par microsondes nucléaires 65
I.4.2.3.2.1. L'émission de rayons X induite par des particules chargées, à l'échelle du micron (μ-PIXE) 67
I.4.2.3.2.2. La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford, à l'échelle du micron (μ-RBS) 68
I.4.2.3.3. La micro-analyse sur rayonnement synchrotron : micro-fluorescence X (μ-SXRF) et micro-spectroscopie d'absorption des rayons X (μ-EXAFS) 70
I.4.2.3.3.1. La micro-fluorescence X sur rayonnement synchrotron (μ-SXRF) 70
I.4.2.3.3.2. La micro-spectroscopie d'absorption des rayons X (μ-EXAFS) 71

I.5. Conclusion bibliographique 72

I. Chapitre I : Présentation bibliographique

I.1. Les sédiments dans le système aquatique : un système complexe

I.1.1. Définition et origine

Les sédiments en général sont définis comme un ensemble constitué par la réunion de particules plus ou moins grossières ou de matières précipitées ayant, séparément, subi un certain transport (Foucault et Raoult, 1988). Le terme de sédiment désigne généralement le dépôt récent, encore dans son milieu de formation et gorgé d'eau (Foucault et Raoult, 1988) alors que le terme de roche sédimentaire s'applique plutôt au dépôt induré, ayant subi une certaine compaction et perte d'eau d'imbibition originelle. Un sédiment aquatique peut être considéré comme une entité du milieu naturel, possédant ses propres caractéristiques, et en interaction, directe ou non, avec les autres compartiments (Figure I-1).

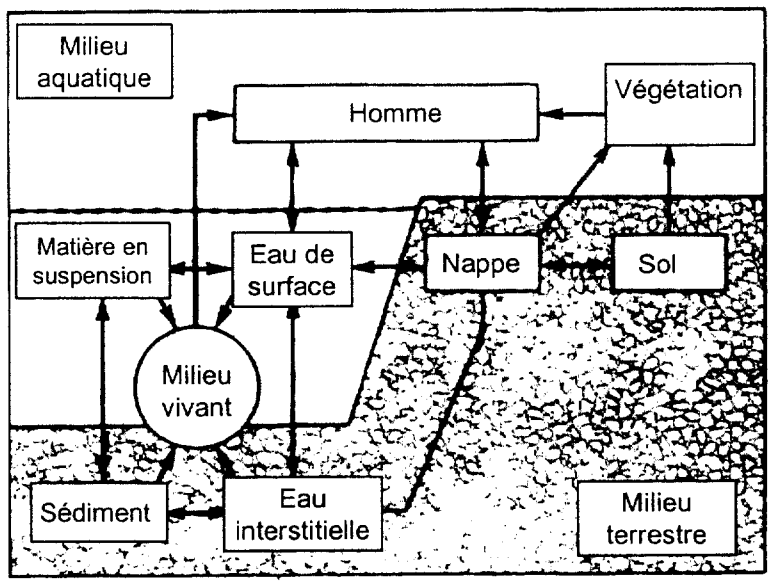


Figure I-1 : Décomposition schématique du milieu naturel en différents sous systèmes (Salomon et Förstner, 1984).

Les sédiments sont constitués (i) d'une phase minérale dont la granulométrie s'étale des grains très grossiers (2 mm) aux argiles et aux colloïdes (ii) d'une phase organique et (iii) d'une phase liquide (Marot, 1997). Ce matériel provient essentiellement de l'érosion des bassins versants mais est également constitué de matière organique provenant de la dégradation des végétaux et animaux, de déchets industriels, de divers composés organiques et inorganiques ainsi que des produits chimiques

rejetés dans les systèmes atmosphérique et aquatique. Le sédiment accumule donc à la fois des composés naturels et anthropiques et représente une mémoire de l'évolution de l'environnement.

Le terme de sédiment désigne généralement le sédiment déposé au fond du compartiment d'eau, et non les matières en suspension dans la colonne d'eau. Cependant, il est relativement difficile de dissocier les deux car les matières en suspension finissent par se déposer sur le fond par floculation et sédimentation , et les sédiments déposés peuvent être remis en suspension (orages, crues...). Ainsi, les flux particulaires sont quasi-permanents entre le sédiment de fond et les matières en suspension.

Les sédiments se forment suite à la précipitation, à l'agglomération ou à la sédimentation de particules véhiculées par l'eau. Dans le cas des cours d'eau, ces particules proviennent généralement de l'érosion mécanique des sols et des roches et leur nature dépend de la composition et de la granulométrie de la roche. La décantation des particules est fortement influencée par le régime hydrodynamique du milieu mais aussi par la composition chimique de l'eau de transport.

Dans le cas de canaux situés en zones urbaines ou fortement industrialisées, les rejets anthropiques peuvent constituer une part importante du dépôt de sédiment (Marot, 1997). Ces apports artificiels peuvent provenir entre autres :

- des rejets d'eaux usées (ménagères, stations d'épuration) ou d'eaux industrielles (carrières, gravières, rejet de lavage de mines, traitement de surface etc...),
- du déchargement accidentel de matériaux lors du transport fluvial de marchandise (déversement accidentel de minerais, sables, ciment etc. à partir de péniches),
- des dépôts de particules provenant de basses couches polluées de l'atmosphère, formées de carbone, de suies et d'autres scories de fusion, de goudrons ou de sels métalliques (Al-Shukry, 1993).

Les vitesses d'envasement peuvent être très rapides et la hauteur de vase accumulée sur trois ans et mesurée dans certains fossés du département du Nord de la France, atteint 1.20 m (Six et al., 1990).

I.1.2. La diagénèse

Au niveau macroscopique, l'interface colonne d'eau- sédiment peut être considérée comme une frontière séparant deux milieux radicalement différents : un milieu liquide oxique représenté par la colonne d'eau, et un milieu solide réducteur constitué par le sédiment. Néanmoins, le passage d'un compartiment à l'autre se fait progressivement. L'interface est composée d'une couche oxique d'épaisseur variable (millimétrique à centimétrique) qui, avec la profondeur, laisse progressivement place à un milieu anoxique. La zone oxique est caractérisée par une concentration en oxygène dissous supérieure ou égale à 1µM, la zone anoxique par une concentration inférieure à 1µM (Berner, 1981). Par ailleurs, la zone anoxique peut être scindée en trois zones différentes (Figure I-2) :

- la zone post-oxique pour laquelle la concentration totale en sulfures, représentée par la concentration en H_2S dissous, est supérieure à 1 µM,
- la zone sulfurique où la concentration totale en sulfures est supérieure à 1 µM,
- la zone méthanique, caractérisée par la présence de méthane dissous et l'absence de sulfures (concentration inférieure à 1 µM).

Les limites de ces compartiments sont généralement définies en fonction des modifications du potentiel d'oxydo-réduction (Sposito, 1989). Les propriétés physico-chimiques du milieu, et le potentiel d'oxydo-réduction en particulier, variant avec la profondeur, les sédiments déposés au fond des cours d'eau deviennent rapidement le siège de différents processus qui induisent des modifications du matériel.

L'ensemble des modifications physiques, chimiques et biochimiques qui conduisent à la formation de roches sédimentaires est appelée diagenèse (Berner, 1980). Plus particulièrement, le terme « diagenèse précoce » concerne l'ensemble de ces processus se déroulant immédiatement après le dépôt des particules au fond du cours d'eau, ceci sur une échelle de temps bien inférieure à celle qualifiée de géologique (Martin, 1996).

Les processus de la diagenèse précoce sont particulièrement importants en ce qui concerne la problématique du curage, car ils déterminent la composition des sédiments collectés lors d'un curage, ceci en fonction de l'âge du sédiment, des conditions physico-chimiques du milieu etc... D'autre part, ces processus de transformation sont susceptibles d'intervenir lorsque les conditions physico-chimiques du milieu sont brutalement perturbées. En conséquence, ces mécanismes conditionnent le comportement des sédiments lorsque ceux-ci sont remis en suspension lors d'une opération de curage ou plus particulièrement, lorsque les sédiments sont extraits de leur milieu et mis en dépôt. Le mécanisme principal qui conditionne la diagenèse est l'oxydation de la matière organique, ceci au travers de réactions qui sont pour la plupart catalysées par des microorganismes (Bourg et al., 1992; Martin, 1996). Ainsi, dans la zone oxique proche de l'interface eau/sédiment, l'oxygène est utilisé par les microorganismes comme accepteur terminal d'électron. Lorsqu'il vient à manquer, d'autres accepteurs tels que les nitrates, le fer(III) ou les sulfates interviennent (Wallmann et al., 1995). Ceci conduit à la disparition successive de toute une série d'accepteurs d'électrons en fonction de la profondeur. Plus précisément, cette disparition s'effectue selon un ordre dépendant des potentiels d'oxydo-réduction respectifs ou des énergies libres de chaque réaction, les réactions les moins énergétiquement favorables ayant lieu pour les profondeurs les plus élevées. Ceci conduit donc à l'établissement d'une distribution particulière du potentiel d'oxydo-réduction du milieu, qui décroît avec la profondeur depuis l'interface eau-sédiment.

La Figure I-2 permet de visualiser les séquences des réactions rédox majeures ayant lieu dans le système eau/sédiment en fonction de la profondeur. Parmi celles-ci, depuis la surface vers le sédiment profond, on peut considérer :

- la production de matière organique inhérente aux organismes aquatiques photosynthétiques (algues, phytoplancton, diatomées, etc..),
- l'oxydation aérobie de la matière organique qui a lieu dans la zone proche de l'interface eau/sediment. Cette réaction induit une consommation de l'oxygène et une production d'ammoniaque qui, si le milieu est bien oxygéné, est oxydée en nitrate (Kersten, 1988),
- la réduction des nitrates ayant diffusé en profondeur, sous forme d'azote gazeux ou de nitrites, sous l'action de bactéries dénitrifiantes,
- la réduction du manganèse III et IV, généralement présent sous forme d'oxyde, ce qui induit une mise en solution importante du manganèse (II) très soluble. La concentration en manganèse dans

les eaux interstitielles est généralement contrôlée par la solubilité du carbonate de manganèse $MnCO_3$,

- la réduction de l'azote gazeux en ammoniaque, par réactions d'ammonification,
- la réduction du fer(III), généralement présent au départ sous formes d'oxydes ou d'hydroxydes, en fer(II). De la même manière que pour le manganèse, cette réduction donne lieu à une solubilisation du fer(II) très soluble et donc à une dissolution des phases solides du fer(III). La solubilité du fer(II) est dans la plupart des cas, contrôlée à cette profondeur par la solubilité de minéraux tels que la sidérite ($FeCO_3$) ou la vivianite ($Fe_3(PO_4)_2\ 8H_2O$) (De-Rooij et Gerrits, 1995).
- la réduction des sulfates en sulfures. Cette étape est particulièrement importante car les sulfures peuvent réguler la concentration en métaux lourds en solution, suite à la formation de sulfures métalliques insolubles,
- la dégradation de composés organiques par fermentation méthanique.

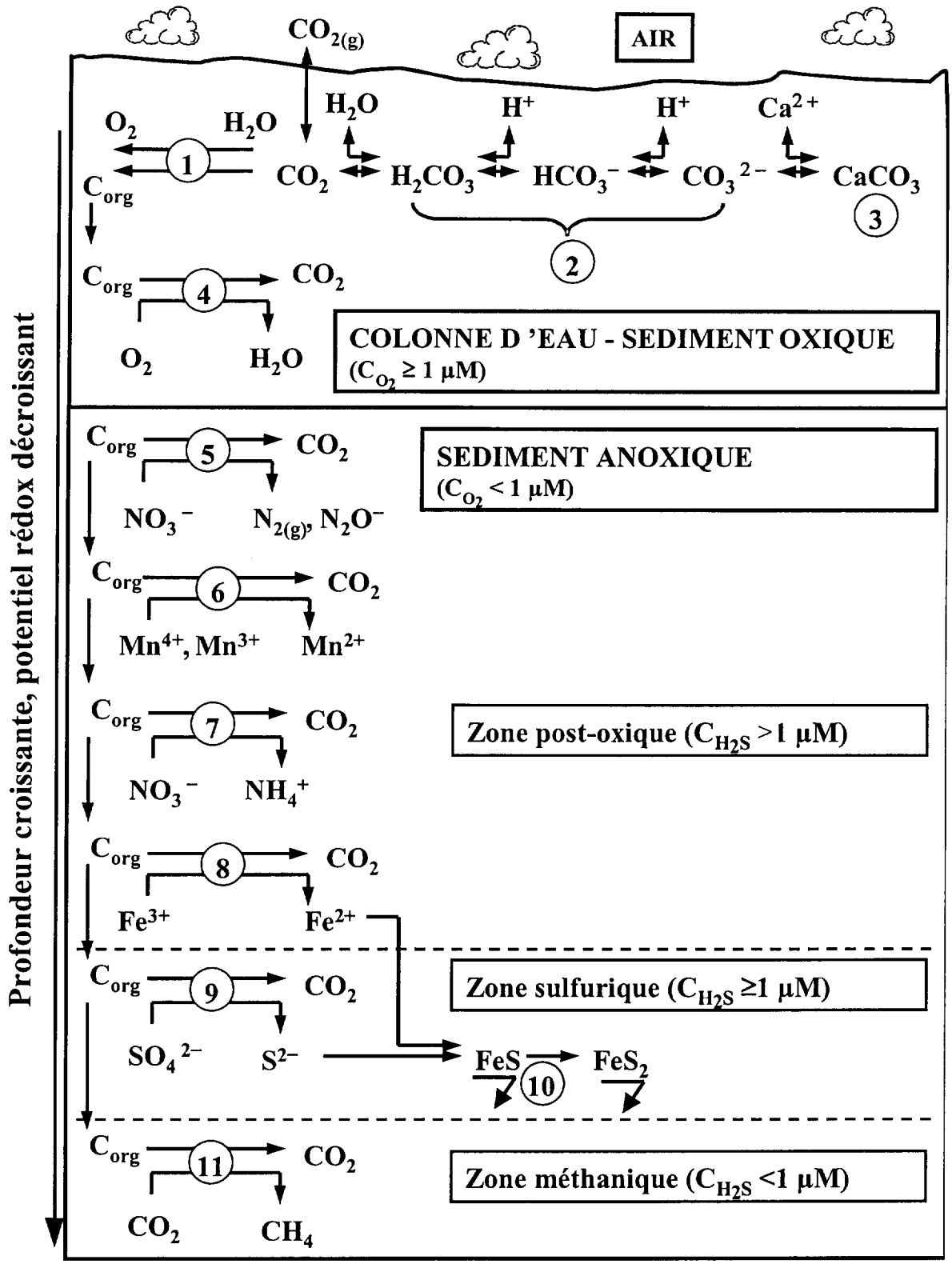


Figure I-2: Schéma des processus bio-géochimiques intervenant dans le système eau/sédiment (d'après Meyer et al., 1994) : 1) photosynthèse, 2) équilibres CO_2 dissous – carbonates, 3) précipitation de la calcite, 4) dégradation aérobie, 5) dénitrification, 6) réduction du manganèse, 7) ammonification, 8) réduction du fer, 9) réduction des sulfates, 10) précipitation et enfouissement de sulfures (ici sulfure de fer), 11) fermentation méthanique. C représente la concentration totale en gaz dissous.

I.1.3. Caractéristiques des sédiments

I.1.3.1. Composition des sédiments

Les réactions de la diagenèse influencent la composition des sédiments et de leur eau interstitielle suite aux réactions de dissolution et précipitation de différentes phases solides ayant lieu dans les différentes zones rédox (oxique, suboxique, méthanique etc..). Les phases solides spécifiques de chaque compartiment sédimentaire sont énumérées dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Classification rédox des compartiments sédimentaires en fonction de la teneur en oxygène dissous (O_2) et soufre total (H_2S) et phases solides caractéristiques de ces milieux. D'après Berner (1981) et Langmuir (1997).

Environnement	Phases caractéristiques
I) Strictement oxique (O_2 > 30 µM)	Hématite, goethite, ferrihydrite, oxydes de Mn(II), (III) et (IV) (MnO_2), très peu de matière organique
II) Oxique (30 µM>O_2>1 µM)	Hématite, goethite, ferrihydrite, oxydes de Mn(II), Mn(III) et (IV) (MnO_2), peu de matière organique
III) Anoxique (O_2 < 1 µM)	
- Sulfurique (H_2S>1 µM)	Pyrite, marcassite, rhodocrosite, matière organique
- Non sulfurique (H_2S<1 µM)	
* Postoxique	Silicates de Fe (II) et Fe (III) de basse température, sidérite, vivianite, rhodocrosite, peu de matière organique, pas de sulfures
* Méthanique	Sidérite, vivianite, rhodocrosite, sulfures, matière organique

Hématite (αFe_2O_3), goethite ($\alpha FeOOH$), ferrihydrite ($5Fe_2O_3.9H_2O$), pyrite (FeS_2), marcassite (FeS_2), rhodocrosite ($MnCO_3$), sidérite ($FeCO_3$), vivianite ($Fe_3(PO_4)_2.8H_2O$).

De manière générale, outre l'abondance de tectosilicates (quartz, feldpaths), les principaux constituants des sédiments sont :

- **les argiles** , provenant généralement du drainage des bassins en amont. Leur nature est donc fonction des roches et sols environnants. Marot (1997) a observé que les argiles constituaient jusqu'à 30 % de sédiments de curage extraits du canal de la Deûle (Nord). Parmi celles-ci, les formes principales étaient les smectites, la kaolinite et l'illite.

- **les carbonates,** formés par précipitation des carbonates en solution provenant des différentes réactions de dégradation de la matière organique. Les formes carbonatées les plus rencontrées sont la calcite ($CaCO_3$) et la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$). Marot (1997) a mesuré une quantité de 19 % de calcite dans les sédiments de la Deûle. Les horizons anoxiques peuvent contenir des carbonates de

Fe(II) et Mn(II), sidérite ($FeCO_3$) et rhodocrosite ($MnCO_3$), qui se forment par précipitation suite à la réduction du fer (III) et du maganèse (III) et (IV). Lorsque les quantités de carbonates en solution sont assez importantes, ce sont ces espèces qui régulent la solubilité du fer et du manganèse (Kersten, 1988).

- **les oxyhydroxydes de fer,** présents dans la zone oxique sous forme de fer(III), telles que la goethite ($\alpha FeOOH$), l'hématite (αFe_2O_3) et la ferrihydrite. La ferrihydrite se forme suite à l'oxydation biologique très rapide du fer(II) en fer(III) qui précipite dès que le pH atteint une valeur proche de la neutralité. Une fois précipitée, la ferrihydrite évolue rapidement vers des phases cristallisées plus stables (hématite, goethite). Cependant, dans les milieux riches en matière organique, cette dernière inhibe la formation de phases cristallisées en maintenant la ferrihydrite dans un réseau cristallisé et empêchant ainsi la formation d'agrégats et la coalescence (Schwertmann et Taylor, 1989). La zone anoxique peut contenir des formes mixtes du Fe(II)/Fe(III) comme la magnétite (Fe_3O_4).

- **les oxyhydroxydes de manganèse,** présents dans la zone oxique essentiellement sous forme de manganèse (III) et (IV). La minéralogie du manganèse est particulièrement complexe du fait du très grand nombre d'oxydes et d'hydroxydes pouvant être formés et dans lesquels des substitutions entre les différents états d'oxydation du manganèse (II, III et IV) sont très courantes. D'autre part, beaucoup de ces oxyhydroxydes comportent des quantités variables de cations tels que Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} etc... et sont non-stœchiométriques (McKenzie, 1989). En conséquence, il semble exister une série continue de compositions allant de MnO à MnO_2 au sein de laquelle un grand nombre d'arrangements forment une grande variété de minéraux.

- **les sulfures**, formés en milieu anoxique au niveau de l'horizon sulfurique. Les sulfures libres (S^{2-}) produits en solution par la réduction des sulfates forment avec certains métaux (Fe^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}) des précipités très peu solubles (Vaughan et Craig, 1978). Cauwenberg et Maes (1997) ont montré que des sédiments de canaux pouvaient contenir jusqu'à 1 % de sulfures. Les sulfures majoritairement rencontrés sont généralement les sulfures de fer. La variété des sulfures de fer susceptibles de se former est aussi large que celle des oxydes (Martin, 1996). Il semble que le sulfure de fer se formant le plus rapidement soit la troillite (FeS), monosulfure de fer amorphe. Cette espèce est très instable et donne lieu à la formation d'une série de sulfures comme la mackinawite (Fe_9S_8), la greigite (Fe_3S_4), la pyrite ou la marcassite (FeS_2) (Doner et Lynn, 1989). Le sulfure de manganèse alabandite (MnS) est moins fréquemment observé que les sulfures de fer car sa solubilité est beaucoup plus élevée que celle de ces derniers (Kersten, 1988). En conséquence, il ne se forme que dans les milieux très riches en sulfures libres et pauvres en carbonates, sinon la forme $MnCO_3$ prédomine.

- **les phosphates,** généralement associés à la matière organique ou aux oxydes de fer(III) dans la zone oxique (De-Rooij et Gerrits, 1995). En milieu anoxique, suite à la dégradation de la matière organique et à la réduction des oxydes de fer(III), les ions phosphates sont remis en solution. De manière générale, la solubilité des phosphates en milieu anoxique est régulée par la solubilité de la vivianite ($Fe_3(PO_4)_2.8H_2O$). Ce minéral étant très soluble, la concentration des phosphates libres dans

l'eau des pores des sédiments reste généralement élevée (Martin, 1996). La vivianite a par ailleurs été identifiée par Marot (1997) dans la Deule.

- **la matière organique**, présente dans les sédiments sous forme multiple, associée ou non à des phases minérales. Lors de la diagenèse, la matière organique subit une série de processus de transformations complexes, conduisant à la formation de graphite qui est le produit final de la diagenèse. De manière générale, l'évolution vers l'équilibre thermodynamique est assez longue, certains composés comme les substances humiques sont susceptibles de perdurer pendant des millions d'années. Ces substances peuvent être de première importance dans les problématiques environnementales car elles possèdent une forte capacité complexante vis-à-vis de certains métaux (Cu en particulier). La quantité de matière organique présente dans les sédiments est variable : pour les voies d'eau à faibles débits et à taux de sédimentation élevé, la quantité de matière organique présente peut être assez élevée. Ceci est d'autant plus vrai pour les canaux soumis à des rejets urbains ou industriels, pour lesquels une certaine quantité de carbone organique d'origine anthropique (hydrocarbures, HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques), PCB (polychlorobiphényl) etc...) s'ajoute à la matière organique naturelle (débris végétaux, substances humiques...). De manière générale, il n'est pas rare d'observer des quantités de l'ordre de 5 à 10% de matière organique dans des sédiments de curage provenant de cours d'eau (De-Rooij et Gerrits, 1995; Tack et al., 1996; Marot, 1997).

La fixation des métaux, et du zinc en particulier, par les différents constituants sera abordée dans le paragraphe I.3.1.2.

I.1.3.2. pH et potentiel d'oxydo-réduction des sédiments

Le pH influence la composition chimique des sédiments en contrôlant la solubilité de certaines phases solides. De plus, les réactions de complexation, sorption, précipitation étant très sensibles aux variations de pH, il conditionne la mobilité des métaux lourds dans les milieux aquatiques. La présence de minéraux solubles ($Fe(OH)_3$, $CaCO_3$, $Fe_3(PO_4)_2$...) permet de compenser, au moins partiellement, l'acidification liée à la dégradation de la matière organique (Förstner, 1995). Dans les eaux naturelles, les valeurs de pH sont comprises généralement entre 6 et 8, et plus souvent entre 6.5 et 7.5 (Langmuir, 1997). La plupart des valeurs de pH mesurées pour les sédiments de curage se situent entre 7 et 8 (De-Rooij et Gerrits, 1995; Tack et al., 1996; Marot, 1997).

Le potentiel d'oxydo-réduction ($p\varepsilon$) mesure l'aptitude d'un milieu à fournir les électrons à un agent oxydant ou à retirer des électrons à un agent réducteur. Certains éléments comme l'azote, le carbone, le fer, le manganèse et le soufre sont particulièrement sensibles aux conditions d'oxydo-réduction qui vont alors influencer la solubilité des phases porteuses (sulfures, oxydes etc...) et la mobilité des éléments (Sigg et al., 2000). Dans le système terrestre, pH et $p\varepsilon$ sont des variables interdépendantes. La Figure I-3 présente les domaines pH-$p\varepsilon$ représentatifs dans les eaux souterraines et le système sédiments-eau. Le domaine 1 concerne une eau oxygénée. Le domaine 2 représente la zone où O_2 a été consommé par dégradation de la matière organique mais où la

réduction de SO_4^{2-} ne se produit pas. Les phases solides du fer et du manganèse y sont présentes sous forme d'oxyhydroxydes de fer (III) et de manganèse (III ou IV). Le domaine 3 est caractérisé par la réduction de SO_4^{2-}. Enfin le domaine 4 correspond aux sédiments anoxiques.

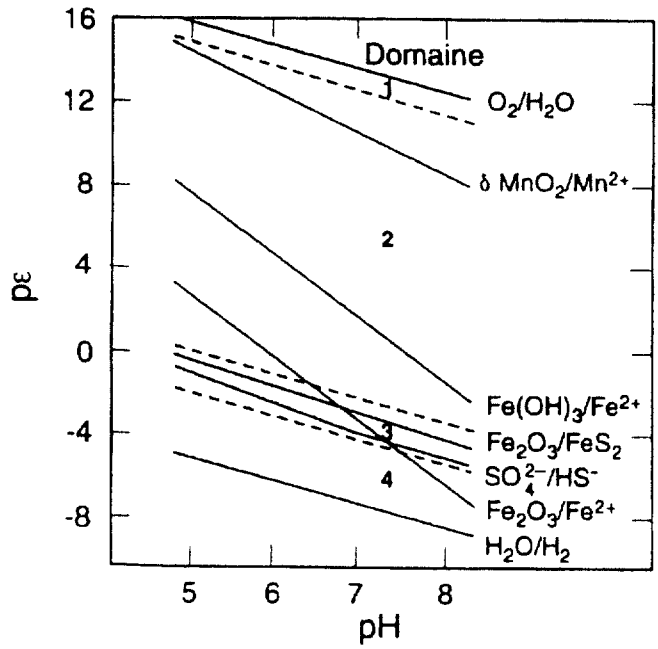


Figure I-3 : Domaines d'intensité d'oxydoréduction représentatifs dans les eaux souterraines et le système sédiments-eau. D'après Drever (1988).

En comparaison des réactions de transfert de protons, les processus d'oxydo-réduction sont lents et parfois les réactions ne se produisent qu'en présence de catalyseurs ou de microorganismes spécifiques, tels que des bactéries.

En général, les conditions d'oxydo-réduction observées dans les sédiments en place sont réductrices. Ceci est d'autant plus vrai pour les canaux d'eau douce ayant des débits hydrauliques faibles et où la matière organique a tendance à s'accumuler. Les conditions de méthanogenèse sont alors atteintes rapidement, et les sédiments collectés par dragage dans ces conditions présentent de ce fait un caractère anoxique prononcé.

I.1.3.3. Distribution granulométrique des sédiments

La distribution granulométrique d'un sédiment peut être considérée comme son empreinte physique car elle caractérise la taille des particules constituant le matériau (Marot, 1997). La granulométrie est essentiellement liée à l'origine des sédiments, et dépend fortement de la composition des sols érodés en amont, des conditions hydrodynamiques du transport et des conditions physico-chimiques du milieu de sédimentation. Dans le cas des voies d'eau urbaines ou proches de zones fortement industrialisées, les rejets anthropiques auront également un impact sur la distribution granulométrique des sédiments.

De manière générale, les minéraux primaires (quartz, feldspaths, micas) sont concentrés dans les fractions limoneuses et sableuses, alors que les phyllosilicates microdivisés (smectite, kaolinite, illite) représentent l'essentiel des fractions fines (Duchaufour, 1997). Les oxyhydroxydes se répartissent quant-à eux dans les différentes fractions, sous forme de revêtements ou de liens entre les particules.

Dans la plupart des cas, les sédiments sont des matériaux finement divisés : Martin (1996), Tack et al. (1996) et Marot (1997) ont observé que plus de 50 % en masse de leur sédiment était constitué par des particules de taille inférieure à 50 µm (Tack et al., 1996).

I.2. Zinc et environnement

I.2.1. Généralités

Le zinc entre dans la catégorie des métaux lourds. Ce terme est passé dans le langage courant pour désigner les éléments traces n'ayant pas forcément de caractère métallique mais ayant une densité supérieure à 6 g/cm^3 (Alloway, 1995). On associe souvent à ces éléments une certaine toxicité et l'abondance des rejets industriels générés tout au long du 20eme siècle a fait prendre conscience du danger que pouvaient présenter ces métaux pour l'homme et l'environnement.

Le zinc appartient aux cations métalliques de type B. Cette classification est gouvernée par le nombre d'électrons présents dans les niveaux extérieurs : les cations de type B possèdent 10 ou 12 électrons dans les niveaux extérieurs. Sa configuration électronique $3d^{10}4s^2$ fait que le zinc tend à partager facilement un doublet d'électrons. Il se rencontre uniquement sous le degré d'oxydation (+II), et la forme métal (0). Les orbitales 3d tendent à être symétriques et les polyèdres de coordination sont généralement assez réguliers. Le zinc est le plus souvent en coordinence tétraédrique ou octaédrique et plus rarement en coordinence 5.

Les cations métalliques de type B sont chalcophiles et ont donc la propriété de former des sulfures insolubles et des complexes solubles avec S^{2-} et HS^-. Ils donnent des liaisons à caractère covalent affirmé et forment facilement des complexes à stabilité élevée.

I.2.2. Toxicité du zinc

Le zinc fait partie de la catégorie des oligo-éléments, c'est à dire qu'il est indispensable à l'activité biologique, végétale et animale, puisqu'il entre dans la composition des enzymes nécessaires au métabolisme. Cependant, dès que sa concentration atteint un certain seuil dans les organes cibles, tels que le foie ou les reins, il devient toxique et son accumulation peut engendrer de graves perturbations (Alloway, 1995).

Chez l'homme, une déficience en zinc peut entraîner un retard de croissance, des lésions de la peau et une dépression du système immunitaire (Kiekens, 1995). Chez les végétaux, les

concentrations critiques en zinc sont voisines de 200 mg/kg de matière sèche et un excès du métal entraîne la chlorose des feuilles et une réduction de la production de biomasse (Kabata Pendias et Pendias, 1984). La toxicité du zinc vis-à-vis des végétaux apparaît surtout dans les sols acides qui n'ont pas subi de lessivage marqué.

I.2.3. Origine du zinc dans l'environnement

I.2.3.1. Origine naturelle

Les teneurs en éléments traces ne dépassent pas 0.1% en masse de la croûte terrestre mais ils sont distribués de façon hétérogène (les minerais concentrent certains métaux). Les sources naturelles de zinc sont liées à l'altération des roches, au volcanisme et à la végétation. Dans les roches ignées, les métaux sont incorporés dans le réseau cristallin des minéraux primaires par substitution isomorphique. Les roches sédimentaires sont composées de fragments de roches, de minéraux primaires résistants (quartz, feldspaths...), de minéraux secondaires comme les argiles et de précipités tels que les carbonates : elles contiennent généralement des quantités moindres en métaux lourds. Les sols provenant de ces différentes roches présentent donc des concentrations naturelles plus ou moins élevées en métaux que l'on appelle fond géochimique. Le Tableau I-2 présente quelques valeurs du fond géochimique du zinc dans divers roches et sols.

Tableau I-2 : Teneurs en Zn (ppm) de différentes roches et sols (1) d'après Alloway (1995) (2) moyenne sur 86 sols agricoles français d'après Baize (1994).

	Croûte terrestre (1)	Roches ignées (1)	Roches sédimentaires (1)			Sols en France (2)
			Calcaires	Grés	Argiles	
Zn	75	52 à 100	20	30	120 (<1000)	31 à 153

Dans les sols, la teneur en métaux sera fonction non seulement de la nature de la roche mère mais aussi des processus qui sont intervenus lors de la pédogénèse *i.e.* qui ont lessivé ou concentré les éléments (Robert, 1996). Dans les sédiments aquatiques, la présence de métaux dépendra également de la nature des roches érodées ainsi que des conditions de transport des particules. L'analyse du fond géochimique des sédiments peut devenir un bon indicateur de la proximité d'un minerai et être utilisé comme moyen de prospection géochimique et minière (Lecomte et Sondag, 1980; Martin et al., 1984).

I.2.3.2. Origine anthropique

Les sources anthropiques constituent l'apport majoritaire de zinc dans l'environnement (Alloway, 1995; Sigg et al., 2000). La principale pollution anthropique par le zinc est liée aux industries de traitement de minerai non ferreux (Alloway, 1995). Cependant, d'autres sources, domestiques ou agricoles, sont aujourd'hui reconnues comme responsables de fortes pollutions. Le lessivage de sols

pollués peut entraîner le transfert des métaux et propager la pollution aux nappes voisines, cours d'eau et sédiments. Ces derniers peuvent être également directement contaminés par rejet d'effluents dans les cours d'eau, dépôt atmosphérique etc... Ainsi, les sédiments accumulent les divers polluants et constituent des indicateurs de l'état de pollution du système aquatique (Bourg et al., 1992). De par cette accumulation, ils peuvent également servir de mémoire pour estimer l'apport anthropique des métaux au cours des siècles passés. La Figure I-4 présente l'évolution en Zn dans les sédiments du lac de Zurich en fonction de la profondeur. On observe une augmentation des teneurs en zinc, qui suit l'essor industriel depuis la seconde guerre mondiale mais la concentration du métal tend à diminuer depuis plusieurs années grâce aux améliorations du traitement des eaux usées et à une réglementation plus sévère des émissions atmosphériques (Beer et Sturm, 1992).

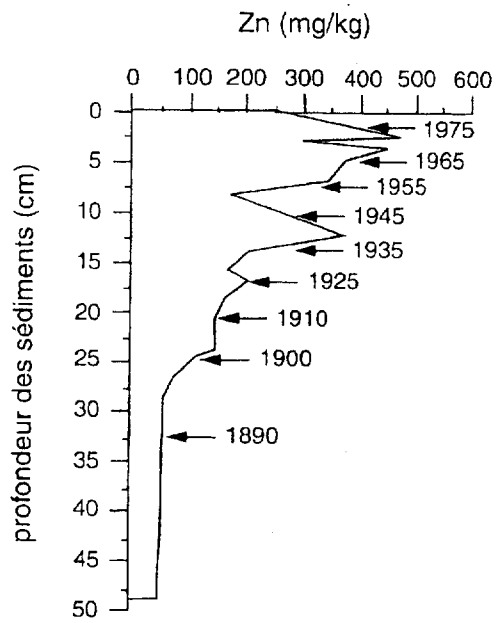


Figure I-4 :Teneurs en zinc des sédiments du lac de Zurich. D'après Beer et Sturm (1992).

I.2.3.2.1. Les sources minières et industrielles

Du fait de la demande croissante en zinc, liée à ses diverses applications industrielles (produits pharmaceutiques, fabrication de peinture et pigments, galvanisation, fabrication d'alliages...), le minerai de zinc (ZnS) a été largement exploité depuis plus d'un siècle, contribuant à la contamination des milieux naturels.

Le transfert dans l'écosystème peut se faire via les retombées atmosphériques, l'entrepôt de résidus d'exploitation minière ou industrielle sous forme de terrils exposés à l'air libre, le transport de minerai et de résidus d'exploitation, ou de rejets d'effluents. Sous l'effet des variations physico-chimiques du milieu, les métaux présents dans les résidus de terrils peuvent être dissous et les particules fines, disséminées par le vent ou l'eau.

Une étude a été réalisée par Sobanska (1999) et Sobanska et al. (1999) sur les rejets atmosphériques d'une usine de production de plomb et de zinc, à partir d'un minerai de base essentiellement composé de PbS (60 à 75%) et ZnS (3 à 10%). Les auteurs montrent que le zinc est rejeté par l'unité de production du zinc sous forme ZnS, ZnO et $ZnCO_3$, ainsi que par l'unité de production du plomb sous forme ZnS et ZnO. La nature des produits identifés est à relier au procédé métallurgique. Dans un premier temps, le minerai est grillé à haute température afin d'être transformé en oxyde PbO et ZnO. Durant cette étape, plusieurs fondants (calcaire, sable, produites ferreux) sont ajoutés au matériel afin d'accroître le rendement de la réaction et de transformer la gangue du minerai en scories. La seconde étape, qui produit des métaux purs, consiste en la fusion et réduction des oxydes obtenus par ajout de coke (CO) et chauffage. Le métal est alors séparé des scories par décantation et les métaux associés au minerai initial (Zn, Cd ...) s'évaporent ou s'associent avec les scories qui peuvent alors contenir jusqu' à 20% de zinc (Thiry et van Oort, 1999a).

Une étude menée dans le secteur de cette usine a mis en évidence une contamination en zinc des sols environnants dans un rayon de 2 km (Sobanska, 1999). De même, de fortes contaminations en zinc (souvent supérieures à 5000 ppm) ont été observées dans les sédiments des cours d'eau de la région marquée par l'activité métallurgique (Dhainaut, 1992). Cette contamination est attribuée aux retombées atmosphériques des cheminées des usines, à l'envol de scories entreposées sur les terrils ainsi qu'au déversement accidentel de minerai d'une part, et de résidus d'autre part, transportés par voie fluviale.

I.2.3.2.2. Les sources agricoles

L'application régulière d'engrais et de pesticides peut entraîner une contamination métallique des sols car leur composition contient des métaux à l'état de traces (Kabata-Pendias et Pendias, 1984; Davies, 1995; Flores-Velez et al., 1996). Par lessivage, cette contamination peut contribuer à la pollution des sédiments des cours d'eau.

I.2.3.2.3. Les sources domestiques et urbaines

Dans certaines communes, les eaux usées sont souvent chargées en métaux et directement rejetées dans le système naturel. En outre, les boues de station d'épuration constituent l'un des principaux déchets urbains et l'épandage de ces boues sur des sols agricoles est apparu longtemps comme une alternative de recyclage des déchets économiquement intéressante. Cependant, pour des quantités importantes de boue épandues (100t/ha), on a constaté un enrichissement en métaux à la surface du sol (Ni, Cu, Zn et Pb) et une migration de Cd plus en profondeur (Robert, 1996). Les eaux de ruissellement peuvent également contenir des quantités non négligeables de métaux, inhérentes aux matériaux rencontrés (peintures, barrières métalliques...).

Ces sources de pollution influent donc sur la contamination des sédiments soit par rejet direct (eaux usées) soit indirectement par lessivage des sols pollués.

De par ces différentes sources anthropiques, la teneur en métaux lourds, et en zinc en particulier, dans les sédiments peut dépasser largement le fond géochimique naturel. Le Tableau I-3 présente les concentrations moyennes en Zn mesurées dans divers sédiments du Nord-Pas de Calais. Dans cette région, Bécart et al. (1997) attribuent l'essentiel de la pollution aux stations d'épurations des villes voisines et aux rejets industriels.

Tableau I-3 : Concentrations massiques en Zn (ppm) mesurées dans les sédiments de trois canaux de la région Nord-Pas de Calais. Les valeurs sont des moyennes des concentrations mesurées en des points précis entre 1991 et 1995 (Bécart et al., 1997).

	Fond géochimique des sédiments	Canal de la Deule	Canal de Roubaix	Canal de Lens
Zn	75	1970	3000	3340

I.3. Spéciation du zinc

I.3.1. Spéciation du zinc dans les eaux

Dans les eaux naturelles, la spéciation du zinc dépend essentiellement du pH et de l'équilibre avec les espèces les plus solubles. Les ligands minéraux les plus importants en eau douce sont OH^-, CO_3^{2-}, HCO_3^-, SO_4^{2-} et Cl^-, et leurs concentrations (10^{-4}-10^{-3}M) sont généralement plus élevées que celles des métaux (Sigg et al., 2000). La Figure I-5 présente la spéciation inorganique du zinc en eau douce en fonction du pH et de la concentration en zinc. Zn(II) n'est que faiblement complexé et Zn^{2+} est l'espèce prédominante à pH<8.

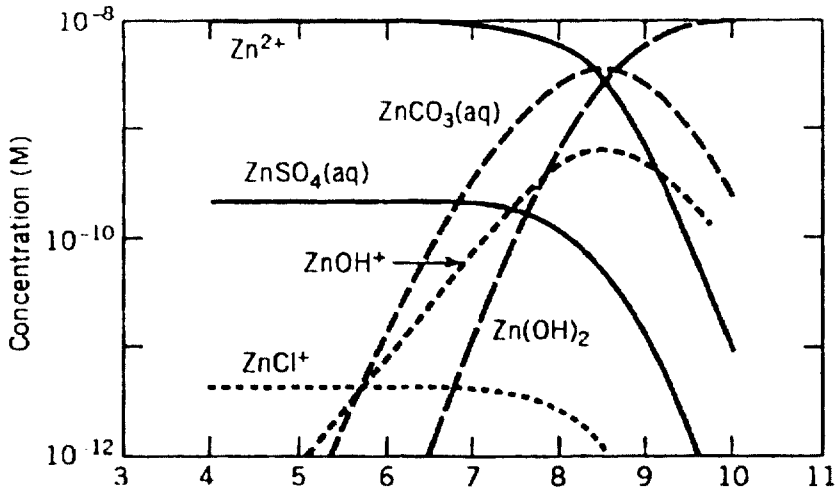


Figure I-5 : Spéciation inorganique de Zn(II) dans le domaine de pH de 3 à 11 ($Zn(II)_T = 10^{-8}$ M, $C_t = 2.10^{-3}$ M). D'après Stumm et Morgan (1996).

La spéciation présentée dans la Figure I-5 ne tient pas compte des ligands organiques (acides aminés, acide acétique, phénol, protéines, glucides...), qui peuvent jouer un rôle important dans la plupart des eaux naturelles par complexation avec les ions métalliques. Les acides humiques et les acides fulviques font partie des ligands organiques pouvant intervenir dans la régulation des métaux (Xia et al., 1997; Sarret et al., 1998b).

I.3.2. Spéciation du zinc dans les sols et sédiments

Les processus géochimiques (croissance cristalline, dissolution, oxydation/réduction, adsorption, échange d'ions etc...) induisent le transfert des éléments chimiques entre une solution et une phase solide minérale. Ces processus sont gouvernés par la structure et la chimie de surface du minéral en contact avec la solution. Comprendre la réactivité de surface est donc fondamental.

I.3.2.1. Sites et mécanismes de fixation

I.3.2.1.1. Les sites de surfaces

Afin de mieux comprendre la réactivité des surfaces, on fait appel à la notion de sites réactifs de surface. Un site peut être défini comme une entité chimique susceptible de réagir avec des espèces chimiques de la solution (protons, cations, molécules neutres...). Ces sites sont plus ou moins liés à la charge de surface qui peut être de deux types :

- Charge de type permanente :

Cette charge est conditionnée par la structure et est généralement liée à des lacunes ou à des substitutions isomorphiques d'un ion de valence différente dans le réseau cristallin. Par exemple, la substitution d'un ion Si^{4+} par un ion Al^{3+} dans les sites tétraédriques du réseau silicaté induit une charge négative, qui est indépendante du pH et de la force ionique de la solution. Ce type de charge est particulièrement important dans les minéraux argileux 2:1 (illites, vermiculites, smectites). Le déficit de charge est compensé par des cations, hydratés ou non, retenus à proximité des plans de base des feuillets argileux.

L'approche macroscopique qui permet de décrire l'adsorption des ions à l'interface solide/solution est le modèle de l'échange ionique dans lequel la fixation des ions résulte de l'attraction via des forces électrostatiques. L'équation chimique permettant de décrire un échange stoechiométrique de cations A^{a+} par B^{b+} s'écrit :

$bA^{a+} + a\,[>X_bB] \Leftrightarrow aB^{b+} + b[>X_aA]$ avec $Kv = \dfrac{x_A^b([B]\gamma_B)^a}{x_B^a([A]\gamma_A)^b}$

où $>X^-$ est le site de surface. La constante de cet équilibre est donné par le coefficient de Vaselow, K_v. [A], [B], γ_A et γ_B sont les molarités et les coefficients d'activité ionique des espèces A^{a+} et B^{b+} dissoutes. x_A et x_B sont les fractions molaires des espèces échangées.

- Charge de type variable :

Ce type de charge provient de la rupture du réseau cristallin à la surface du minéral, comme par exemple les sites de bordure des phyllosilicates. Le déficit de charge sur ces liaisons pendantes en solution aqueuse est compensé par l'adsorption de protons. La charge de surface varie alors avec le pH, donnant lieu à des réactions acido-basiques. L'interface solide-solution se comporte alors comme un diacide faible. Les équilibres peuvent alors s'écrire :

$>S\text{-}OH_2^+ \Leftrightarrow >S\text{-}OH + H^+$ avec $K_S = \dfrac{\{> S-OH\}\{H^+\}}{\{> S-OH_2^+\}}$

$>S\text{-}OH \Leftrightarrow S\text{-}O^- + H^+$ avec $K_s = \dfrac{\{> S-O^-\}\{H^+\}}{\{> S-OH\}}$

où {} symbolise l'activité des espèces.

En présence d'ions métalliques (M^{2+}), les sites de surface peuvent jouer le rôle de ligands selon les réactions :

$$> S-OH + Me^{2+} \leftrightarrow\!> S-OMe^+ + H^+ \text{ (complexe monodendate)}$$

$$\text{ou } 2> S-OH + Me^{2+} \leftrightarrow (> S-O)_2 Me^+ + 2H^+ \text{ (complexe bidendate)}$$

L'adsorption de l'ion métallique est favorisée par une augmentation du pH de la solution. Deux caractéristiques physico-chimiques importantes de la surface sont le point de charge nulle (PCN) et le point isoélectrique (IEP). Le point de charge nulle correspond à un pH (pH_{PCN}) pour lequel la charge protonique nette de surface est nulle. Cette valeur est déterminée par titration acido-basique. Le point IEP correspond à un pH (pH_{IEP}) pour lequel le nombre de charges positives en surface est égal au nombre de charges négatives en surface des particules. Cette valeur est déterminée par électrophorèse. Lorsque seuls des ions H^+ et OH^- sont adsorbés, PCN et IEP sont égaux (Sposito, 1989 ; Stumm et Morgan, 1996).

L'approche macroscopique qui permet de décrire l'adsorption des ions sur les sites acido-basiques est le modèle de complexation de surface dans lequel la fixation des ions est interprétée par la formation de liaisons iono-covalentes. Plusieurs modèles thermochimiques, que nous ne décrirons pas, ont été proposés pour décrire la neutralisation des charges de surfaces (modèle non électrostatique, Kurbatov et al., 1951, modèle à double couche diffuse, Stumm et al., 1970, modèle à capacitante constante, Schindler et Stumm, 1987, modèle de triple couche, Hayes, 1987).

I.3.2.1.2. Les mécanismes de fixation

Divers mécanismes de fixation résultent de l'adsorption des ions en solution sur les surfaces minérales (Figure I-6):

- Le complexe de sphère externe :

Dans ce type de complexe, les ions n'établissent pas de liaison chimique avec les groupes fonctionnels de surface et gardent leur sphère d'hydratation. Ils sont maintenus à la surface par des forces coulombiennes. La charge de surface est alors le facteur principal qui contrôle l'adsorption qualifiée de non spécifique ou de physique (physisorption). Les ions impliqués dans ce mécanisme de fixation sont facilement échangeables et sont donc relativement mobiles.

- Le complexe de sphère interne :

Dans le complexe de sphère interne, l'ion a perdu au moins une partie de sa sphère d'hydratation et forme une liaison chimique avec les groupements de surface du minéral. Le caractère ionique ou covalent de cette liaison chimique dépend de la structure électronique de l'ion adsorbé et du ligand auquel il est fixé.

On peut donc considérer la complexation de sphère interne comme une adsorption spécifique (chimisorption).

Ce mécanisme de fixation est un des mécanismes de fixation prépondérants sur les surfaces minérales pour les cations métalliques tels que Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, etc...(Davis et Kent, 1990 ; Schindler, 1990).

- La précipitation en solution et la précipitation de surface :

La précipitation peut avoir lieu directement en solution. Ceci se produit lorsque la solubilité de l'espèce considérée est atteinte, c'est à dire lorsque le produit des activités ioniques de cette phase est supérieur ou égal à son produit de solubilité. Pour des raisons énergétiques, la solution doit être cependant sursaturée pour que la nucéation s'effectue (McBride, 1994). On parle dans ce cas de nucléation homogène (nucléation en solution pure).

La précipitation peut s'effectuer à la surface du minéral en condition de légère sous-saturation des espèces en solution lorsque l'énergie d'activation est fournie par l'interface minéral-solution. Ceci se produit généralement à haut taux de couverture de la surface, c'est à dire quand tous les sites de complexation sont saturés ou proches de la saturation.

Dans le milieu naturel, les précipités se forment plus souvent par nucléation hétérogène que par nucléation homogène.

Certaines phases peuvent incorporer dans leur matrice des éléments traces par co-précipitation. Si ces derniers se substituent aux ions du réseau de la phase porteuse, il y a alors formation d'une solution solide. Les solutions solides ont une solubilité inférieure à celle des pôles purs sinon il y aurait démixion des constituants.

- La diffusion dans le réseau cristallin:

Lorsqu'il est adsorbé en surface, un cation peut diffuser dans le réseau cristallin et combler les lacunes de celui-ci, ou se substituer aux ions initialement présents. Ce processus sera effectif à condition que le rayon ionique du cation concerné soit voisin de la taille d'une cavité ou du cation substitué.

Le terme de sorption est souvent employé comme terme générique pour désigner tous les mécanismes de rétention des ions en condition hétérogène.

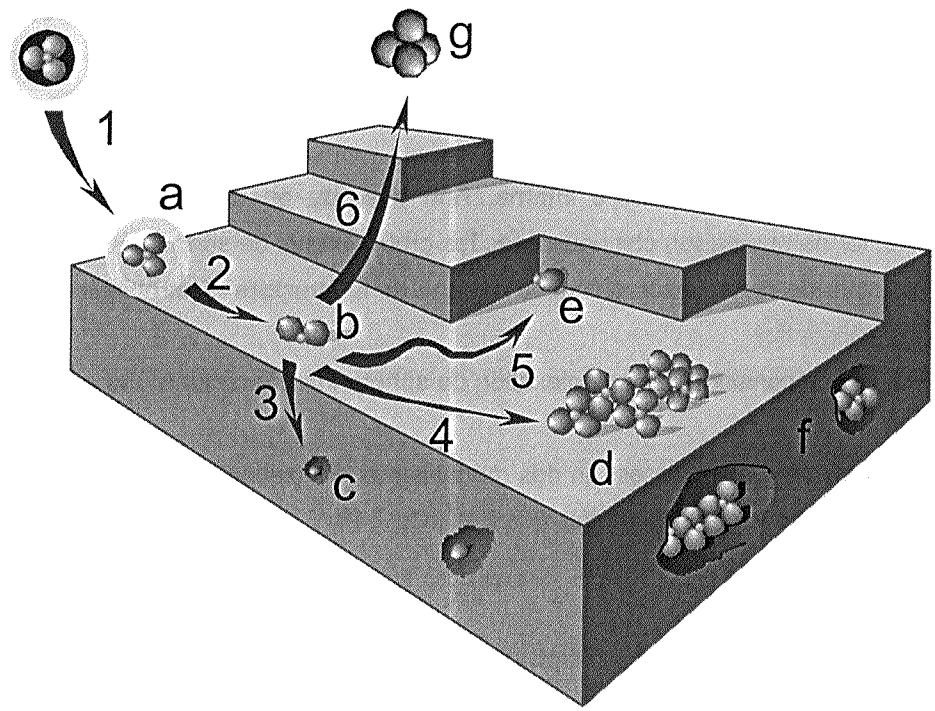


Figure I-6 : Représentation des différents mécanismes de fixation des ions à l'interface solide/solution. Adsorption d'un ion[1] sous forme de complexe de sphère externe[a] ; perte de sa sphère d'hydratation[2] et formation d'un complexe de sphère interne[b] ; diffusion dans le réseau cristallin[3] et substitution isomorphique[c] ; diffusion latérale rapide[4,5] et formation d'un polymère de surface[d] ou adsorption sur une face de croissance du minéral[e] ; croissance des particules, formation de polymères de surface et fixation dans le réseau cristallin[f]. L'ion adsorbé peut éventuellement repasser en solution suite, par exemple, à des réactions rédox de surface ou d'un équilibre dynamique[g]. D'après Charlet et Manceau (1993).

I.3.2.2. Fixation du zinc par les constituants du sol et des sédiments

Le rappel des différents mécanismes de fixation des ions sur les surfaces minérales permet de mieux comprendre comment les polluants métalliques peuvent être associés aux principaux

constituants des sédiments et des sols. Il faut toutefois souligner qu'il n'est pas simple d'appliquer les modèles théoriques de complexation de surface aux échantillons naturels, du fait de la difficulté d'identifier et de quantifier les groupements fonctionnels de surface dans des mélanges de phases minérales. De plus, la sorption d'un ion donné peut être gouvernée par les propriétés d'une surface minérale présente sous forme minoritaire. La formation d'enrobage autour des phases minérales peut, en outre, entraîner des variations dans les charges des surfaces minérales, comparativement aux minéraux utilisés en laboratoire (Prost, 1984) (Figure I-7).

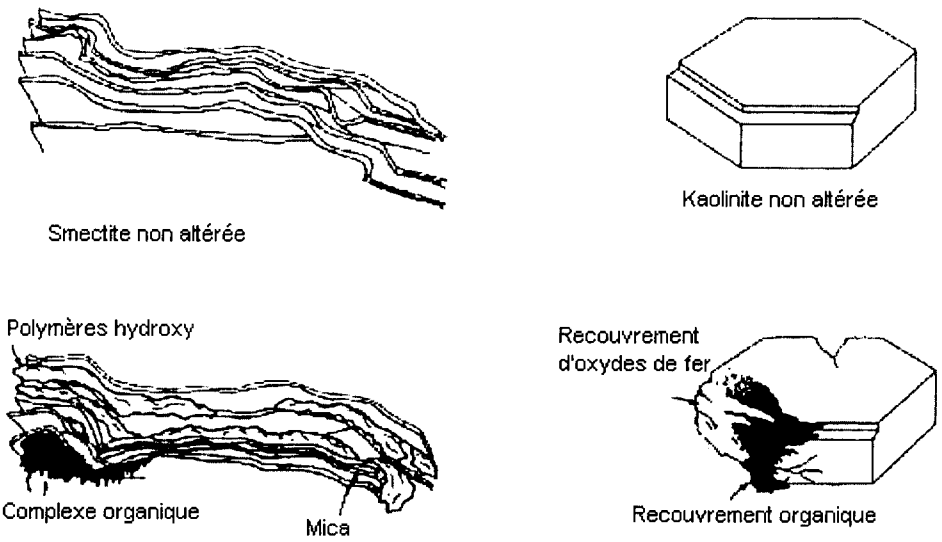


Figure I-7: Différences entre des minéraux 'idéaux' utilisés en laboratoire et présents dans le milieu naturel (exemple des smectites et kaolinites). D'après Sposito (1984).

I.3.2.2.1. Les phyllosilicates

Les phyllosilicates sont abondants dans les sols et les profils d'altération (Righi et Meunier, 1995; Wilson, 1999). Ces minéraux possèdent une grande réactivité dans les milieux naturels, en particulier vis-à-vis des métaux. Leur structure conditionne leur comportement vis-à-vis des métaux.

I.3.2.2.1.1. Structure des phyllosilicates

Les phyllosilicates sont des silicates d'aluminium, de magnésium ou de fer. Ils présentent une structure lamellaire ou phyllitique, constituée d'empilements de couches octaédriques [AlO_6] (couche O) et de couches tétraédriques [SiO_4] (couche T). Les octaèdres sont liés par les arêtes alors que les tétraèdres s'associent entre eux exclusivement par leurs sommets. Les oxygènes basaux partagés seulement par les tétraèdres forment des réseaux bidimensionnels plus ou moins plans et délimitent

des cavités dites siloxanes. Les oxygènes de la couche d'octaèdres non partagés avec les tétraèdres forment des groupements hydroxyles.

Les feuillets sont séparés par des espaces interfoliaires pouvant contenir des cations. La distance interéticulaire d_{001} désigne l'épaisseur du feuillet et de l'interfoliaire (Figure I-8).

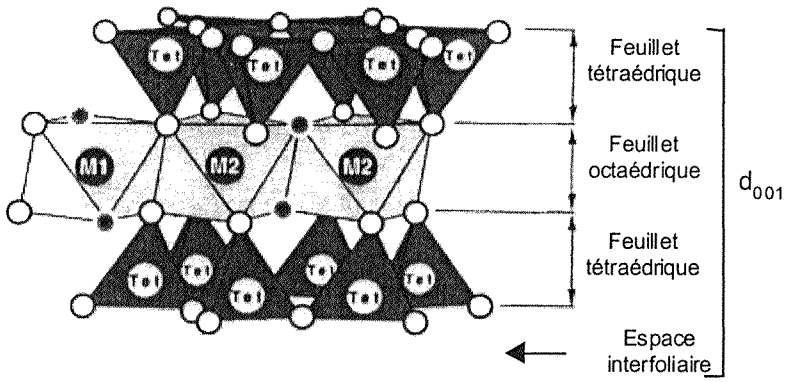


Figure I-8: Représentation de la structure d'une argile TOT

Selon le nombre de couches O et T, on distingue trois groupes principaux de phyllosilicates :

- les minéraux 1/1 ou TO : * sans cation interfoliaire, d_{001} ~ 7.1 Å (kaolinite)
  * avec cations interfoliaires, d_{001} ~ 10.1 Å (halloysite)
- les minéraux 2/1 ou TOT : * sans cation interfoliaire, d_{001} ~ 9.2-9.3 Å (talc, pyrophyllite)
  * avec cations interfoliaires, d_{001} ~ 10 Å (illites)
  * avec cations et molécules d'eau interfoliaires, d_{001} ~ 12-15 Å (vermiculites, smectites)
- les minéraux 2/1/1 ou TOTO : avec une couche brucitique ($Mg(OH)_2$), d_{001} ~ 14.2 Å (chlorites)

La totalité des sites tétraédriques sont occupés généralement par des cations Si^{4+} mais qui peuvent être substitués par Al^{3+} ou Fe^{3+}. Les substitutions par Zn^{2+} ne sont pas possibles pour des considérations d'ordre stérique. Pour une substitution par Al^{3+}, on peut associer au tétraèdre la formule chimique suivante : $[Si_{4-x}Al_xO_8]^{x-}$.

Dans les couches octaédriques, les cations Al^{3+} peuvent être substitués par des cations de charge 3+ ou de charge +2 ; les sites octaédriques peuvent également rester vacants. Les cations Mg^{2+}, Fe^{2+} ou Fe^{3+} ainsi que la plupart des cations des éléments de transition (dont Zn^{2+}) peuvent se substituer à Al^{3+} dans les couches octaédriques.

- Si les cations de la couche octaédrique sont principalement trivalents, alors deux sites sur trois sont occupés et les argiles sont dites dioctaédriques. On leur associe, par demi-maille, la composition chimique : $Si_4Me_2^{3+}O_{10}(OH)_2$ avec Me^{3+} : Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}...
- Si les cations de la couche octaédrique sont divalents, alors tous les sites octaédriques sont occupés et les argiles sont dites trioctaédriques. On leur associe, par demi-maille, la composition chimique : $Si_4Me_3^{2+}O_{10}(OH)_2$ avec Me^{2+} : Mg^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}...

La substitution de cations structuraux par des cations de valence inférieure entraîne un déficit de charge du feuillet. Ce déficit est compensé par l'adsorption de cations, hydratés ou non, à proximité des plans de base des feuillets. Dans le cas d'une substitution octaédrique, le déficit de charge est essentiellement localisé par le biais des tétraèdres liés à cet octaèdre sur les 10 atomes d'oxygène des plans basaux. Le déficit de charge est donc délocalisé sur le plan basal et les interactions avec les cations interfoliaires sont faibles. Dans le cas d'une sustitution tétraédrique, le déficit de charge est principalement localisé sur les 3 oxygènes basaux de ce tétraèdre et, par conséquent les interactions entre les cations interfoliaires et la surface sont fortes.

La rupture du réseau cristallin en bordure des feuillets est à l'origine d'un déficit de liaisons cristallines des oxygènes de bordure qui sont alors sous-saturés. La compensation peut se faire par fixation de molécules d'eau, de protons (formation de groupement hydroxyles), ou de cations.

I.3.2.2.1.2. Nature des sites de surface

La réactivité des phyllosilicates dépend du pH de la solution, de sa composition chimique et de la stabilité des complexes formés durant les réactions. Pour décrire cette réactivité, on fait appel à des modèles macroscopiques et à une décomposition de la surface en sites réactifs. On distingue deux types de sites de surface.

- Le premier type est constitué par les oxygènes des cavités siloxanes des feuillets tétraédriques et est lié à la charge structurale des feuillets délocalisée sur ces oxygènes. Cette charge est indépendante du pH et de la force ionique mais peut varier avec le potentiel rédox de la solution suite à des réactions d'oxydo-réduction qui peuvent concerner des cations présents dans le réseau cristallin tels que Fe^{3+}/Fe^{2+}.
- Le deuxième type est constitué par les oxygènes insaturés des bordures des feuillets. Leur insaturation est compensée par des interactions de différents types, avec les molécules d'eau ou avec les ions en solution, et les réactions impliquées dépendent fortement du pH et de la composition chimique de la solution.

Les sites des plans de base et les sites de bordure ont donc des propriétés réactives contrastées. Toutefois, certaines réactions (adsorption de cations sous forme de complexe de sphère externe, ou sous forme de complexe de sphère interne) ont lieu sur les deux types de sites.

I.3.2.2.1.3. Fixation des métaux par les phyllosilicates et cas identifiés dans le milieu naturel

De nombreuses études relatent les mécanismes d'adsorption du zinc sur différentes argiles. L'adsorption sur les sites d'échange cationique a été fréquemment observée, par exemple sur la kaolinite (Garcia-Miragaya et Davalos, 1986), la montmorillonite (Brigatti et al., 1995; Lothenbach et al., 1999) ou l'hectorite (Schlegel et al., 2001). Schlegel et al. (2001) montrent que le zinc adsorbé initialement sur les sites d'échange cationique est transféré sur les sites de bordure de l'hectorite sous

forme de complexe de sphère interne (Figure I-9). Lorsque la concentration en métal augmente et que la sursaturation des sites d'échange est atteinte, Garcia-Miragaya et Davalos (1986) identifient un mécanisme de fixation plus fort que l'échange cationique, supposant une précipitation en surface de la kaolinite d'un silicate de zinc ou la diffusion de Zn^{2+} dans les sites octaédriques. Diverses études d'adsorption de zinc sur des phyllosilicates ont montré qu'en l'absence de silice en solution, il y avait néoformation d'hydroxydes mixtes Zn-Al en surface de la montmorillonite (Lothenbach et al., 1999), ou de la pyrophyllite (Ford et Sparks, 2000). Ce phénomène a également été reporté à plusieurs reprises pour le nickel (Scheidegger et al., 1997 ; Eick et Fendorf, 1998). Schlegel et al. (2001) ont montré qu'en présence de silice dissoute, le zinc adsorbé sur l'hectorite précipitait sous forme de phyllosilicate en bordure des feuillets magnésiens (Figure I-10). La concentration en silice considérée étant proche des concentrations naturelles (11-80 ppm SiO_2, d'après Davies et DeWiest, 1966), ce mécanisme d'immobilisation du zinc serait plus probable en milieu naturel que l'incorporation dans les hydroxydes doubles. Ainsi, dans des sols naturels contaminés en métaux, Hargé (1997) et Manceau et al. (2000a) ont mis en évidence la néoformation d'une smectite zincifère.

Par conséquent, Zn^{2+} peut être fixé dans le réseau cristallin (substitution isomorphique), dans l'espace interfoliaire, ou en bordure des argiles.

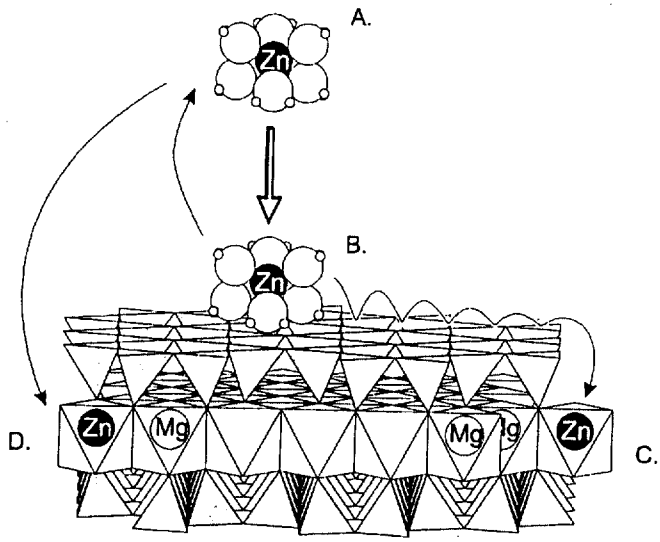


Figure I-9 : Mécanismes d'adsorption de Zn sur l'hectorite. A : Zn en solution, B : adsorption de Zn sous forme de complexe de sphère externe sur les plan basaux de l'hectorite, C et D : adsorption de Zn sous forme de complexe de sphère interne sur les faces latérales de l'hectorite selon la force ionique. Cette dernière étape peut résulter soit de la diffusion du complexe de sphère externe des plans basaux vers les bordures, soit d'une adsorption directe de Zn en solution sur les sites latéraux. D'après Schlegel et al. (2001).

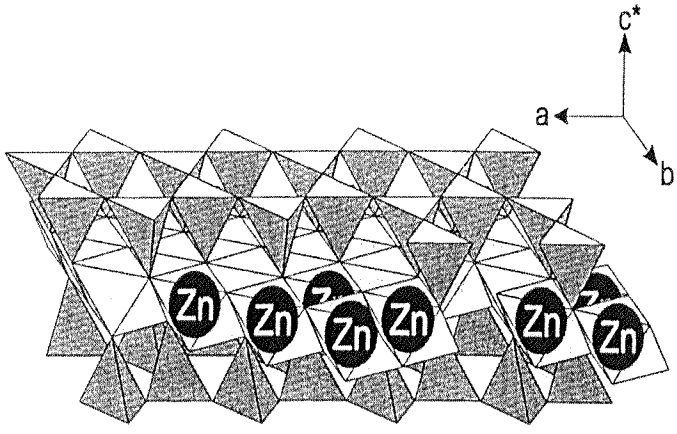


Figure I-10 : Structure du phyllosilicate de Zn formé en bordure de l'hectorite en présence de Si en solution. D'après Schlegel et al. (2001).

I.3.2.2.2. Les oxyhydroxydes de fer

I.3.2.2.2.1.Diversité, occurrence et formation

Le fer est un élément abondant de la croûte terrestre (environ 5% de la masse des éléments (Bowen, 1979) qui est présent dans de nombreux minéraux primaires tels que les pyroxènes, les amphiboles, les olivines, les spinelles, les micas... Au cours de l'altération des roches, le fer ferreux présent dans ces minéraux s'oxyde et s'hydrolyse, selon la réaction :

$$-\mathrm{Fe(II)} - \mathrm{O} - \mathrm{SiO_3} \xrightarrow{\mathrm{O_2,H_2O}} -\mathrm{Fe(III)} - \mathrm{OH} + \mathrm{H_4SiO_4}$$

Le fer libéré est alors inclus dans les minéraux secondaires de type phosphates, sulfates, phyllosilicates, oxydes ou hydroxydes de fer. Le fer est abondant dans les sols (2.6%) (Bowen, 1979; Schacklette et Boerngen, 1984) et est principalement sous forme d'oxydes et d'hydroxydes de fer (Tableau I-4).

Tableau I-4 : Quelques propriétés générales des principaux oxydes et hydroxydes de fer. D'après Cornell et Schwertmann (1996).

Nom	Formule chimique	Degré d'oxydation et site d'occupation	Système cristallin	Couleur	Produit de solubilité (pFe+3pOH)
Oxydes					
Hématite	αFe_2O_3	$^{VI}Fe(III)$	Trigonal	Rouge	42.2-43.3
Maghémite	γFe_2O_3	$^{IV}Fe(III) + {}^{VI}Fe(III)$	Cubique ou trigonal	Rougeâtre-brun	40.4
Magnétite	Fe_3O_4	$^{IV}Fe(III) + {}^{VI}Fe(III) + {}^{VI}Fe(II)$	Cubique	Noire	35.7
Oxyhydoxydes					
Ferrihydrite	$Fe_5HO_8.4H_2O$	$^{VI}Fe(III)$	Hexagonal	Rouge-brun	38-39.5
Goethite	$\alpha FeOOH$	$^{VI}Fe(III)$	Orthorombique	Jaune- brun	40-44
Akaganéite	$\beta FeOOH$	$^{VI}Fe(III)$	Monoclinique	Jaune-brun	34.8
Lépidocrocite	$\gamma FeOOH$	$^{VI}Fe(III)$	Orthorombique	Orange	42
Feroxyhite	$FeOOH$	$^{VI}Fe(III)$	Hexagonal	Rouge- brun	inconnu

La goethite et l'hématite sont très répandues dans les sols et roches. Elles font partie des oxyhydroxydes de fer les plus stables à température ambiante et, par suite, sont souvent le résultat des transformations associées au fer. L'hématite se rencontre pricipalement dans les sols tropicaux et subtropicaux et est souvent associée à la goethite. La goethite a une distribution plus large. Elle peut se former selon deux processus. La dissolution de composés porteurs de Fe(II) (silicates, carbonates, sulfures de fer) entraîne la libération du fer qui peut être oxydé en goethite dans un milieu oxique. Le second processus est une transformation de la ferrihydrite en goethite. Ce mode de formation nécessite la dissolution de la ferrihydrite avec libération de Fe^{3+} suivi d'une nucléation et croissance de la goethite en solution.

La ferrihydrite est largement répandue dans les environnements de surface (McBride, 1994). Elle se forme lorsque les ions Fe^{2+} présents dans le milieu sont rapidement oxydés. Sa structure est faiblement cristallisée et se transforme en oxydes de fer plus stables tels que la goethite ou l'hématite. La ferrihydrite se rencontre dans des sols ou des sédiments jeunes ainsi que dans les environnements où la transformation en un oxyde de fer plus stable a été inhibée, notamment par la présence de matière organique, de silicates ou la coprécipitation avec des éléments traces (Cornell et Schwertmann, 1996). La ferrihydrite se rencontre donc dans des milieux hydromorphes où le fer divalent présent a été rapidement oxydé, comme cela peut être le cas au niveau d'un plafond de nappe phréatique à la limite entre l'horizon oxique et la zone saturée (Cornell et Schwertmann, 1996).

Bigham et al. (1996) montrent que la ferrihydrite est l'oxyde de fer dominant pour des pH supérieurs à 6.5 dans des sédiments de cours d'eau reliés à des sites de drainage miniers. La feroxyhite, bien que moins fréquente que la ferrihydrite, se rencontre également dans certains sols où les ions Fe(II) ont été rapidement oxydés.

La lépidocrocite est particulièrement présente dans des milieux rédoxomorphiques tels que les sols sujets à des alternances saisonnières de conditions oxydantes puis réductrices. Les conditions anaérobies durant la saison humide conduisent à la formation d'ions Fe^{2+} qui pourront ultérieurement être oxydés et former la lépidocrocite lorsque l'oxygène sera à nouveau disponible. Cette néoformation donne lieu à des marbrures, veinules ou concrétions ocres. La lépidocrocite représente donc la signature d'une présence passée d'ions Fe^{2+}. Cet oxyde n'est généralement pas rencontré dans les sols calcaires où la présence de carbonates favorise la formation de goethite.

La magnétite est un minéral communément rencontré dans la croûte terrestre et très répandu dans les sols tropicaux et subtropicaux. La maghémite se rencontre dans les sols comme produit d'altération de la magnétite et comme produit résultant de la transformation d'autres oxydes de fer, à haute température et en présence de matière organique.

L'akaganéite est rarement rencontrée dans la nature et se trouve dans les environnements riches en chlore.

I.3.2.2.2.2. Structure des oxyhydroxydes de fer

Les structures cristallines des oxydes et hydroxydes de fer peuvent être représentées selon le mode de liaison des octaèdres $Fe(O)_6$, $FeO_3(OH)_3$ ou plus rarement des tétraèdres $Fe(O)_4$. Ces entités peuvent être reliées par les sommets (distance Fe-Fe 'longue' ~ 3.39-3.71 Å), les arêtes (distance Fe-Fe 'intermédiaire' ~2.95-3.28 Å) ou les faces (distance Fe-Fe 'courte' ~ 2.88-2.89 Å).

- Oxydes et hydroxydes de fer bien cristallisés :

Dans la goethite (αFeOOH), les octaèdres sont associés par les arêtes et forment des doubles chaînes $Fe(O,OH)_6$ liées par des sommets (Figure I-11). L'akaganéite (βFeOOH) possède une structure polyèdrale similaire mais les distances Fe-Fe sont plus longues de quelques angströms (Manceau et Drits, 1993) (Figure I-11).

La structure de la lépidocrocite (γFeOOH) se compose de doubles chaînes d'octaèdres $Fe(O, OH)_6$ associés par les arêtes, et qui sont liées entre elles par des arêtes. Des associations par sommets simples sont également présentes (Figure I-11).

La structure de l'hématite (αFe_2O_3) est formée d'une double chaîne d'octaèdres FeO_6 associés par les arêtes (Blake et al., 1966). Les chaînes sont liées entre elles par des faces et par des sommets doubles (Figure I-11).

La magnétite (Fe_3O_4) est formée de couches d'octaèdres et de couches mixtes octaèdres/tétraèdres. Les ions ferreux et la moitié des ions ferriques sont disposés dans la moitié des sites octaédriques. L'autre moitié des ions ferriques occupe le huitième des sites tétraédriques. Dans la magnétite stoechiométrique, Fe(II)/Fe(III) = 0.5 mais le fer divalent peut être substitué par d'autres cations divalents tels que Mn ou Zn.

La structure de la maghémite (γFe_2O_3) est similaire à celle de la magnétite à la différence que le fer est quasi essentiellement sous forme trivalente. Certains sites sont vacants de façon à compenser l'oxydation du fer divalent.

- Oxydes et hydroxydes de fer mal cristallisés :

La structure de la feroxyhyte (δFeOOH) est composée de chaînes d'octaèdres liés entre eux par les arêtes. Sa structure est proche de celle de l'hématite, mais désordonnée (Drits et al., 1993a).

La ferrihydrite, identifiée par Chukhrov et al. (1973), présente une structure désordonnée. Les ferrihydrites sont généralement classées en fonction du nombre de raies observées en diffraction X. La ferrihydrite 2 raies (2Fh) peu cristallisée, possède deux larges bandes de diffraction à 2.59 Å et 1.49 Å, et la ferrihydrite 6 raies (6Fh) mieux cristallisée possède 6 raies de diffraction situées à 3.2-3.3 Å, 2.51 Å, 2.25 Å, 1.98 Å, 1.73 Å et 1.48 Å (Drits et al., 1993b). La ferrihydrite 6 raies est un composé dont la structure locale est intermédiaire entre l'hématite (αFe_2O_3,), la lépidocrocite (γFeOOH), et la goethite (αFeOOH). Elle est constituée de nanodomaines αFeOOH dans lesquels les groupes O et OH ont le même ordre local et sa structure peut être considérée comme une mosaïque de simples et de doubles chaînes octaédriques de longueur variable liées par les sommets (Figure I-11) (Manceau et Drits, 1993).

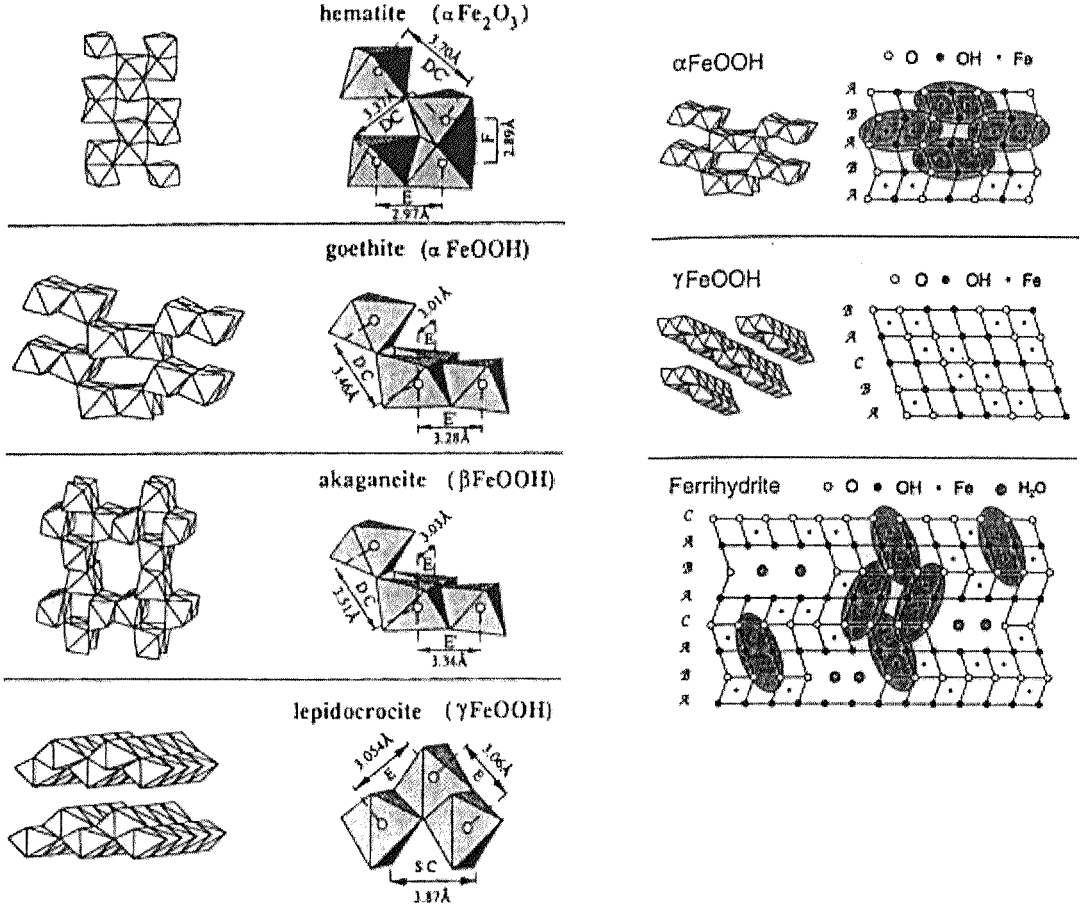


Figure I-11 : Structure de cinq oxyhydroxydes de fer : l'hématite, la goethite, l'akaganéite, la lépidrocrocite et la ferrihydrite (d'après Manceau et Drits, 1993 et Spadini et al., 1994). La colonne de droite présente la projection de l'empilement anionique. La ferrihydrite comprend des micro-domaines de α-FeOOH (ellipses).

I.3.2.2.2.3. Réactivité des oxyhydroxydes de fer

Les sites de complexation des oxyhydroxydes de fer sont constitués par les groupements hydroxyles (Cornell et Schwertmann, 1996). Les groupements ne possèdent pas tous la même réactivité. Par exemple, la goethite présente plusieurs types d'hydroxyles dont la réactivité est fonction de la coordination de O dans FeOH qui peut être lié à un, deux, ou trois atomes Fe^{3+}. D'après Sposito (1989), seuls les groupements OH de surface liés à un seul atome Fe^{3+} ayant fixé une molécule d'eau agissent comme des groupes amphotères et sont susceptibles de fixer des cations. Les oxyhydroxydes de fer ont une capacité d'adsorption élevée vis-à-vis des métaux, liée à leur surface spécifique élevée, souvent supérieure à $100 m^2/g$ (Cornell et Schwertmann, 1996). Les oxydes de fer présentent un pH_{PCN} généralement compris entre 6 et 9 (Cornell et Schwertmann, 1996), ce qui favorise l'adsorption des cations à pH élevé.

Généralement, l'adsorption des cations en surface des oxyhydroxydes de fer comprend deux étapes. La première correspond à une adsorption très rapide contrôlée par la diffusion en solution. La seconde plus lente est attribuée à divers mécanismes tels que la précipitation de surface, la formation de solutions solides, la diffusion dans le réseau cristallin... (Davis et Kent, 1990). L'importance de cette seconde étape dépend des paramètres de la solution comme le pH, l'activité des ions et le temps d'équilibre (Dzombak et Morel, 1990).

I.3.2.2.2.4. Fixation des métaux par les oxyhydroxydes de fer et cas identifiés dans le milieu naturel

L'adsorption des cations métalliques sur les oxyhydrohydes de fer se fait principalement sous forme de complexes de sphère interne. Ce mécanisme d'adsorption a été notamment rapporté pour Pb sur la ferrihydrite (Ford et al., 1999), Zn sur la goethite (Schlegel et al., 1997), Cu sur la goethite (Bochatay et al., 1997). La formation de complexes multinucléaires en surface des oxyhydroxydes de fer est également possible et a été mise en évidence pour du chrome (polymères γCrOOH) à la surface de la goethite (Charlet et Manceau, 1992). Les oxyhydroxydes de fer ont également la possibilité d'inclure Zn^{2+} dans leur réseau. C'est le cas des spinelles zincifères de type $Fe_2^{3+}Fe_{1-x}^{2+}Zn_xO_4$. Ainsi la franklinite ($ZnFe_2O_4$) a été identifié dans des sols pollués (Juillot, 1998). Le zinc peut donc être substitué au fer dans les sites octaédriques et a été identifié dans des goethites naturelles (Manceau et al., 2000b). Juillot (1998) identifie également Zn^{2+} substitué à Fe^{2+} dans les sites tétraédriques de la magnétite contenue dans des sols pollués. Ce mécanisme de substitution a été également observé pour Cd (Spadini et al., 1994) dans la goethite ou Cr dans la goethite (Charlet et Manceau, 1992).

Le zinc adsorbé sur la ferrihydrite est identifié comme phase majoritaire d'un sédiment d'un site de drainage minier par Hochella Jr et al. (1999). Martin et Kempton (2000) proposent d'utiliser des oxyhydroxydes de fer hydratés pour fixer les contaminants métalliques (Cr, As) dans les aquifères aérés.

I.3.2.2.3. Les oxydes de manganèse

I.3.2.2.3.1. Diversité, occurrence et formation

Bien que le manganèse soit un élément peu abondant dans la croûte terrestre (0.1% en masse) et dans les sols (0.06%) (Bowen, 1979; Schacklette et Boerngen, 1984), il forme dans les environnements oxiques des oxydes assez répandus. Cet enrichissement résulte de phénomènes d'oxydation et de réduction. Dans le milieu naturel, Mn possède trois états d'oxydation (+2, +3 et +4). Mn^{2+} est la forme la plus soluble et, dans les milieux oxygénés, tend à s'oxyder et à précipiter sous forme d'oxydes mixtes Mn^{3+} et Mn^{4+} (Stumm et Morgan, 1996). En conditions oxydantes, les oxydes de Mn(IV) sont généralement les plus stables.

Les oxydes de manganèse peuvent être scindés en deux grandes familles, phyllomanganates et tectomanganates, selon l'arrangement structural des octaèdres de manganèse. Les phyllomanganates sont les plus abondants dans les sols (Sposito, 1989; Alloway, 1995).

I.3.2.2.3.2. Structures des oxydes de manganèse

L'unité structurale commune aux oxydes de Mn(IV) est l'octaèdre $[MnO_6]^{8-}$. L'association des octaèdres se fait par arêtes (phyllomanganates) ou par arêtes et sommets (tectomanganates). Les phyllomanganates présentent une structure lamellaire alors que les tectomanganates possèdent une structure tridimensionnelle en forme de tunnel.

Les phyllomanganates :

Leur structure se compose de feuillets d'octaèdres de manganèse associés par les arêtes et séparés les uns des autres par un espace interfoliaire. Selon l'occupation de l'espace interfoliaire, on distingue deux types de phyllomanganates.

Dans le premier type de phyllomanganates, l'espace interfoliaire forme un nouveau feuillet d'octaèdres dont les cations peuvent être différents du manganèse. Il s'agit par exemple de la lithiophorite $[(Li,Al)MnO_2OH_2]$ dans laquelle les feuillets Mn alternent avec des feuillets (Li, Al) (Post et Appleman, 1994), ou de l'asbolane dans laquelle les feuillets Mn alternent avec des feuillets Ni, Co, Co-Ni ou Mn (Figure I-12) (Manceau et al., 1987).

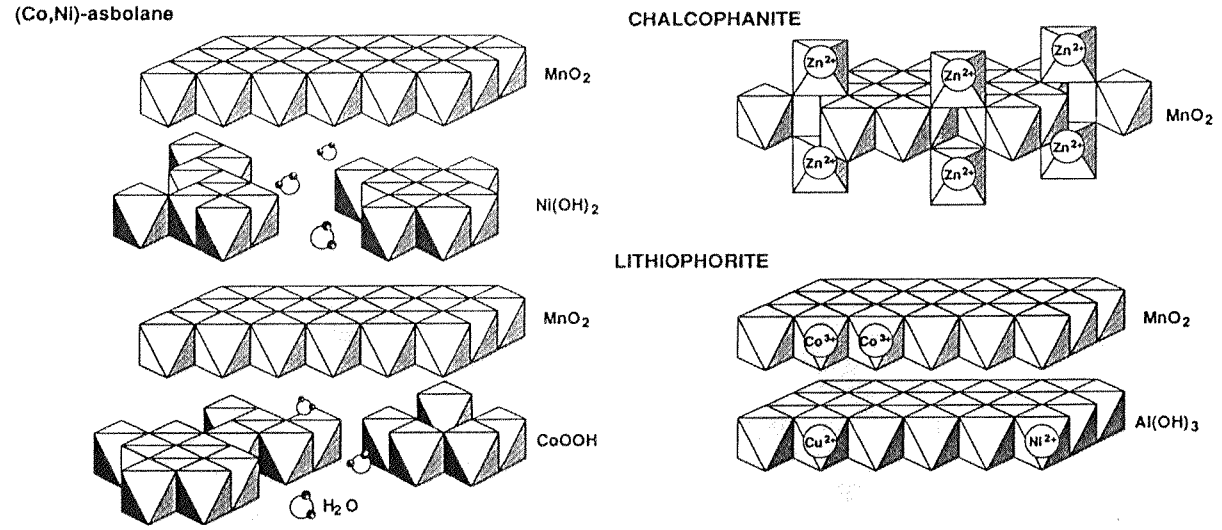


Figure I-12 : Structure de la lithiophorite, de l'asbolane-(Ni, Co) et de la chalcophanite. D'après Manceau et al. (1989) et Manceau et al. (1987).

Le second type de phyllomanganate est caractérisé par un espace interfoliaire occupé par des cations et des molécules d'eau. Les feuillets possèdent un déficit de charge provenant des substitutions d'ions Mn^{4+} par Mn^{3+} et/ou des lacunes au sein des feuillets. Leur électroneutralité est rétablie par des cations interfoliaires dits compensateurs de charge qui peuvent être hydratés. Les oxydes diffèrent par leur état d'hydratation ; on distingue d'une part les oxydes anhydres comme $Na_2Mn_3O_7$ et les oxydes de formule générale $A_2Mn_3O_8$ (A= Mn, Cd, Cu, Co, Zn, Ca), et d'autre part les oxydes hydratés. Parmi ces composés hydratés, la chalcophanite $ZnMn_3O_7$, $3H_2O$ est un modèle structural classique (Figure I-12). Sa structure se compose de feuillets de Mn^{4+} dont un site sur sept est vacant. Deux ions Zn^{2+} viennent se fixer de part et d'autre de ces lacunes et compensent ainsi le déficit de charge (Wadsley, 1955; Post et Appleman, 1988).

Les autres oxydes de manganèse hydratés incluent des composés tels que les manganates-10Å (busérite) et les manganates-7Å (birnessite). Les termes 10Å et 7Å font référence à la position de la première raie intense sur les diagrammes de rayons X. La busérite possède deux couches d'eau dans l'espace interfoliaire et elle se transforme en birnessite par perte d'une couche d'eau (Potter et Rossman, 1979; Giovanoli, 1980).

Il existe deux variétés de birnessite, caractérisées par deux structures distinctes (Drits et al., 1997; Silvester et al., 1997) (Figure I-13).

La birnessite monoclinique est synthétisée en milieu basique. Des molécules d'eau et des ions Na^+, qui peuvent être remplacés par des alcalins ou alcalino-terreux, sont situés dans l'espace interfoliaire. La structure de la birnessite monoclinique se compose de deux rangées de chaînes d'octaèdres $[MnO_6]^{8-}$ alternant avec une rangée d'octaèdres $[MnO_6]^{9-}$ le long de l'axe a (Figure I-13).

La birnessite hexagonale est synthétisée en milieu acide à partir de la birnessite monoclinique. Les ions Na^+ interfoliaires sont remplacés par des protons et la moitié des sites octaédriques contenant Mn^{3+} se vident. Les ions Mn^{3+} viennent se fixer à l'aplomb des sites laissés vacants (Figure I-13). Dans le milieu naturel, l'empilement des feuillets de la birnessite hexagonale est

souvent turbostratique (Chukhrov et al., 1985) et le minéral correspondant est nommé HMO (hydrous manganese oxide) ou vernadite (δMnO_2).

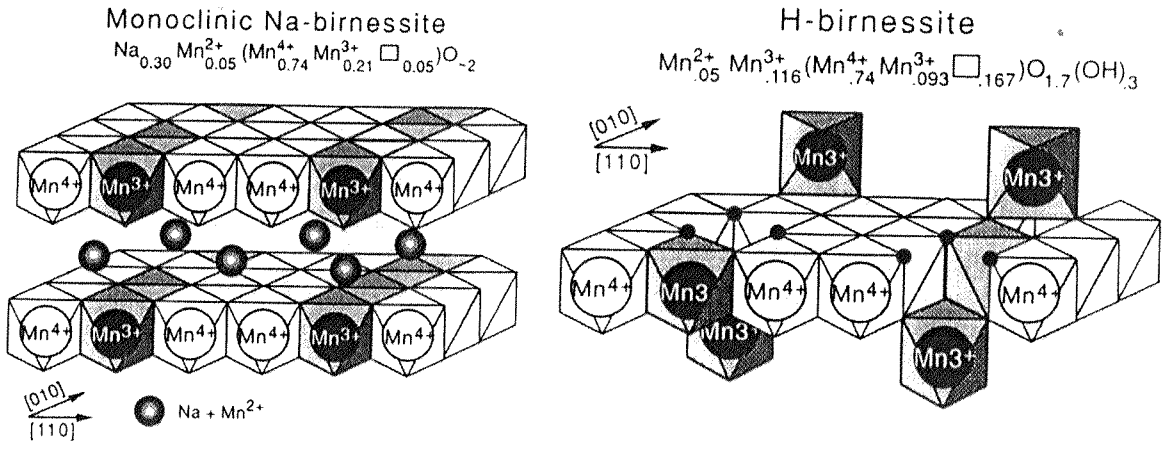


Figure I-13 : Représentation structurale des deux principales formes de birnessite. D'après Silvester et al. (1997).

Les tectomanganates

Les tectomanganates correspondent à des chaînes linéaires, simples ou multiples, d'octaèdres de manganèse $Mn(O,OH)_6$ associés par les arêtes. Ces chaînes sont associées par partage de sommets entre octaèdres, créant ainsi des tunnels de dimension variable. Les tectomanganates sont classés en fonction de la dimension du tunnel.

Les ions Mn^{4+} peuvent être substitués par des ions Mn^{3+} ou Mn^{2+} et la charge induite peut être compensée par des cations situés dans le tunnel. La nature des cations compensateurs de charge est fonction de la taille du tunnel. Les minéraux de ce groupe sont d'ailleurs classés selon la dimension du tunnel, notée [m,n] où m et n sont des entiers correspondant au nombre de chaînes associées par arêtes. Lorsque la section du tunnel est petite, les oxydes sont uniquement composés d'ions Mn^{n+} et O^{2-}. Le déficit de charge provenant des substitutions Mn^{4+}/Mn^{3+} ne peut être compensé que par des groupements hydroxyles car la taille du tunnel est trop petite pour permettre l'insertion d'autres cations compensateurs de charge. Cette catégorie d'oxydes comprend la pyrolusite (MnO_2) et la ramsdellite (αMnO_2) (Figure I-14). Lorsque la taille du tunnel augmente, le déficit de charge est neutralisé par la présence de cations compensateurs de charge (A^{n+}) comme Ba, Na, K ou Ca (Potter et Rossman, 1979). Les oxydes sont composés de Mn^{n+}, A^{n+} et (O^{2-}, OH^-). Les principaux représentants de ce groupe sont la hollandite (Ba, Na, K)$Mn_8(O, OH)_{16}$, le cryptomélane $K_2Mn_8O_{16}.nH_2O$, le psilomélane $(Ba, H_2O)_2Mn_5O_{10}$ et la todorokite $(Na, Ca, K)_{0.3\text{-}0.7}Mn_6O_{12}.nH_2O$ (Figure I-14).

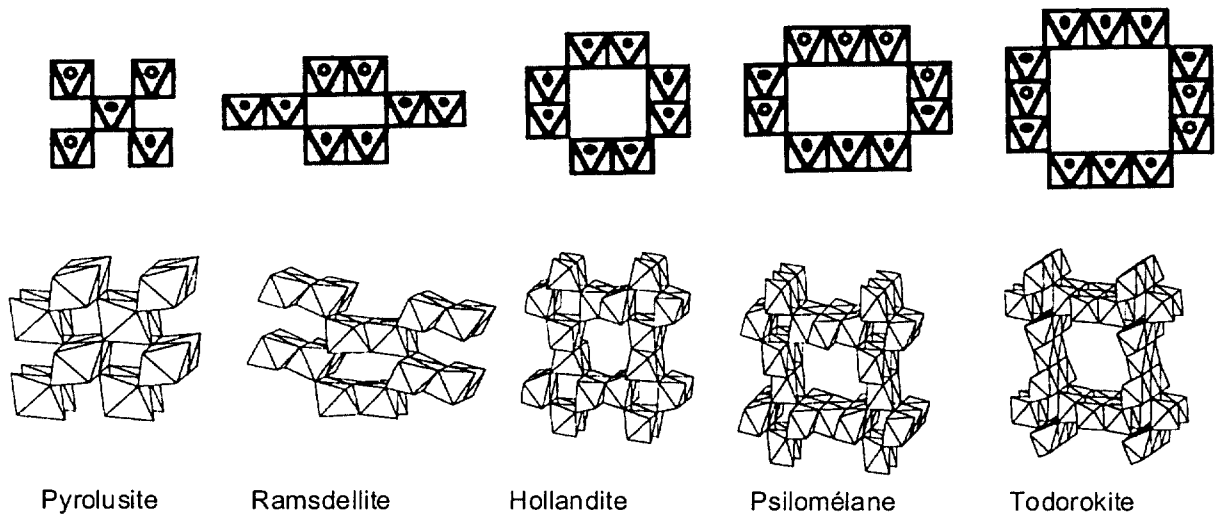


Figure I-14 : Représentation polyédrale des principaux tectomanganates. D'après Manceau et Combes (1988) et Manceau et Charlet (1992).

I.3.2.2.3.3. Réactivité des phyllomanganates

Les birnessites étant les oxydes de manganèse les plus abondants dans les sols, nous n'aborderons que ces espèces minérales. Les birnessites monoclinique et hexagonale possèdent une charge permanente et une charge variable. Du fait de leur chimie et structure différentes, l'origine et la proportion de ces charges sont différentes.

Dans la birnessite monoclinique, la charge permanente provient de la substitution de 1/3 des ions Mn^{4+} par des ions Mn^{3+} dans le feuillet (Drits et al, 1997). Ce déficit de charge est compensé par la présence de cations interfoliaires (Na^+, K^+, Ca^{2+}...) liés par des forces électrostatiques avec la surface, et par quelques ions Mn^{2+} minoritaires. La substitution des ions Mn^{4+} par les ions Mn^{3+} est à l'origine d'une charge de surface élevée qui est égale à 300 meq/100g. La charge variable provient de la rupture du réseau cristallin en bordure des feuillets et à l'insaturation des ions (O et Mn).

Dans la birnessite hexagonale, la charge permanente provient de la présence de 1/6 de lacunes et à la présence de 1/9 d'ions Mn^{3+} dans le feuillet. Le déficit de charge est compensé par la présence d'ions Mn^{2+}, et de protons dont la proportion est fonction du pH final. La proportion de mangasène interfoliaire est en revanche fonction du pH de synthèse : à pH 2, 67% des lacunes sont recouvertes par Mn^{3+} et 33% par des protons, à pH 5, les lacunes sont recouvertes par 67% de Mn^{3+} et 33% de Mn^{2+}. Les cations de manganèse interfoliaires sont liés à 3 atomes d'oxygène du feuillet par des liaisons iono-covalentes, ce qui fait que cette variété ne possède pas de capacité d'échange cationique, malgré la présence d'une charge permanente. Les réactions acido-basiques jouent un rôle important du fait de la présence de protons sur les sites de bordure et à l'aplomb des lacunes.

Le point de charge nulle des birnessites est généralement inférieur à 3 (Sposito, 1989) et, dans les milieux naturels, la charge de surface est donc généralement négative, favorisant l'adsorption des cations. Divers auteurs (Gadde et Laitinen, 1974; McKenzie, 1980...) ont étudié l'adsorption des métaux sur les birnessites mais ont utilisé de nombreux protocoles de synthèse différents, sans

caractériser la structure minérale : il est donc impossible de relier la réactivité de ces birnessites synthétiques à leur stucture.

I.3.2.2.3.4. Fixation des métaux par les phyllomanganates et cas identifiés dans le milieu naturel

La birnessite monoclinique est synthétisée à des pH compris entre 8 et 10. Il n'est pas possible d'échanger les cations alcalins et alcalino-terreux interfoliaires par Zn^{2+} à ces valeurs de pH car le métal s'hydrolyserait et formerait des polymères ou précipités de surface.

En revanche la birnessite hexagonale est susceptible d'asorber les cations métalliques. Silvester et al. (1997) étudient la fixation du zinc par la birnessite hexagonale et montrent que le zinc est adsorbé de façon spécifique, dans les sites octaédriques situés à l'aplomb des lacunes. Les octaèdres partagent des sommets triples avec les octaèdres occupés par le manganèse. Contrairement à la chalcophanite, les atomes de zinc ne forment pas nécessairement de paires de part et d'autre des lacunes (Figure I-15).

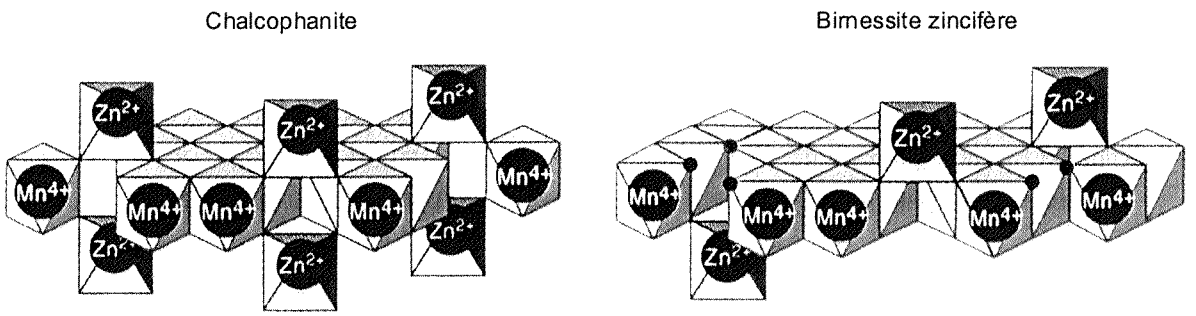


Figure I-15 : Structure de la chalcophanite et de la birnessite zincifère. D'après Wadsley (1955), Post et Appleman (1988) et Silvester et al. (1997).

La fixation du zinc à l'aplomb des lacunes octaédriques a été identifiée dans trois cas de sols pollués. Manceau et al. (2000a) déterminent que 20% du zinc de la fraction < 2 µm du sol de Mortagne du Nord (Nord-Pas de Calais) est adsorbé de cette façon sur la birnessite. Hargé (1997) identifie ce mécanisme de fixation pour 80% du zinc contenu dans le sol d'Ambarès (Gironde) amendé par des boues de station d'épuration, pour 80% du zinc contenu dans des nodules présents dans certains sols du Morvan, et 20% du zinc contenu dans la fraction fine de ces mêmes sols.

Certains cations adsorbés à l'aplomb des lacunes peuvent ultérieurement migrer dans la lacune foliaire sous-jacente et se substituer au manganèse. Ce phénomène a été mis en évidence pour Cr^{3+} dans des birnessites (Manceau et Charlet, 1992).

I.3.2.2.4. Les carbonates

I.3.2.2.4.1. Diversité, occurrence et formation

Le calcium et le magnésium représentent respectivement 4.1% et 2.3 % en masse de la croûte terrestre , et 2.4% et 0.9% en masse des sols (Bowen, 1979; Schacklette et Boerngen, 1984). Les minéraux carbonatés les plus fréquents dans les sols et les sédiments sont la calcite ($CaCO_3$) et la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$). La calcite magnésienne $Ca_{1-y}Mg_yCO_3$, minéral secondaire, est souvent formée par coprécipitation à partir de solutions enrichies en magnésium. De la même façon que les oxydes secondaires, les carbonates Ca/Mg sont souvent présents sous forme d'enrobages autour d'autres minéraux (Sposito, 1989).

I.3.2.2.4.2. Structure et réactivité des carbonates

La structure de la calcite se compose d'octaèdres CaO_6 qui partagent les sommets avec les groupements CO_3 situés dans le même plan, et avec les octaèdres CaO_6 situés au-dessus et au-dessous.

De nombreux processus impliquant les carbonates sont contrôlés par leur propriétés de surface (Stumm et Morgan, 1996). Leur surface présente des groupes hydroxyles et carbonyles (>MeOH et $>CO_3H$ dans un solide $MeCO_3$) capables de fixer des ions en solution (Stipp et Hochella Jr, 1991). Du fait de la forte solubilité des minéraux carbonatés, l'interface entre la solution et les minéraux est particulièrement instable. En effet, cette interface est, entre autre, le siège de réactions de dissolution et de précipitation qui génèrent un flux continu de cations et de carbonates à la surface des solides. Ainsi, les réactions de fixation des ions sur ces solides sont particulièrement complexes, mêlant des phénomènes de complexation - précipitation de surface et de co-précipitation (Davis et Kent, 1990).

I.3.2.2.4.3. Fixations des métaux par les carbonates et cas identifiés dans le milieu naturel

La complexité des phénomènes de sorption sur les carbonates peut être illustrée par les études relatives au zinc et cadmium. Zachara et al. (1991) montrent que la majorité du zinc adsorbé à la surface de la calcite, reste hydratée jusqu'à son incorporation dans le solide par recristallisation. En revanche, Cd et Mn forment des précipités de surface anhydres. D'après Stipp et al. (1992), Cd^{2+} est adsorbé sur la calcite puis diffuse dans le réseau cristallin conduisant à une solution solide. Lamble et al. (1997) et Reeder et al. (1999) montrent que, dans des échantillons de calcite naturelle et synthétique contenant du zinc, Zn est substitué à Ca dans les sites octaédriques et que, du fait des rayons ioniques différents, cette substitution s'accompagne d'une distorsion de l'octaèdre. Selon ces études, le zinc incorporé dans le réseau carbonaté ne forme pas d'impureté de $ZnCO_3$. Les auteurs proposent que Zn adsorbé sur les sites de surface de la calcite est incorporé à la structure de la même façon que Ca.

Dans les environnements calcaires le zinc peut former de l'hydrozincite ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$), ou de la smithsonite ($ZnCO_3$) (Sposito, 1989). Kalbasi et al. (1978) ont identifié les deux minéraux dans des sols calcaires (pH> 8) amendés par $ZnSO_4$ et Mattigod et al. (1986) ont identifié de la smithsonite dans un sol pollué par des déchets miniers. Toutefois, de façon générale, les études relatives aux sols et sédiments pollués n'ont pas montré une forte affinité du zinc pour les carbonates.

I.3.2.2.5. Les phosphates

I.3.2.2.5.1. Diversité et occurence

Le phosphore est relativement peu abondant dans la croûte terrestre (0.1%) et dans les sols (0.04%) (Bowen, 1979; Schacklette et Boerngen, 1984). Dans les sols et sédiments, le phosphore est majoritairement sous forme d'orthophosphate (PO_4^{3-}). Les minéraux les plus fréquents sont l'apatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(F, OH)_2$), les orthophosphates d'aluminium ($AlPO_4$), de calcium ($Ca_3(PO_4)_2$) et de fer ($FePO_4$). Les apatites naturelles peuvent être scindées en deux séries ; la série des apatites où Ca est le cation dominant, et la série des pyromorphites où Pb est majoritaire.

I.3.2.2.5.2. Réactivité des phosphates, fixation des métaux et cas identifiés dans le milieu naturel

Les divers phosphates sont capables de piéger les éléments métalliques par adsorption, substitution ou précipitation. Les phénomènes de sorption sur l'hydroxyapatite ont été largement étudiés.

Les groupements de surface susceptibles de fixer les ions sont >POH, >PO^-, >CaOH. Xu et al. (1994) proposent que le zinc forme des complexes de surface >$POZn^+$ mais que le métal peut également coprécipiter. Ma et al. (1994) suggèrent que Zn précipite sous forme de $Zn_3(PO_4)_2$ en présence d'hydroxyapatite. Cd et Pb précipitent rapidement sous forme de phosphate en excès de phosphate et lorsque le pH n'est pas trop bas (>3) (Ayati et Madsen, 2000).

Les substitutions isomorphiques sont fréquentes et la formule de l'hydroxyapatite peut être exprimée par $N_{10}(RO_4)_6Y_2$ où N= Ca^{2+}, Pb^{2+}, Na^+, K^+, Sr^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} ou Al^{3+}, et RO_4= PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, HPO_4^{2-}, $P_2O_7^{4-}$, AsO_4^{3-}, VO_4^{3-}, SO_4^{2-} ou SiO_4^{4-}, et Y= OH^-, F^-, Cl^-, H_2O ou Br^- (Ma et al., 1994). Ces substitutions affectent la cristallinité du minéral et par conséquent sa stabilité. Séry et al. (1996) montrent que Cd est substitué à Ca dans des apatites naturelles.

La pyromorphite ($Pb_5(PO_4)_3Cl$) a été identifiée à plusieurs reprise comme le composé plumbifère dominant dans des sols pollués initialement par la galène (Cotter-Howells et al., 1994; Ruby et al., 1994). L'affinité de l'hydroxyapatite pour le plomb est telle que ce minéral a été proposé pour immobiliser le plomb dans les sols contaminés (Ma et al., 1993; Ma et al., 1994; Laperche et al., 1996; Zhang et Ryan, 1998).

Dans les sols et sédiments pollués, les phosphates de zinc ont été plus rarement signalés. Seul $Zn_3(PO_4)_6$, $4H_2O$ a été détecté dans un sol pollué (Kalbasi et al., 1978). Toutefois, des

associations Zn/P en liaison avec des structures biologiques ont été observées. Ainsi, Webb et al. (2000) identifient une association entre Zn, P et Fe dans des particules lacustres contaminées, en liaison avec des structures biotiques. De même, Sarret et al. (1998b) montrent que Zn est principalement complexé à quatre groupements PO_4 dans les parois cellulaires d'un champignon filamenteux.

I.3.2.2.6. Les sulfures et les sulfates

I.3.2.2.6.1. Diversité, occurrence et formation

Le soufre est très peu abondant dans la croûte terrestre (0.03%) mais mais sa teneur augmente dans les sols (0.2%) (Bowen, 1979; Schacklette et Boerngen, 1984). Dans les sols bien drainés et aérés, la majorité du soufre inorganique se trouve sous forme de sulfates. En revanche, dans des milieux peu ou pas oxydés (sols mal drainés, engorgés d'eau, sédiments anoxiques), il se trouve sous forme de sulfures qui vont jusqu'à contrôler la solubilité des métaux tels que le zinc (Gilmour et Kittrick, 1979; Dyrssen et Kremling, 1990).

Les formes soufrées métalliques identifiées dans les environnements pollués sont souvent d'origine anthropique et proviennent de sources telles que les émissions de poussières industrielles, les dépôts de minerais ou l'épandage de boues. Dans les milieux anoxiques, outre la provenance anthropique directe, les sulfures métalliques peuvent être diagénétiques. En effet, en conditions anaérobies, H_2S produit par les microorganismes est en partie réoxydé, mais une fraction réagit pour former des sulfures métalliques, parmi lesquels les sulfures de fer sont les plus abondants (Alloway, 1995). Ainsi, la troilite, la mackinawite ou la pyrrhotite (FeS), la greigite (Fe_3S_4), et la pyrite (FeS_2) jouent un rôle important dans le cycle du soufre en milieu anoxique.

La pyrite, ubiquiste, est le plus abondant de ces produits. Sa formation est sujette à controverse. LutherIII et al. (1980) proposent que FeS_2 pourrait précipiter directement sans la présence de précurseur alors que Berner (1967) et Snider et Mackin (1989) argumentent qu'un précurseur FeS est nécessaire. La cinétique de la réduction pourrait être un facteur expliquant que, lorsque la réduction est rapide, des sulfures solubles comme FeS amorphe se forment préférentiellement à des oxydes plus stables. Dans les sédiments, de la pyrite framboïdale a souvent été observée mais son origine n'est pas encore clairement élucidée (Wilkin et Barnes, 1997; Butler et Rickard, 2000).

LutherIII et al. (1999) proposent que la sphalérite ZnS se forme en milieu aqueux à partir de Zn(II) et S(II) et par l'intermédiaire d'aggrégats de $[Zn_3S_3]$ et $[Zn_4S_6^{4}]$.

Dans le milieu naturel, il existe de nombreux sulfures métalliques dont les solubilités sont reportées dans le Tableau I-5. Ces valeurs montrent, entre autre, que ZnS est plus soluble que PbS, CdS et FeS_2.

Tableau I-5 : Solubilité de quelques sulfures (25°C, I=0). D'après Stumm et Morgan (1996).

$HS^- = S^{2-} + H^+$	$LogK_2$ = -13 à -19	
$MeS(s) + H^+ = Me^{2+} + HS^-$	$K_s = K_{so}K_2^{-1}$	
$M_2S(s) + H^+ = 2M^+ + HS^-$	$K_s = K_{so}K_2^{-1}$	
Sulfures	Log Ks	Référence
MnS	0.17	(Dyrssen et Kremling, 1990)
FeS (mackinawite)	-3.6	(Davison, 1991)
Fe_3S_4 (greigite)	-4.4	(Davison, 1991)
FeS_2 (pyrite)	-16.4	(Davison, 1991)
ZnS (sphalerite)	-10.93	(Dyrssen et Kremling, 1990)
ZnS (wurtzite)	-8.95	(Dyrssen et Kremling, 1990)
CdS (greenockite)	-14.36	(Daskalakis et Helz, 1992)
PbS (galène)	-13.97	(Dyrssen et Kremling, 1990)

Dans les sols acides, les sulfates résultent de l'oxydation des sulfures. Ils peuvent également avoir une origine directe anthropique, liée notamment à la combustion des pétroles, des charbons ou des déchets ménagers qui émettent dans l'atmosphère SO_2 et H_2S. Toutefois, les sulfates sont relativement solubles, et de ce fait leur présence dans les sols ou sédiments est assez limitée. Pour exemple, les solubilités de la zinkosite ($ZnSO_4$) et de l'anglésite ($PbSO_4$) sont :

$ZnSO_4(s) = Zn^{2+} + SO_4^{2-}$ LogK = 3.55 à 25°C et I = 0 (Wagman et al., 1982)

$PbSO_4(s) = Pb^{2+} + SO_4^{2-}$ LogK = -7.85 à 25°C et I = 0 (Helgeson et al., 1978)

I.3.2.2.6.2. Structure des sulfures métalliques

Quasiment tous les sulfures métalliques sont des solides cristallins (Vaughan et Craig, 1978). La pyrite possède une symétrie cubique. Les atomes de fer forment des octaèdres avec les atomes de soufre et les distances Fe-S sont de 2.25 Å (Brostigen et Kjekshus, 1969) (Figure I-16).

La sphalérite (ZnS) présente une symétrie cubique. Le zinc est tétracoordonné par des atomes de soufre et les distances Zn-S sont de 2.34 Å (Skinner, 1959) (Figure I-16). La wurtzite (ZnS) est hexagonale et le zinc est lié à quatre atomes de soufre situés à 2.34 Å de façon analogue à la sphalérite (Figure I-16). La wurzite est une phase de haute température (>1000°C) (Vaughan et Craig, 1978). La sphalérite et la wurtzite peuvent être distinguées par diffraction des rayons X puisque les trois raies les plus intenses se situent à 3.31 Å, 3.13 Å et 2.93 Å pour la wurtzite et à 3.12 Å, 2.70 Å et 1.91 Å pour la sphalérite selon la base de données JCPDS (Nuffield, 1966). En revanche, les distances Zn-S (2.34 Å) et Zn-Zn (2.82 Å) sont similaires dans les deux phases; il n'est donc pas

possible de différencier les deux phases par l'étude des premières sphères de coordination de Zn par spectroscopie EXAFS.

Le fer peut être souvent substitué au zinc dans la sphalérite (56% mol FeS d'après Barton et Toulmin, 1963) et FeS métastable a été observé en association avec la sphalérite (Takeno et al., 1970).

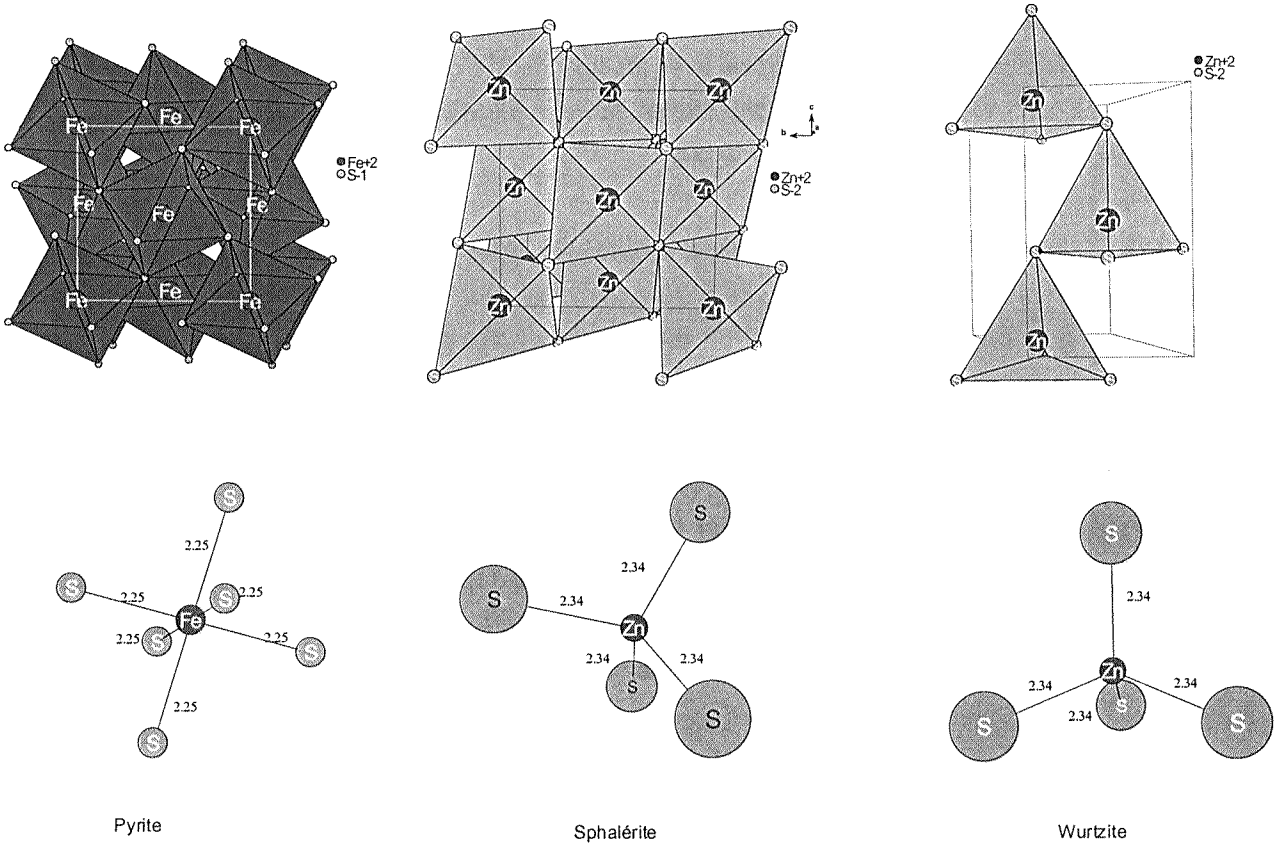


Figure I-16 : Structure de la pyrite (Brostigen et Kjekshus, 1969), de la sphalérite (Yeh et al., 1992) et de la wurtzite (Kisi et Elcombe, 1989). Les distances sont en Angströms.

I.3.2.2.6.3.Réactivité des sulfures

Les interactions chimiques avec les sulfures jouent un rôle majeur dans le transport et le devenir des éléments traces (Berner, 1981). Les ions métalliques peuvent être associés aux sulfures de deux façons, par adsorption et réaction dite métathétique (Davis et Kent, 1990).

La réaction métathétique s'écrit : $A_xS(s) + yB^{n+} = B_yS(s) + xA^{m+}$ avec x=2/m et y=2/n.

La réaction est contrôlée par la plus faible solubilité de $B_yS(s)$ en comparaison de $A_xS(s)$. Le remplacement des premières couches de $A_xS(s)$ se fait rapidement et la réaction peut être réversible. Cette réversibilité intervient par exemple en présence d'un complexant qui a une plus forte affinité pour B^{n+} que A^{m+}. Les réactions métathétiques sont importantes dans le milieu naturel car la mackinawite (FeS) est plus soluble que les sulfures de la plupart des métaux de transition (Framson et Leckie, 1978).

Les phénomènes d'adsorption sur les sulfures ont été étudiés pour des métaux dissous qui forment des sulfures plus solubles que le sulfure adsorbant (Wolf et al., 1977; Park et Huang, 1989). Les groupes fonctionnels de surface ont été identifiés comme >MOH et >SH. Pour des concentrations importantes en M^{n+}, les groupements >MOH sont majoritaires, alors que pour de faibles concentrations en M^{n+} ils sont minoritaires par rapport aux groupements >SH (Park et Huang, 1987). Certains auteurs suggèrent que seuls les groupements >MOH sont réactifs, de façon similaires aux oxydes, mais l'oxydation de la surface des sulfures étudiés pourrait expliquer cette hypothèse.

La tendance à former des complexes avec les ligands SH^- et S^{2-} est particulièrement marquée pour les cations Zn^{2+}, Cu^{2+} , Pb^{2+}, Cd^{2+}. Ces métaux forment par des liaisons covalentes des sulfures stables et des complexes solubles avec S^{2-} et HS^-.

Les réactions envisageables des ions métalliques avec la pyrite (ou FeS) sont, d'après LutherIII (1999):

- $Fe(Me)S + S \Rightarrow Fe(Me)S_2$ Formation de pyrite et inclusion métallique
- $Fe(Me)S + H_2S \Rightarrow Fe(Me)S_2 + H_2$ Formation de pyrite et inclusion métallique
- $FeS_2 + Me^{2+} \Rightarrow Fe\text{-}S\text{-}S\text{-}Me$ Adsorption métallique sur la pyrite
- $Fe\text{-}S\text{-}S\text{-}Me \Rightarrow Fe(Me)S_2$ Inclusion métallique dans la pyrite

Les éléments traces peuvent coprécipiter ou s'adsorber sur les sulfures de fer. Cependant, les cinétiques de réaction d'échange de Zn, Pb et Cd sont plus rapides que celles du fer(II) et leurs composés sulfurés précipitent avant la formation de FeS et FeS_2. Par conséquent, ces métaux sont peu incorporés dans la pyrite et FeS (Morse et LutherIII, 1999).

I.3.2.2.6.4. Cas identifiés dans les sols et les sédiments

Des sulfures de zinc ont été identifiés sous forme de petites particules (< 5 µm) dans des poussières émises par une usine pyrométallurgique de plomb (Sobanska et al., 1999). Le minerai de base utilisé se compose principalement de PbS mais contient également des teneurs non négligeable de ZnS (jusqu'à 10%). Le fait de trouver ZnS dans les poussières indique que ZnS n'est pas totalement oxydé lors du grillage du minerai et est rejeté dans le milieu naturel.

Dans une étude sur les sédiments du canal de Venise (Italie), Zaggia et Zonta (1997) observent que la forme majoritaire du zinc est ZnS. Lee et Kittrick (1984) mettent en évidence que 83% des particules zincifères d'un sédiment portuaire sont sous forme ZnS. Parkman et al. (1996) identifient le zinc essentiellement sous forme de sphalérite dans un sédiment anoxique de cours d'eau de drainage minier. De même, ZnS est identifié sous forme de particules résiduelles de minerai inférieures à 1 µm comme minéral zincifère dominant dans un sédiment de drainage d'un site minier (O'Day et al., 1998). Les mêmes auteurs montrent que le zinc est principalement (~80%) sous forme de ZnS dans un sédiment de la baie de San Francisco, site ayant connu une forte activité industrielle et militaire (O'Day et al., 2000). Song et al. (1999) concluent également que la sphalérite est la forme prédominante du zinc contenu dans la fraction grossière issue d'un site d'enfouissement de déchets miniers et issue des sédiments de cours d'eau de ce site.

I.3.2.2.7. La silice

La silice, majoritairement sous forme de quartz dans les environnements de surface, et les silicates ont la possibilité de se solubiliser en acide silicique (H_4SiO_4) et de former en présence d'éléments traces des silicates hydratés. Ainsi, la formation d'argiles cobaltifères et nickellifères en surface de grains de quartz a été mise en évidence respectivement par Bonneviot et al. (1989) et Manceau et al. (1999). Des expériences de cristallogénèse d'argiles ont montré qu'il était possible de synthétiser des smectites Ni, Co, Zn, Fe et Cu à partir d'un mélange de silicate de sodium ($SiO_2.Na_2O$) et de sels métalliques à 25°C et que les cations étaient exclusivement présents dans les sites octaédriques (Decarreau, 1981; Decarreau, 1985).

Dans des sols pollués, Hargé (1997) et Manceau et al. (2000a) ont mis en évidence la présence de phyllosilicates zincifères. Sur la base de données thermodynamiques, Manceau et al. (2000a) proposent qu'il y a néoformation de ces phyllosilicates dans le sol, suite à une sursaturation du zinc et de la silice en solution. Manceau et al. (1996) mettent également en évidence la formation de silicate de plomb dans un sol contaminé par du plomb provenant d'une usine de retraitement de batteries.

La willemite (Zn_2SiO_4) est un silicate de zinc anhydre, formé à haute température, et a été souvent identifiée dans des environnements pollués par des rejets issus des usines de traitement de minerais (Kucha et al., 1996).

I.3.2.2.8. La matière organique

La décomposition de la matière organique donne lieu à la formation d'humus. Parmi les constituants de l'humus, on distingue des biomolécules dont on peut définir la nature chimique (protéines, lipides, polysaccharides...) et des composés humiques, chimiquement complexes. Trois groupes de composés humiques peuvent être différenciés en fonction de leur poids et de leur comportement chimique. Par ordre de poids moléculaire décroissant, il s'agit des humines, insolubles, des acides humiques, solubles en milieu basique, et des acides fulviques, soluble en mileu acide.

La matière organique possède des groupements fonctionnels (carboxylique (COOH), hydroxyle (OH), sulfhydryle (SH), amine (NH_2))... qui complexent de façon spécifique les métaux (McBride, 1994). Etant donné la complexité et le grand nombre de molécules organiques dans les milieux naturels, la réactivité des groupes de surface varie selon une large gamme d'énergie.

Plusieurs études ont montré que Pb, Cu et Zn forment des complexes de sphère interne avec les substances humiques du sol (Xia et al., 1997). Manceau et al. (1996) mettent en évidence la complexation de Pb^{2+} par les acides humiques (groupements salicylate et catéchol) d'un sol situé à proximité d'une usine de production de plomb alkylé. Plusieurs études montrent que les métaux deviennent disponibles après amendements organiques tels que l'épandage de boues résiduaires. En outre, la décomposition de la matière organique produit des ligands organiques solubles (carbone organique dissous) qui interviennent généralement sur la spéciation des métaux en solution. L'affinité du zinc vis à vis des acides humiques et fulviques est moindre que celle de Pb ou Cu (McBride, 1994). Pour exemple, Nriagu et Coker (1980) montrent que dans les sédiments d'un lac, la quantité de zinc

liée à la matière organique est inférieure à 5%, alors que la quasi totalité du cuivre et entre 5 et 10% du plomb y sont associés.

I.3.2.3. Effet des variations physico-chimiques sur la mobilité des métaux

A partir de la connaissance des différentes phases minérales et organiques et des mécanismes impliqués dans la fixation des métaux dans les sols et sédiments, il est possible d'appréhender les différents paramètres susceptibles d'influencer la mobilité de ces polluants.

I.3.2.3.1. Influence du pH

Le pH est un des facteurs principaux qui contrôle la mobilité des métaux Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Tl, Zn dans les sols et les sédiments (Calmano et al., 1993; Chuan et al., 1996; Altmann et Bourg, 1997). De manière générale, une baisse de pH favorise la solubilisation du zinc alors qu'une augmentation de pH conforte son immobilisation.

En milieu acide et oxydant, Zn^{2+} est un des métaux les plus solubles. Dans les sols acides oxiques, le zinc se trouve généralement sous forme échangeable sur les argiles ou la matière organique (McBride, 1994). Il n'est pas fortement complexé par la matière organique à bas pH. Lors d'une acidification, d'une part, certaines phases porteuses de zinc (oxyhydroxydes de fer...) peuvent être dissoutes, et d'autre part, lors de la formation de complexes de surface, les protons entrent en compétition avec les cations sur les sites d'adsorption, favorisant leur désorption (Pickering, 1986; Stumm et Morgan, 1996).

A des pH neutres, la solubilité de Zn^{2+} est abaissée par la fixation du métal, généralement sous forme de complexes de sphère interne, sur les oxyhydroxydes de fer et aluminosilicates, et par la complexation avec la matière organique. Par conséquent, la mobilité du métal dans des sols neutres est relativement faible.

Dans les sols légèrement alcalins, les complexes organo-métalliques deviennent plus solubles et peuvent accroître la mobilité du métal. Dans les milieux fortement alcalins, la solubilité du métal peut être accentuée par la formation d'anions Zn-hydroxy. Pour des pH supérieurs à 6, dans les environnements contaminés, la précipitation d'oxydes, d'hydroxydes ou d'hydroxycarbonates de zinc peut limiter la solubilité de Zn^{2+} (McBride, 1994).

Le comportement du zinc dans les sédiments dépendra donc des capacités de la matrice à acidifier le milieu et à neutraliser cette production de protons. Parmi les phases dissoutes ayant un pouvoir de neutralisation, on compte HCO_3^-, CO_3^{2-}, S^{2-}, HS^-, NH_3^-. Les solides qui neutralisent l'acidité dans le sédiment sont essentiellement $CaCO_3$, Al_2O_3 et Fe_2O_3. Marot (1997) met en évidence une libération de zinc dans des sédiments de canaux contenant 3000 ppm de métal: à pH 5, la teneur métallique en solution est 3.11% de Zn alors qu'à pH 1, elle atteint 41.37%. Au travers d'une étude sur

des terrils miniers (Cœur d'Alène, USA), Balistrieri et al. (1999) montrent que la quantité de métaux dissous (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) n'est que de quelques 100 ppb en présence de carbonates (pH = 7.5-8) alors qu'elle atteint 1000 ppm lorqu'ils en sont exempts (pH = 3).

I.3.2.3.2. Influence du potentiel d'oxydo-réduction

Le potentiel d'oxydo-réduction a également des effets majeurs sur la rétention des métaux (Calmano et al., 1993; McBride, 1994; Chuan et al., 1996). En premier lieu, les conditions d'oxydo-réduction contrôlent la formation ou la dissolution de certaines phases telles que les sulfures ou les oxyhydroxydes de fer.

L'aération des sédiments anoxiques entraîne une augmentation du potentiel rédox qui induit des changements des formes chimiques des métaux, et notamment une oxydation des sulfures et la solubilisation des métaux qui leur sont associés. Calmano et al. (1993) montrent qu'en passant d'un milieu anoxique à un milieu oxique, plus de 20% de Zn et de Cd contenus dans le sédiment du port de Hambourg (Allemagne) passent en solution. Certaines réactions d'oxydation, décrites dans le Tableau I-6, favorisent la libération de protons et conduisent, dans les sédiments faiblement tamponnés, à une baisse de pH, qui a comme conséquence d'accroître la mobilité de la plupart des métaux (Calmano et al., 1993).

Tableau I-6: Principales réactions d'oxydation entraînant une baisse de pH dans les systèmes aquatiques (Calmano et al., 1993).

	Elément	Réaction
Inorganiques	S	$H_2S + 2O_2 = SO_4^{2-} + 2H^+$
	S	$S^0 + 3/2O_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2H^+$
	S, Fe	$FeS + 9/4O_2 + 3/2H_2O = FeOOH + SO_4^{2-} + 2H^+$
	S, Fe	$FeS_2 + 15/4O_2 + 5/2H_2O = FeOOH + 2SO_4^{2-} + 4H^+$
	Fe	$Fe^{2+} + 1/4O_2 + 5/2H_2O = Fe(OH)_3 + 2H^+$
	N	$NH_4^+ + 2O_2 = NO_3^- + H_2O + 2H^+$
	N	$NO_x + 1/4(5-2x)O_2 + 1/2H_2O = NO_3^- + H^+$
Organiques	N	$R\text{-}NH_2 + 2O_2 = R\text{-}OH + NO_3^- + H^+$
	S	$R\text{-}SH + H_2O + 2O_2 = R\text{-}OH + SO_4^{2-} + 2H^+$

Parmi ces réactions d'oxydation, celle de la pyrite, qui est généralement le sulfure métallique prépondérant dans les sédiments, joue un rôle important dans l'acidification du milieu et par suite dans

la libération des métaux. La première étape de l'oxydation de la pyrite (FeS_2) peut se faire par contact direct avec l'oxygène, selon la réaction :

$$FeS_2 + \frac{7}{2}O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+$$

Cependant, cette réaction est lente, comparée à la réaction avec le fer[III], présent en milieu aérobie sous forme $Fe(OH)_3$ amorphe, αFeOOH (goethite) ou αFeOOH (hématite), et qui se fera selon la réaction (McBride, 1994) :

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$$

Le fer(II) produit dans les deux cas peut s'oxyder selon la réaction :

$$Fe^{2+} + 0.25O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 0.5H_2O$$

Ces deux réactions montrent que le processus est autocatalytique et que l'oxydation de la pyrite dépend de la production de Fe^{3+}.

De façon similaire à la pyrite, ZnS peut être oxydé directement par l'oxygène ou par le fer(III) selon les réactions :

$$ZnS + 2O_2 \rightarrow Zn^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$ZnS + 8Fe^{3+} + 4H_2O \rightarrow Zn^{2+} + SO_4^{2-} + 8Fe^{2+} + 8H^+$$

Lorsque le milieu passe de conditions oxiques à anoxiques, la réduction de phases minérales telles que les oxydes de fer et de manganèse favorise la libération des métaux, dont le zinc, qui leur sont initialement associés. Dans ces conditions anoxiques, leur mobilité est toutefois limitée par la formation de sulfures métalliques, dont ZnS, qui présentent une grande stabilité. Le changement observable est une diminution du potentiel rédox et, généralement une augmentation du pH car la plupart des réactions de réduction consomme des protons. Toutefois dans les milieux tamponnés calcaires où le pH est initialement supérieur à 7, les réactions de réduction abaissent le pH vers 7 car les ions métalliques libérés par réduction peuvent précipiter sous forme de carbonates, hydroxydes ou sulfures (McBride, 1994). Par exemple, Fe^{2+} qui précipite sous forme de sidérite fournit deux protons dans le milieu selon la réaction :

$$Fe^{2+} + H_2CO_3 \rightarrow FeCO_3 + 2H^+$$

Cependant, les métaux solubilisés par l'oxydation des sulfures ou la réduction des oxyhydroxydes de Fe et Mn sont souvent réadsorbés sur d'autres phases (Altmann et Bourg, 1997). Les épisodes d'oxydation-réduction dans les sols sont donc responsables de la redistribution des éléments, notamment par des phénomènes de dissolution/précipitation.

I.3.2.3.3. Influence de l'activité microbienne

L'activité microbienne du milieu peut jouer un rôle important dans la mobilité des métaux. En effet, la décomposition biologique de la matière organique conditionne les réactions de diagénèse, qui elles-mêmes contrôlent les conditions du sédiment (pH, potentiel rédox, composition).

Par ailleurs, dans les cas d'oxydation des sédiments, certaines bactéries ont la capacité de catalyser les réactions d'oxydation des oxyhydroxydes de Fe et Mn ainsi que des sulfures. La plupart des bactéries du genre *Thiobacillus* sont sulfo-oxydantes. Ces bactéries sont aérobies et autotrophes. Elles utilisent comme source d'énergie les réactions d'oxydation biochimique, dans lesquelles le donneur d'électrons est un composé inorganique tel que les sulfites et les sulfures, et produisent des sulfates.

Les bactéries *Thiobacillus ferrooxidans* ont la capacité d'oxyder Fe^{2+} et contribuent à la production de Fe^{3+}.

Les bactéries *Thiobacillus thiooxidans* sont responsables de l'oxydation directe des sulfures métalliques en sulfates solubles, associée à une baisse de pH. Ces bactéries ont la capacité d'acidifier le milieu, et sont de ce fait susceptibles de participer activement à la libération des métaux. *Thiobacillus ferrooxidans* et *Thiobacillus thiooxidans* jouent donc un rôle important dans la solubilisation des métaux. Les autres espèces du genre *Thiobacillus* sont également capables d'oxyder le soufre et les composés réduits du soufre mais se développent seulement à des pH élevés, ce qui limite le maintien en solution des éléments métalliques.

Lorsque l'oxygène dissous n'est présent qu'à des niveaux de traces (10^{-6} M), l'activité microbienne devient anaérobie. La réduction des sulfates en H_2S est catalysée par des bactéries dites sulfato-réductrices comme *Desulfovibrio desulfuricans* ou *Clostridium desulfuricans* selon la réaction :

$$2CH_3CHOHCOO^- + 3SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow 6HCO_3^- + 3H_2S$$

H_2S réagit ensuite avec les ions métalliques selon la réaction : $H_2S + Fe^{2+} \rightarrow FeS + 2H^+$

L'activité des bactéries peut être renforcée par l'ajout de matière organique qui fournit le carbone organique favorisant la réduction des sulfates par les bactéries (Benner et al., 1999).

I.3.2.3.4. Influence des complexants

La présence de complexants en solution peut influencer la mobilité des métaux, favorisant leur solubilité. Ces ligands entrent en effet en compétition avec les groupes fonctionnels de surface des solides pour complexer les métaux et les stabilisent ainsi en solution (Stumm et Morgan, 1996). Les complexants présents en solution peuvent être des molécules inorganiques (Cl^-, CN^-...), des composés organiques naturels tels que les acides humiques ou fulviques, ou alors des molécules organiques anthropogéniques (EDTA). Le zinc est faiblement complexé par les composés organiques solubles (McBride, 1994), et dans les milieux aqueux naturels, il sera préférentiellement sous forme Zn^{2+} et $ZnCO_3^0$ (Stumm et Morgan, 1996) (cf paragraphe I.3.1 sur la spéciation du zinc en solution).

I.3.2.3.5. Etudes de cas

Les études entreprises sur la contamination des sols suite aux mises en dépôt de matériaux riches en métaux sont en majeure partie consacrées au cas de l'amendement des sols agricoles par des boues de station d'épuration (Legret et al., 1988; Legret, 1993; Pierrisnard, 1996; Hargé, 1997). Ces travaux ont montré que certains métaux tels que Cd, Zn, Ni étaient susceptibles de migrer dans les sols. Toutefois, cette migration semble dépendre fortement de divers facteurs tels que la composition des boues épandues, le mode d'épandage utilisé (simple dépôt ou incorporation dans les horizons de surface des sols), la structure et la nature du sol sous-jacent et la durée de l'expérience. Pour exemple, certains auteurs soulignent une migration plutôt faible des métaux de la boue vers le sol.

Dans l'étude menée par Williams et al. (1984) sur une boue contenant 4000 ppm de Zn, 50 ppm de Cd et 1000 ppm de Pb, le cadmium et le plomb restent localisés dans les cinq premiers centimètres du sol alors que le zinc migre dans le sol jusqu'à une profondeur de quinze centimètres. Emmerich et al. (1982) mettent même en évidence l'absence de migration de Cd, Cu, Ni et Zn à partir d'une boue contaminée. Les auteurs expliquent cette absence de migration, d'une part par la stabilité des formes sous lesquelles les métaux sont initialement présents dans la boue (formes organiques stables, carbonatée...), et d'autre part par la forte capacité d'adsorption du sol liée à la présence de matière organique et oxyhydroxydes de fer et manganèse. Ainsi, la mobilité et le transfert des éléments dépendront fortement de leur forme initiale dans la boue épandue.

En revanche, Pierrisnard (1996) fait part d'une migration de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn vers les horizons profonds du sol amendé et vers la nappe trois ans après l'épandage : 34% du plomb, 28% du zinc, 27% du cadmium, 16% du cuivre, 8% du nickel et 5% du chrome sont exportés de la boue polluée. Essington et Mattigod (1990; 1991) mettent en évidence une accumulation du zinc dans les quinze premiers centimètres d'un sol calcaire amendé durant huit ans par une boue de station d'épuration polluée à 1500 ppm de Zn. Toutefois, le métal semble peu mobile puisqu'il reste cantonné dans la zone d'incorporation de la boue avec le sol, et est associé à la fois à la fraction légère (organique) et à la fraction lourde (inorganique, avec notamment la présence de sphalérite) du sol et de la boue. Hargé (1997) étudie par spectroscopie EXAFS l'impact de l'épandage d'une boue de station d'épuration contenant plus de 2000 ppm de Zn sur un sol agricole. Il montre que dans la boue épandue, environ 70% du zinc se trouve sous forme de sphalérite et qu'une contamination en zinc est mesurée dans les quarante premiers centimètres du sol sous-jacent suite à l'épandage. Dans ces horizons, l'auteur montre que 80% du zinc est fixé par des oxydes de manganèse lamellaires dont la structure est proche de la chalcophanite ($ZnMn_3O_7.3H_2O$).

Plusieurs études ayant trait à l'oxydation de matériaux pollués (résidus miniers, sédiments...) autorisent certaines analogies avec le comportement d'un sédiment mis en dépôt.

Dans une étude sur les sédiments d'un estuaire (Anglesey, GB) contaminé à 7700 ppm de Zn, Parkman et al. (1996) montrent, par extractions séquentielles et spectroscopie EXAFS, que les formes du zinc varient avec les cycles d'oxydation-réduction. La solubilisation de Zn est contrôlée par les

oxyhydroxydes de fer hydratés amorphes dans la zone de battement des marées (alternance réduction-oxydation). Lorsque le milieu est réduit (enfouissement), les sulfures métalliques deviennent majoritaires. Il existe donc des cycles d'oxydation-réduction, associés à une réversibilité des phases minérales. De même, dans une étude sur des sédiments oxydés en surface et contenant 200 ppm de Zn, Astrom (1998) montre, par extractions chimiques, que le zinc est mobilisé dans la phase soluble suite à l'oxydation des phases réduites et des sulfures en particulier.

Dans un sédiment de cours d'eau drainant un site minier (US Tri-State Mining district) et pollué à 1-2% de Zn, O'Day et al. (1998) mettent en évidence, par spectroscopie EXAFS, qu'une partie du zinc, initialement sous forme de sphalérite, est refixée par une phase oxydée (non identifiée).

La rupture des digues de la mine d'Aznalcollar, exploitation de minerais sulfurés, survenue en Espagne en 1998 est un exemple de mobilisation des métaux suite à l'oxygénation de sédiments. Des bassins recueillaient les eaux usées ainsi que des déchets miniers contenant essentiellement de la pyrite chargée en métaux lourds. La rupture des digues a provoqué un déversement de 5 millions de mètres cubes de boues acides dans la rivière Guadialmar, apportant entre 40 000 et 120 000 tonnes de zinc. En conséquence, sur une surface longue de 40 km et large de 400 m, des terrains ont été inondés puis recouverts de boue sur une épaisseur variant de 3 à 30 cm. La boue contenait entre 68 et 78 % de pyrite contenant parmi divers polluants 0.8% de Zn. Palanques et al. (1999) montrent que, un mois après l'accident, les sédiments du Guadialmar ont des teneurs en zinc 80 fois supérieures aux valeurs naturelles, et ceux de l'estuaire du Guadalquivir, situé à environ 75 km, ont des teneurs en zinc 20 fois supérieures. Le zinc est sous forme particulaire et est remis en suspension à chaque marée. Alastuey et al. (1999) ont étudié l'évolution de la boue pyriteuse qui s'est répandue, et montrent que l'oxydation des sulfures conduit à la formation de sulfates riches en Zn, Fe, Cd et Cu, sous forme d'une croûte. Ces sulfates sont dissous lors des périodes pluvieuses.

Par des extractions séquentielles, DRX et SEM-EDS, Song et al. (1999) identifient ZnS comme la source principale de zinc dans la fraction grossière d'un site d'enfouissement de déchets miniers et des sédiments du cours d'eau de drainage du site d'exploitation. En revanche, dans la fraction argileuse les extractions séquentielles indiquent que le zinc est principalement lié à la fraction réductible (oxyhydroxydes de fer et de manganèse) et les auteurs attribuent cette redistribution à l'altération des phases zincifères initiales.

Davis et al. (1999) étudient l'évolution des métaux dans des terrils miniers traités ou non par des amendements calcaires. Les auteurs montrent que l'apport d'amendement alcalin favorise l'altération de pyrite en ferrihydrite qui piège des quantités non négligeables de métaux dont Zn, au détriment des sulfates en milieu acide. Les modélisations géochimiques effectuées confirment qu'en milieu acide, le système est sursaturé par rapport à la jarosite ($KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$) et au gypse ($CaSO_4.2H_2O$) alors qu'en milieu alcalin, il est sursaturé par rapport à la calcite, la gibbsite ($Al(OH)_3$), la ferrihydrite et la plumbogummite ($PbAl_3(PO_4)_2(OH)_5.H_2O$).

En vue d'appréhender le comportement des éléments métalliques dans des sédiments soumis à des variations physico-chimiques, de nombreuses études ont été effectuées en laboratoire pour essayer de simuler l'aération de sédiments.

D'après des expériences menées en laboratoire sur un sédiment de curage du canal de Gand (Belgique) contenant 3000 ppm de zinc, Tack et al. (1996) observent que la solubilité du zinc augmente après deux semaines d'oxydation du sédiment pour des pH inférieurs à 2 ; ils attribuent cette solubilisation du métal à l'oxydation des sulfures. Après 3 mois d'aération du sédiment, l'accroissement de solubilité est observé pour des pH inférieurs à 6 et les auteurs supposent que, dans ce cas, ce sont les oxyhydroxydes de fer, et éventuellement la matière organique, qui contrôlent la solubilité du zinc. Dans une autre étude sur la lixiviation de sédiment de curage provenant du même canal, Tack et al. (1999) montrent que plus de 50% du stock de Zn contenu dans le sédiment est lixiviable à pH 4.

Laforce et al. (1999) évaluent la remobilisation des métaux contenus dans un sédiment lacustre pollué (3000 ppm de Zn) à l'aide d'expériences en batchs. Les auteurs mettent en évidence une libération du zinc en phase aqueuse et une redistribution dans les fractions extractibles par MgCl (échangeable), par l'acétate de sodium/acide acétique (carbonates) et par l'oxalate d'ammonium en absence de lumière (oxyhydroxydes de Fe, Al et Mn non cristallins).

En ce qui concerne plus directement la mise en dépôt des sédiments de curage, la plupart des travaux proviennent essentiellement des Pays-Bas, de Belgique ou en Allemagne (Salomons et Förstner, 1988). Cependant, les législations belge et hollandaise imposent actuellement la mise en place sur les sites de dépôts d'une protection de base étanche, et la plupart des études sont consacrées aux techniques de dragage, aux caractéristiques techniques des sites de stockage: agencement, méthodes de confinement etc... au détriment des études de dépôt sur sols nus. Des études consacrées aux sites de stockage lacustres ou sous-marins ont montré que la contamination des eaux de surface dépend principalement de la quantité de particules mises en suspension lors du remplissage des sites et sous l'action des vagues (Laboyrie, 1993).

Quelques études récentes fournissent néanmoins des renseignements sur le comportement des métaux contenus dans des sédiments déposés sur des sols.

Ainsi, dans plusieurs sites de dépôt réel, Singh et al. (1998) constatent que des signes d'oxydation apparaissent un an après le dépôt. Les auteurs montrent alors par extractions séquentielles que 60 à 90% de Zn est associé aux fractions acido-soluble et réductible, et avancent l'hypothèse que le métal libéré lors de l'oxydation du sédiment a été immobilisé, selon différents mécanismes, par les oxyhydroxydes de fer. Aström et Nylund (2000), en comparant les concentrations en zinc dans un sédiment mis en dépôt depuis plusieurs dizaines d'années et dans les sédiments encore en place, constatent un lessivage du métal du sédiment vers le sol sous-jacent. Les auteurs signalent une coloration jaune-marron du sédiment mis en dépôt qui suggère la présence de phases d'altération telles que les oxyhydroxydes de fer.

Une étude visant à déterminer expérimentalement le transfert des métaux lourds issus d'un sédiment de curage (1200 ppm de Zn, 350 ppm de Pb, et 2.5 ppm de Cd) déposé sur un sol a été réalisée par le laboratoire des Ponts et Chaussées de Nantes (Gandais et Marchandise, 1992;

Ekwelgen, 1994; Ruban, 1995). L'instrumentation de la parcelle permettant le prélèvement de l'eau du sol a permis de montrer une faible infiltration de Pb, Cu et Zn dans les 40 premiers centimètres de sol situés sous le dépôt. Un carottage effectué à la fin de l'étude (28 mois) a révélé une augmentation de la concentration de ces métaux dans le premier mètre de sol situé sous la parcelle :+ 38% en Zn, +33% en Ni, +27% en Cr. Cependant, les pertes par transfert hydrique à la fin de l'étude ont été inférieures a 0,05 % du stock initial contenu dans les sédiments. Des essais sur colonnes lysimètriques ont confirmé la faible mobilité des métaux contenus dans les sédiments. Il a aussi été montré que la pluviosité ainsi que l'épaisseur de boue appliquée sur le sol avaient peu d'influence sur la quantité de métaux lessivés. Cette faible mobilité des métaux peut être expliquée par le pH élevé des solutions de sol (pH > 7), le pourcentage élevé en minéraux argileux dans les boues (20 %) qui ont de fortes capacités de rétention envers les métaux et la présence dans les boues d'une biomasse bactérienne capable de fixer les métaux.

Malgré ces résultats, il reste difficile d'affirmer que tout risque de contamination est écarté lors de l'épandage de boues de curage. En effet, les phénomènes d'adsorption/désorption étant réversibles, de simples variations physico-chimiques telles qu'une diminution de pH ou une modification du potentiel d'oxydo-réduction sont susceptibles de provoquer une remobilisation des métaux. De plus, les sédiments utilisés pour cette étude comportaient de faibles teneurs en métaux polluants, très inférieures à celles pouvant être rencontrées en certains points de la région Nord-Pas de Calais.

I.3.2.4. Conclusion sur la spéciation du zinc dans les sols et les sédiments

Au terme de cette étude bibliographique sur la spéciation du zinc et sur la problématique des sédiments de curage, certains faits peuvent être établis :

- Dans les sédiments et les sols, les métaux dont le zinc peuvent être piégés par la quasi totalité des phases minérales et organiques (argiles, oxyhydroxydes de fer et de manganèse, carbonates, phosphates, sulfures, sulfates, silice, substances humiques) avec des mécanismes de fixation très variables (complexes de sphère externe, complexe de sphère interne, précipitation, coprécipitation, diffusion dans le réseau cristallin...). La solubilité du métal sera fonction du mécanisme de piégeage et donc de son état cristallochimique.

- Dans un sédiment provenant d'un milieu anoxique, le caractère chalcophylle du zinc laisse présager que les sulfures de zinc joueront un rôle important dans la rétention du métal. La stabilité des sulfures métalliques est fortement liée aux conditions d'oxydo-réduction. L'aération et la déshydratation du sédiment, inhérentes à sa mise en dépôt, affecteront certainement la solubilité de ces phases, libérant les métaux qui leur sont associés. Les formes chimiques des éléments métalliques seront donc probablement modifiées, induisant des variations de mobilité et biodisponibilité des métaux. Les métaux ainsi libérés peuvent migrer en solution et sont également susceptibles d'être fixés par d'autres phases selon des mécanismes variés.

- A notre connaissance, une seule étude a été conduite sur site (Ekwelgen, 1994) en vue de déterminer la migration des polluants métalliques suite à une mise en dépôt de sédiment. Les résultats ont montré que le zinc migrait relativement peu dans le sol. Toutefois, les sédiments utilisés pour cette étude comportaient de faibles teneurs en métaux polluants (1200 ppm en Zn), très inférieures à celles pouvant être rencontrées dans certains sédiments curés et mis en dépôt. En outre, aucune étude visant à déterminer les formes cristallochimiques du zinc n'a été effectuée dans ce type de dépôt, et on sait aujourd'hui que c'est la spéciation du métal qui conditionne sa solubilité et donc qui permet d'évaluer sa toxicité potentielle. Il est donc nécessaire de déterminer si les métaux libérés sont refixés plus bas dans le profil et sous quelles formes, en vue d'une estimation du risque. Pour ces raisons, et puisque la mise en dépôt des sédiments de curage est une pratique largement répandue, d'autres études s'avèrent nécessaire, notamment sur la spéciation des métaux, afin de mieux évaluer et comprendre l'impact d'un dépôt de sédiment contaminé sur un sol en vue d'une éventuelle rémédiation.

- Les sédiments et les sols sont des sytèmes hétérogènes à toutes les échelles : hétérogénéité des concentrations métalliques, hétérogénéité des constituants, hétérogénéité des mécanismes de fixation du métal... Il est donc nécessaire de choisir des techniques d'étude adéquates afin de caractériser le zinc présent dans de tels systèmes.

I.4. Méthodes d'étude de la spéciation des métaux dans les sédiments et les sols

Il existe de nombreuses techniques permettant d'accéder à la forme chimique des éléments traces présents dans des sédiments ou des sols. Ces techniques peuvent être regroupées en deux catégories : les techniques de caractérisation chimique et les techniques de caractérisation physique.

I.4.1. Les techniques de caractérisation chimique

La spéciation chimique des métaux dans les sédiments et les sols repose sur l'utilisation de réactifs chimiques qui, en fonction de leur propriétés, extraient une partie plus ou moins importante des métaux de l'échantillon. Les extractions dites sélectives ont pour but de solubiliser une famille de composés précis (carbonates, oxyhydroxydes de fer, matière organique ...), sensible au réactif utilisé, libérant ainsi les métaux qu'elle contient. Les éléments extraits sont ensuite analysés par différentes techniques spectrométriques telles que l'absorption atomique, l'émission atomique... afin de déterminer leur concentration. Lorsque la sélectivité des réactifs est garantie, la spéciation chimique permet donc d'associer un métal à une famille de composés sensibles à ce réactif: il s'agit d'une approche indirecte, définie opérationnellement. Toutefois, elle ne permet pas d'identifier le mécanisme qui lie le métal à sa phase porteuse, et ne permet donc pas de définir la spéciation d'un élément

sensu stricto i.e. les différents formes physico-chimiques d'un élément qui, réunies, donnent sa concentration totale.

On utilise souvent des extractions sélectives séquentielles, c'est à dire effectuées les unes à la suite des autres sur un même échantillon, afin de déterminer la concentration des métaux présents dans des familles minérales de différentes natures. Cette approche a pour objectif de localiser les métaux dans les différents compartiments (carbonates, oxy-hydoxydes de fer etc...).

Une autre approche consiste à utiliser les données cinétiques relatives à l'extraction des métaux traces par un seul réactif chimique (EDTA par exemple) en vue de classer les métaux extraits en une fraction labile et une fraction non labile (Bermond, 1999).

Une grande variété de réactifs chimiques a été utilisée pour tenter d'extraire aussi sélectivement que possible les métaux associés à des compartiments accumulateurs. Les premiers schémas de spéciation datent des années 70-80 (Chester et Hughes, 1967; Gupta et Chen, 1975; Tessier et al., 1979) et il existe aujourd'hui de nombreuses variantes. Le protocole le plus utilisé est celui de Tessier (Tessier et al., 1979) dans lequel on distingue cinq fractions différentes :

- la fraction échangeable, extraite par le chlorure de magnésium ($MgCl_2$) à pH 7, et destinée à extraire les métaux par échange cationique. Il s'agit principalement des métaux adsorbés sur les sites d'échange des argiles, oxyhydroxydes de fer et de manganèse et de la matière organique. Parmi les réactifs également employés pour extraire les métaux liés à cette fraction, on peut citer l'acétate d'ammonium (CH_3COONH_4) (Gupta et Chen, 1975), le nitrate de potassium (KNO_3) (Sposito et al., 1982) et le nitrate de magnésium ($Mg(NO_3)_2$) (Luo et Christie, 1995).

- la fraction acido-soluble, extraite par l'acétate de sodium (CH_3COONa) à pH 5 et visant les constituants solubles en milieu acide *i.e.* essentiellement des constituants carbonatés. L'acide acétique (CH_3COOH) (Gupta et Chen, 1975) et l'EDTA (Sposito et al., 1982) sont également utilisés pour solubiliser cette fraction.

- la fraction réductible, extraite par l'hydroxylamine (NH_2OHHCl) à pH 2 et ayant pour objectif de dissoudre les constituants qui peuvent être réduits, c'est à dire principalement les oxyhydroxydes de fer et de manganèse. Le dithionite de sodium ($Na_2S_2O_4$) (Mehra et Jackson, 1960) et l'oxalate d'ammonium ($(NH_4)_2C_2O_4$) (Shuman, 1982) sont parmi les réactifs utilisés pour extraire les métaux liés à cette fraction. Pour augmenter la sélectivité de ces réactifs, on utilise plutôt l'hydroxylamine pour réduire surtout les oxydes de manganèse, l'oxalate pour les oxydes amorphes de fer et le dithionite de sodium pour les oxydes de fer cristallisés.

- la fraction oxydable, extraite par un mélange d'eau oxygénée (H_2O_2), acide nitrique (HNO_3) et acétate d'ammonium (CHO_3COONH_4) à pH 2 et destinée à extraire les métaux liés aux composés oxydables *i.e* essentiellement la matière organique et les sulfures. Parmi les réactifs les plus utilisés, on compte l'hypochlorite de sodium (NaClO) (Shuman, 1985), le pyrophosphate de sodium ($Na_2P_2O_7$) (Miller et McFee, 1983) ou la soude (NaOH) (Sposito et al., 1982).

- la fraction résiduelle est extraite par un mélange d'acides fluorhydrique (HF) et perchlorique ($HClO_4$) et doit dissoudre les minéraux résistants (quartz, feldspaths...). Des protocoles à base d'acide fluorhydrique et acide nitrique sont également employés (Gupta et Chen, 1975; Miller et McFee, 1983).

Les protocoles existants se distinguent par le nombre de fractions qu'ils comportent (pouvant varier de 3 à 7), les réactifs employés, la procédure d'extraction (parallèle ou séquentielle)... Toutefois, ces variantes aboutissent à un grand nombre de protocoles qui rend souvent difficile la comparaison des résultats entre laboratoires.

Ces techniques de spéciation chimique ont été l'objet de nombreuses critiques (Martin et al., 1987 ; Nirel et Morel, 1990 ; Wallmann et al., 1993) dont les plus sévères concernent :

- Le manque de sélectivité de l'extractant : les réactifs ne sont pas suffisamment sélectifs et peuvent dissoudre plusieurs phases. Par exemple, une partie des carbonates peut être solubilisée par l'acétate d'ammonium ou d'autres solvants lors de la mise en solution de la fraction échangeable (Tessier et al., 1979). En outre, la solubilisation de la fraction visée peut être incomplète. Par exemple, NaOCl extrait moins de plomb et de zinc lié à la matière organique que l'eau oxygénée (Rudd et al., 1988).

- La réadsorption des cations solubilisés sur d'autres phases solides de la matrice.

- Les effets de matrice : les imbrications texturales et structurales existant entre les différentes phases solides de la matrice peuvent modifier la quantité de métaux solubilisés par les extractions sélectives. Par exemple, les oxyhydroxydes de fer et de manganèse ou la matière organique forment souvent des enrobages autour des argiles ou des grains de quartz. Les métaux associés à ces phases recouvertes ne peuvent donc être solubilisés qu'après destruction des enrobages.

- Le manque de similitudes entre les conditions des extractions et les conditions naturelles : les divers détracteurs des extractions chimiques insistent sur le fait que les conditions d'extraction (réactifs puissants, cinétiques rapides) ne reflètent pas les conditions naturelles et qu'il est donc délicat de prévoir la mobilité et biodisponibilité des métaux dans ces conditions.

- La non détermination des phases porteuses des métaux : les métaux solubilisés sont répartis en fonction de leur appartenance à de grandes familles de composés mais les extractions sélectives ne permettent pas d'identifier les phases porteuses. Nirel et Morel (1990) insistent sur le fait qu'on ne peut pas nommer des fractions définies opérationnellement par des phases minéralogiques bien définies (carbonates, oxyhydroxydes de fer ou de manganèse etc...).

- La non détermination des mécanismes de piégeage des métaux : les extractions sélectives ne permettent pas de mettre directement en évidence les mécanismes cristallochimiques de piégeage

des métaux. Or, ces informations sont essentielles puisque la solubilité des métaux est déterminée par leur caractéristiques chimiques (degré d'oxydation) et structurales (coordinence, adsorption ou fixation dans le réseau cristallin...)

Malgré ces critiques, les extractions chimiques sont toujours très utilisées car elles permettent d'évaluer rapidement la solubilité d'un élément dans la matrice. Elle peuvent également permettre d'avoir rapidement une idée très globale sur l'association des métaux avec les différents compartiments, et d'orienter des investigations supplémentaires. De plus, cette démarche permet, contrairement aux méthodes physiques, d'atteindre des seuils de détection très faibles pour les métaux, de l'ordre de 10 ng/g.

Il semble donc que l'étude de la spéciation des métaux par l'utilisation des extractions sélectives doive être utilisée avec précaution et ne soit pas suffisante, et que les résultats obtenus par cette technique nécessitent d'être complétés par d'autres techniques (Prost et al., 1997; Manceau et al., 2000a). Les interactions entre les métaux et les composés solides peuvent notamment être mises en évidence par une approche directe, ce que permettent la plupart des techniques de caractérisation physiques.

I.4.2. Les techniques de caractérisation physique

Les techniques de caractérisation physiques permettent d'accéder directement aux interactions entre les métaux et les phases solides du sol ou du sédiment. Les techniques physiques peuvent être réparties en deux groupes : les techniques d'analyses globales et les techniques de microanalyses. Les premières permettent d'obtenir des informations moyennes de l'échantillon. Les secondes sont utilisées comme des sondes sur un volume d'analyse de l'ordre du micron cube et fournissent donc des informations locales. La palette de techniques existantes est très étendue et nous ne passerons pas en revue toutes les techniques ayant déjà été appliquées aux sols et sédiments pollués. Nous aborderons plutôt les techniques qui nous ont paru intéressantes de par les résultats qu'elles ont apporté lors d'études précédentes, de par leur applicabilité aux échantillon de notre étude, et de par les choix qu'il nous a fallu faire.

Les principaux obstacles à l'utilisation des techniques de caractérisation physique sont dans la plupart des cas liés à une limite de détection élevée, et à l'existence de plusieurs formes physico-chimiques dans les échantillons qui, si elles sont mélangées donnent un signal complexe, voire inexploitable. Aujourd'hui, les progrès technologiques en optique, détection photoélectrique, électronique... permettent d'abaisser cette limite de détection. Cependant, il est souvent utile de concentrer les phases porteuses des métaux avant analyse.

I.4.2.1. Le fractionnement et la concentration des phases porteuses

Nous avons vu dans la première partie du chapitre que, dans les milieux naturels, les métaux sont associés à des phases diverses et peuvent être très disséminés. Il existe plusieurs techniques permettant de fractionner les échantillons solides et concentrer les phases porteuses. Ces fractionnements apportent d'une part des informations précieuses sur la localisation des éléments et préparent d'autre part les échantillons pour les techniques analytiques.

I.4.2.1.1. Les techniques de séparation granulométrique

Le principe est d'isoler les particules en fonction de leur taille. Ce fractionnement peut être intéressant puisque les métaux peuvent être concentrés dans les fractions fines ou dans les fractions grossières sous forme de grains résiduels.

Outre le fait de concentrer les métaux, ce fractionnement peut alors contribuer à distinguer les particules d'origine anthropique, souvent sous forme grossière, de celles d'origine naturelle. En effet, les différentes fractions granulométriques sont l'expression de minéralogies qui diffèrent de par leur structure et leur fonction (Christensen, 1992). L'évolution naturelle d'un sol lors de la pédogenèse s'exprime globalement par la diminution des phases les plus grossières au profit des phases plus fines. Les minéraux primaires de taille grossière s'altèrent pour donner des minéraux secondaires de taille plus fine, par microdivision, transformation ou néogénèse. Ces minéraux secondaires reflètent les processus pédogénétiques propres à chaque sol. Ainsi la localisation des métaux dans les différentes fractions granulométriques contribue au suivi de leur mobilité et de leur dynamique au sein du sol.

Le tamisage et la sédimentation dans des colonnes d'eau permettent d'isoler différentes fractions où peuvent être concentrés les métaux. Les seuils de fractionnement granulométrique sont généralement les coupures classiquement utilisées en pédologie (2000µm, 500µm, 200µm, 50µm, 20µm et 2µm). Cette technique de fractionnement a l'avantage d'être simple et n'exige pas de matériel sophistiqué et onéreux. En revanche, un inconvénient de ce fractionnement est le risque de solubilisation des phases solubles.

I.4.2.1.2. Les techniques de séparation densimétrique

Cette technique repose sur le comportement de particules solides dans un milieu liquide de haute densité connue. Les particules plus légères que le liquide vont flotter alors que les plus denses sédimentent. La densité de ces liqueurs, autour de 3g/cm^3, permet généralement de séparer les particules lourdes, généralement les oxydes, des particules plus légères représentées entre autres par les argiles, feldspaths et matière organique. La densité des phases porteuses peut être fortement accrue si la quantité de métaux adsorbée est importante. Les liqueurs denses les plus couramment utilisés sont le diiodométhane (d = 3.32) (Cotter-Howells et al., 1994), le bromoforme (d = 2.9) (Ruby et al., 1994) et le polytungstate de sodium (d = 2.9) (Manceau et al., 2000a).

I.4.2.1.3. Les techniques de séparation magnétique

Le principe de la séparation magnétique est de séparer les composés en fonction de leur susceptibilité magnétique. Les composés possédant une forte susceptibilité magnétique sont attirés par un champ magnétique faible. C'est le cas des minéraux ferromagnétiques tels que la magnétite (Fe_3O_4), la maghémite (γFe_2O_3), la titanomagnétite et la titanomaghémite. Les composés à plus faible susceptibilité magnétique ne sont attirés que par un puissant champ magnétique. C'est le cas des minéraux antiferromagnétiques tels que l'ilménite ($FeTiO_3$), l'hématite (αFe_2O_3), la goethite ($\alpha FeOOH$), la lépidocrocite ($\gamma FeOOH$) et la pyrrhotite (Fe_7S_8) et des minéraux paramagnétiques tels que la dolomite, la muscovite, la biotite, les amphiboles, les pyroxènes, l'épidote, la montmorillonite, la bentonite, la vermiculite, la prochlorite et l'attapulgite. Certains minéraux dits diamagnétiques ne sont pas attirés : il s'agit du quartz, de l'orthoclase, de la calcite et de la kaolinite.

Il est possible d'utiliser un appareil constitué d'un puissant électro-aimant qui crée un champ magnétique d'intensité variable entre deux bobines parcourues par un courant. Ainsi, Schulze (1988) isole par séparation magnétique sur un appareil HGMS (High Gradient Magnetic Separation) 92 % du fer contenu dans la fraction granulométrique 0.2 – 2 µm d'un sol. Sachant que les oxyhydroxydes de fer sont généralement des phases porteuses de métaux, cette technique est intéressante pour concentrer les métaux.

Il est aussi possible de réaliser ce type de séparation à l'aide d'un barreau aimanté mais seuls les éléments ferromagnétiques seront attirés. Avec cette méthode, Sobanska (1999) obtient un enrichissement d'un facteur 2 de la teneur en Zn dans la fraction magnétique d'un sol.

I.4.2.1.4. Les techniques de séparation minéralogique

Il est possible de séparer les grains d'un sol en fonction de leur forme, de leur couleur ou de leur brillance. Ces alternatives sont rarement entreprises alors qu'elles fournissent des renseignements intéressants sur la phase porteuse du métal ou l'origine des grains. Ainsi, Sobanska (1999) sépare les grains des fractions 2000-1000 µm et 1000-500 µm en fonction de leur couleur : rouge, blanche ou noire. Elle obtient un enrichissement en plomb d'un facteur 2 dans les fractions rouges et blanches et un enrichissement d'un facteur 2 en zinc dans les fractions noires et rouges. Une analyse ultérieure par diffraction des rayons X montre que les fractions rouges sont essentiellement constituées de goethite et ferrihydrite, les fractions noires, d'anatase et magnésioferrite et les fractions blanches de quartz, calcite, dolomite, albite et microcline.

Cette technique présente l'avantage de la simplicité mais il apparaît difficile de séparer les fractions fines.

Différentes techniques de séparation peuvent être appliquées successivement afin de concentrer davantage les phases porteuses de métaux et de rendre chaque technique de séparation plus performante. Les protocoles sont nombreux et le choix se fait en fonction de la nature des échantillons, des métaux étudiés, du but recherché...

I.4.2.2. Techniques d'analyses globales

Rappelons que les techniques d'analyses globales fournissent une information sur l'échantillon pris dans sa totalité. Parmi ces techniques d'analyses utilisées pour les études de sols et de sédiments, certaines permettent d'identifier les phases en présence (diffraction des rayons X, spectrométrie Raman, spectrométrie infra-rouge) et d'autres, spécifique à un élément, permettent d'obtenir une information sur l'environnement direct de cet élément (RPE, RMN, Mössbauer, EXAFS, XANES...).

Nous aborderons dans cette partie la diffraction des rayons X et la spectroscopie EXAFS en insistant sur leurs atouts pour l'étude de sédiments et de sols.

I.4.2.2.1. La diffraction des rayons X

Tout corps cristallisé peut être analysé par diffraction des rayons X (DRX) car ses atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. Rappelons que la diffraction des rayons X est basée sur la loi de Bragg :

$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$, avec d_{hkl} : distance interéticulaire, θ : angle entre le faisceau incident et le réseau de plans, n : nombre entier, et λ : longueur d'onde du faisceau monochromatique incident de rayons X.

Les constituants d'une matrice sont identifiés en comparant les raies hkl d'un diffractogramme avec celles de minéraux dont la structure est connue. La caractérisation des minéraux par DRX est une méthode de référence et il existe aujourd'hui une base de données (base de données JCPDS Nuffield, 1966) qui répertorie les caractéristiques des phases minérales (position angulaire et intensité des pics de diffraction). L'identification des minéraux présents dans une matrice multiphasique est donc aisée.

La DRX est très employée pour l'identification des minéraux argileux, qui, lorsqu'ils sont orientés dans le plan de leur feuillet, présentent des raies basales 001 renforcées qui permettent de différencier les grandes familles d'argiles.

La DRX a été appliquée dans le domaine des sols pollués pour identifier les phases métalliques cristallisés, lorsque les métaux sont présents à des concentrations suffisantes dans le sol (environ 3% en masse). Ruby et al. (1994) extraient différents minerais de plomb du sol en séparant les particules par granulométrie puis par liqueur lourde et fractionnement magnétique. Par DRX, ils identifient dans la fraction non magnétique comprise entre 75 et 125 µm de l'anglésite ($PbSO_4$) qui s'altère pour former de la chloropyromorphite ($Pb_5(PO_4)_3Cl$) et de la corkite ($PbFe_3(PO_4)(SO_4)(OH)_6$).

De même, Cotter-Howells et al. (1994) identifient de la galène (PbS) et un composé proche d'une pyromorphite dans la fraction lourde (contenant 200g/kg de plomb) d'un sol contaminé par des déchets miniers. Des analyses ultérieures par EXAFS montrent qu'il s'agit de chloropyromorphite partiellement substituée par du calcium ($(Pb, Ca)_5(PO_4)_3Cl$). O'Day et al. (1998) détectent de la sphalérite (ZnS) dans la fraction fine (contenant plus de 1% de zinc) d'un sédiment pollué. Manceau et al. (2000a) identifient de la willémite (Zn_2SiO_4) et de la franklinite (Zn_2SiO_4) dans la fraction dense d'un sol pollué.

Ces exemples illustrent le fait que les phases porteuses cristallisées ne sont détectées que lorsque leur concentration est suffisamment élevée dans les échantillons (supérieure à 1%). Or la concentration en métaux atteint rarement cette teneur dans les sols et les sédiments ; il apparaît donc nécessaire de concentrer préalablement les phases porteuses par des fractionnements. Par ailleurs, la diffraction des rayons X manque de sensibilité pour les phases mal cristallisées et les phases adsorbées. Or, dans les sols et les sédiments, les métaux sont souvent associés aux composés mal cristallisés (oxyhydroxydes par exemple), qui sont généralement les plus réactifs, ou sont souvent adsorbés sur les surfaces minérales puisque de nombreuses réactions chimiques dans le milieu naturel sont initiées à l'interface minéral-solution. Ceci constitue donc un handicap majeur dans le cas d'études des milieux naturels.

Néanmoins, la DRX fournit dans la plupart des cas des informations quant à la nature de l'encaissant, informations qui ne sont pas à négliger car ces phases peuvent conditionner les propriétés physico-chimiques du milieu (pH, Eh...) (Thiry et van Oort, 1999b).

I.4.2.2.2. La spectroscopie EXAFS

La spectroscopie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) est basée sur l'absorption des rayons X par un élément cible présent dans un échantillon. Cette technique sonde l'environnement chimique et structural de cet atome cible autour de 3-4 Å. Le signal obtenu est principalement fonction de la nature des atomes voisins de l'atome cible, de leur nombre et de leur distance à l'atome cible. La technique permet donc de déterminer spécifiquement l'environnement moléculaire de l'élément étudié. Il s'agit d'un signal moyenné sur toutes les formes de l'élément cible présentes dans le volume d'échantillon analysé. Dans ce volume analysé, l'EXAFS constitue une technique de spéciation globale, à l'échelle moléculaire. Le principe de la spectroscopie EXAFS ainsi que la méthode d'extraction des spectres EXAFS sont détaillées en annexe 1.

La spectroscopie EXAFS a connu son développement le plus important au cours de ces vingt dernières années, grâce à l'apparition du rayonnement synchrotron. Elle bénéficie des avancées technologiques des sources synchrotron de 3ème génération (ESRF à Grenoble, par exemple), qui délivre un flux de photons X toujours plus important et un faisceau de mieux en mieux focalisé. Ces progrès ont entre autres permis d'abaisser les limites de détection en concentration des éléments chimiques à quelques dizaines de ppm. Le développement en parallèle de détecteurs à haut taux de comptage permet une augmentation du taux de comptage et une meilleure discrimination en énergie, et va de pair avec les avancées technologiques du rayonnement synchrotron.

La spectroscopie d'absorption X possède de nombreux atouts qui en font une technique de choix pour l'étude des systèmes naturels :

- elle offre des limites de détection de l'ordre de quelques dizaines de ppm,
- elle est chimiquement sélective,

- elle est sensible aux phases mal cristallisées, qui constituent souvent les phases les plus réactives vis-à-vis des métaux

La technique est appliquée aux échantillons de sédiments et de sols pollués depuis le milieu des années 90. Elle a permis, par la méthode conventionnelle de simulations numériques des différentes sphères de coordination, d'identifier la phase métallique majoritaire dans des études de sols et sédiments contaminés (Cotter-Howells et al., 1994; Parkman et al., 1996; Hesterberg et al., 1997; O'Day et al., 1998) des végétaux (Salt et al., 1999), des lichens (Sarret et al., 1998a) et des acides organiques (Xia et al., 1997).

Dans les études concernant les sédiments, Parkman et al. (1996) et O'Day et al. (1998) montrent que la forme majoritaire de Zn est la sphalérite (ZnS). Alors que la plupart des auteurs mettent en évidence qu'une partie du zinc est liée à des atomes d'oxygène, ils ne parviennent pas, à partir des seules données EXAFS, à identifier sans équivoque la nature du composé non majoritaire.

Dans les environnements multi-phases, comme c'est souvent le cas dans les systèmes naturels, la méthode conventionnelle de simulation des sphères de coordination s'avère peu appropriée car le nombre de paramètres à ajuster est grand, et peut conduire rapidement à des résultats erronés.

Puisque le signal EXAFS représente une somme pondérée des contributions de chaque espèce métallique présente dans l'échantillon, les espèces majoritaires peuvent être à priori identifiées par combinaisons linéaires de composés de références. C'est cette approche qui est privilégiée depuis quelque temps (Manceau et al., 1996; Hargé, 1997; Morin et al., 1999; Ostergren et al., 1999; Welter et al., 1999; Manceau et al., 2000a). Cette approche s'est également révélée pertinente dans l'étude des complexes métal- composés organiques. En effet, dans ces complexes, les atomes qui constituent l'environnement du métal (O, C, N, S, P) ont des numéros atomiques faibles et voisins entre-eux, et les arrangements atomiques sont souvent désordonnés, ce qui rend l'analyse classique par simulation numérique délicate au-delà de la première sphère de coordination. Ainsi, grâce à l'unicité de la signature spectrale de chaque composé, cette démarche analytique permet d'obtenir rapidement et simplement des informations assez précises sur la nature des formes physico-chimiques d'un élément métallique.

Cependant, cette méthode d'identification et quantification par combinaisons linéaires présente plusieurs limites.

Tout d'abord, le succès de l'opération dépend des références disponibles dans la base de composés modèles (Welter et al., 1999; Manceau et al., 2000a).

Ensuite, on ne peut détecter facilement que les phases majoritaires. On ne connaît pas la limite de détection des espèces minoritaires qui est fonction de la qualité du spectre EXAFS et de la nature chimique des espèces. Il y a également un risque de simuler le spectre avec trop de composés, et les combinaisons linéaires comportant plus de quatre composés ne sont généralement pas justifiées.

De plus, les éléments de numéro atomique élevé, hautement diffuseurs des rayons X, offrent un signal plus intense que les éléments légers tels que Si, Al, Mg (Manceau et al., 2000a). Le signal EXAFS diffusé par les éléments légers (Si, Al, Mg) constituant les phyllosilicates par exemple, peut

donc être occulté par le signal intense des atomes Fe et Mn des oxyhydroxydes de Fe et Mn, qui sont souvent intimement liés aux argiles.

Le fait que la technique soit peu sensible aux espèces minoritaires et peu sensible aux phyllosilicates peut s'avèrer problématique pour l'identification des phases secondaires formées suite à l'altération des minéraux primaires.

Le manque de sensibilité vis-à-vis des phases minoritaires peut être levé par différentes approches (traitements chimiques en vue de dissoudre certaines phases et d'en concentrer d'autres, traitement statistique des spectres EXAFS, utilisation de techniques d'analyses latéralement résolues) que nous avons mises en œuvre dans notre étude et qui seront détaillées dans la présentation de nos résultats.

Pour améliorer la sensibilité de l'EXAFS vis-à-vis des phyllosilicates, l'EXAFS polarisé (P-EXAFS), permettant de renforcer le signal de minéraux orientés préparés sous forme de films auto-supportés, a été développé depuis peu (Manceau et al., 1998). La technique est décrite en annexe 1. La technique s'est avérée performante dans l'investigation de la réactivité de surface des argiles (Schlegel et al., 1999; Schlegel et al., 2001). L'EXAFS polarisé a été récemment appliqué dans l'étude de sols pollués (Manceau et al., 2000a) et a permis de montrer qu'une partie du zinc libéré en solution suite à l'altération de minéraux primaires était fixée par les phyllosilicates.

I.4.2.3. Techniques d'analyses latéralement résolues

Les techniques d'analyse latéralement résolues permettent de distinguer les espèces individuelles présentes dans un système hétérogène et donc d'isoler leur contribution. Cela constitue donc une alternative complémentaire des techniques d'analyse globale, qui demeurent indispensable pour quantifier les contributions des différentes espèces.

Les techniques d'analyse latéralement résolues sont utilisées comme des sondes sur un volume d'analyse de l'ordre du micron cube et fournissent donc des informations locales. De nombreuses techniques sont disponibles afin d'obtenir des informations à l'échelle du micron. Le développement de ces techniques, notamment pour les rayons X, va actuellement de pair avec le développement des techniques de focalisation des faisceaux (fentes, miroirs, lentilles réfractives...). Il est possible d'obtenir des informations sur :

- la morphologie des particules observée : MEB (microscopie électronique à balayage), MET (microscopie électronique à transmission), AFM (atomic force microscopy),
- la composition chimique du volume analysé : microanalyse X avec sonde EDS (détection par dispersion en énergie) ou WDS (détection par dispersion en longueur d'onde), PIXE (particule induced X-ray emission), microfluorescence X sur rayonnement synchrotron (μ-SXRF),
- la composition chimique de la surface : μ-RBS (Rutherford backscaterring spectrometry), SIMS (secondary ion mass spectroscopy), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy),
- la structure cristallochimique des phases minérales : μ-Raman, μ-EXAFS, μ-DRX.

Nous aborderons la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X (MEB-EDS), les techniques d'analyse par microsonde nucléaire (μ-PIXE et μ-RBS), la microfluorescence X sur rayonnement synchrotron et le μ-EXAFS en essayant de montrer l'intérêt de ces techniques pour l'étude de sédiments et de sols, notamment aux travers d'exemples bibliographiques.

I.4.2.3.1.La microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X (MEB-EDS)

Le principe est basé sur les interactions entre les atomes constituant la surface de l'échantillon et les électrons du faisceau incident. Quand l'électron pénètre la matière de l'échantillon, il interagit avec le noyau et le cortège électronique des atomes de deux façons :

- les chocs élastiques (l'énergie cinétique du système est conservé) qui modifient la trajectoire des électrons incidents mais conserve leur énergie : cela donne lieu aux électrons dits rétrodiffusés,
- les chocs inélastiques (l'énergie cinétique finale du système est différente de l'énergie cinétique initiale) durant lesquels les électrons incidents cèdent de l'énergie à l'échantillon. Les électrons émis par l'objet suite à ces interactions possèdent alors une énergie plus faible que celle des électrons incidents et sont de deux types, les électrons Auger et les électrons secondaires. Le retour à l'état fondamental des atomes excités provoque la libération de photons X.

  Les différents signaux émis par l'échantillon à partir d'une sonde électronique sont présentés dans la Figure I-17.

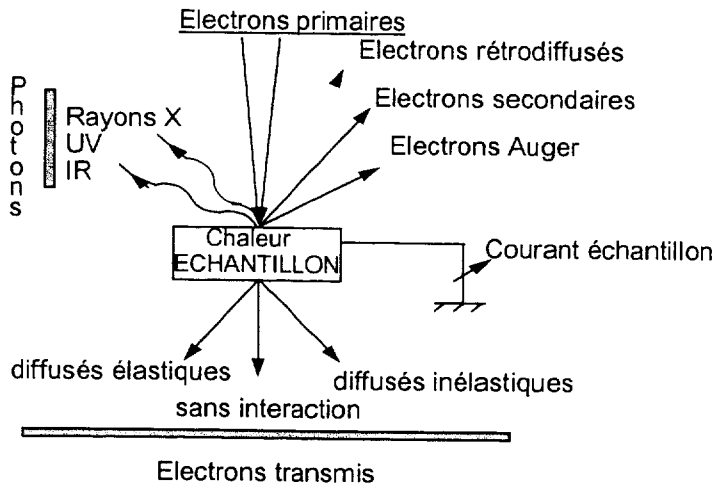


Figure I-17: Différents signaux émis au point d'impact des électrons avec une cible.

Différents types de signaux émis sont utilisés dans une étude par MEB-EDS.

Des images, soit en électrons secondaires soit en électrons rétrodiffusés, sont obtenues en balayant la surface de l'échantillon avec le faisceau électronique focalisé. Les électrons secondaires proviennent directement des niveaux externes électroniques des atomes présents dans l'échantillon. Leur émission est fonction de la composition de l'échantillon et de l'angle avec lequel le faisceau

électronique frappe l'échantillon (plus l'incidence est rasante, plus la production d'électrons secondaires est importante). Cette dernière propriété concourt à donner à l'image obtenue en électrons secondaires un contraste de topographie qui traduit la rugosité de surface, la présence de dépôt ou d'inclusions.... Les électrons rétrodiffusés par les atomes de l'échantillon le sont différemment en fonction du numéro atomique Z de l'atome : plus les atomes sont lourds (Z élevé), plus le taux de production des électrons rétrodiffusés croît et plus le signal est brillant. La brillance des images obtenues est alors fonction de la nature chimique des atomes.

Le rendement de fluorescence X est fonction du numéro atomique de l'élément rencontré et les raies émises sont caractéristiques d'un élément donné. La microanalyse X permet donc une analyse chimique qualitative : l'identification des éléments majeurs (> 10% en masse) est aisée mais celle des mineurs et particulièrement des traces (< 0.5% en masse) est plus délicate, du fait des recouvrements de raies, des artéfacts de détection... Cette technique permet théoriquement l'analyse quantitative : la concentration apparente d'un élément donné A, K_A, est telle que $K_A = I_A / I(A)$ où I_A est l'intensité de l'élément A mesurée sur l'échantillon et I(A) l'intensité du même élément mesurée sur un témoin. Toutefois, l'analyse du témoin n'est pas réalisée au même moment que l'analyse de l'échantillon, et on a recours à une librairie de spectres témoins n'ayant pas été forcément acquis dans les mêmes conditions d'analyse que l'échantillon. Pour ces raions, l'analyse avec une sonde en dispersion d'énergie ne permet qu'une analyse semi-quantitative.

En sélectionnant les domaines de fluorescence X caractéristique des éléments, des cartes de répartition des éléments permettent de localiser les éléments et de mettre en évidence certaines associations géochimiques dans l'échantillon. Le volume sondé est fonction de la nature de la matrice de l'échantillon mais généralement la profondeur d'analyse est de l'ordre du micron, ce qui fait de la sonde EDS une technique d'analyse de surface. L'élargissement du faisceau en forme de poire en fin de parcours dans l'échantillon rend la connaissance du volume sondé relativement complexe (Figure I-19).

La microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X est une des techniques les plus utilisées pour étudier les propriétés des surfaces des solides constituant les sols et les sédiment.

La technique a été utilisée afin de mettre en évidence des associations élémentaires des métaux dans des sols pollués (Rybicka et al., 1994; Yarlagadda et al., 1995; Laperche et al., 1996), des boues d'épandage (Essington et Mattigod, 1991), des déchets miniers et sédiments (Song et al., 1999), des poussières industrielles (Sobanska et al., 1999).

La relation associations chimiques – morphologie a notamment permis d'apporter des informations quant à l'origine des phases observées. Ainsi, Zaggia et Zonta (1997) observent au moyen de cartes de répartition des éléments, des précipitations discrètes de sulfures en surface d'objets métalliques anthropogéniques enfouis dans des sédiments anoxiques. Ces résultats suggèrent une mobilité réduite des métaux, immobilisés sous forme de sulfures dès qu'ils sont libérés.

Dans une étude sur des sédiments pollués O'Day et al. (1998) obtiennent des résultats en spectroscopie EXAFS qui, outre la prépondérance de ZnS, ne leur permettent pas de conclure quant à la nature de la phase minoritaire zincifère oxydée. L'étude par MEB-EDS indique une association

Zn-Fe qui suggère une association de Zn avec les oxyhydroxydes de fer. Ces observations permettent également de montrer que les oxyhydroxydes de fer sont sous forme d'enrobages autour des particules de ZnS résiduelles (< 1 µm).

Morin et al. (1999) montrent que dans un sol pollué, le plomb est, entre autres, présent dans des particules vitreuses de forme filamenteuse et principalement en association avec Si, Fe, Ca, Al et Zn. Cette morphologie et composition indique qu'il s'agit de scories produites durant un procédé de fusion haute température et donc proviennent d'une source anthropique directe.

Enfin, Webb et al. (2000) étudient des sédiments contaminés par du zinc apporté par des industries chimiques (production de fertilisant phosphatés) et mettent en évidence une association Zn-Fe-P dans les structures biotiques, une association Zn-P dans les particules situées à proximité de la source de contamination ainsi qu'une association Zn-S dans des particules éloignées de la source polluante. Ces dernières ont une taille et un aspect globuleux et amorphe qui suggèrent une origine diagénétique de sulfure de zinc.

Ces exemples montrent que la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X constitue un outil de choix pour la caractérisation des phases solides des sols et des sédiments. En effet, la technique permet de caractériser non seulement la composition chimique des phases porteuses mais aussi leur taille, leur forme, voire leur cristallinité, et ces informations peuvent être capitales pour comprendre l'origine et la dynamique des éléments. Elle offre ainsi la possibilité de mieux comprendre les interactions complexes entre les phases puisqu'au cours de la pédogénèse, l'altération des minéraux primaires conduit à la néoformation de produits secondaires, caractérisés par certaines formes (enrobages, agrégats) et qui entraîne une redistribution spatiale des éléments. Cela est possible grâce à son pouvoir de résolution spatiale élevée (inférieure à 1 µm) et la possibilité d'obtenir une analyse multi-élémentaire. De plus, il s'agit d'une technique non destructive et qui est relativement facile à mettre en œuvre.

Par contre, les limites de détection sont relativement élevées, de l'ordre de 0.1% pour les espèces métalliques. De plus, la quantification des éléments légers (O, C) est délicate du fait de la présence d'une fenêtre de béryllium placée devant le détecteur et, par conséquent, il est difficile de différencier sulfures et sulfates par exemple.

I.4.2.3.2. L'analyse par microsonde nucléaire

Lorsqu'un faisceau de particules chargées (protons, deutons, hélions...) pénètre dans la matière, différentes interactions peuvent se produire (Figure I-18).

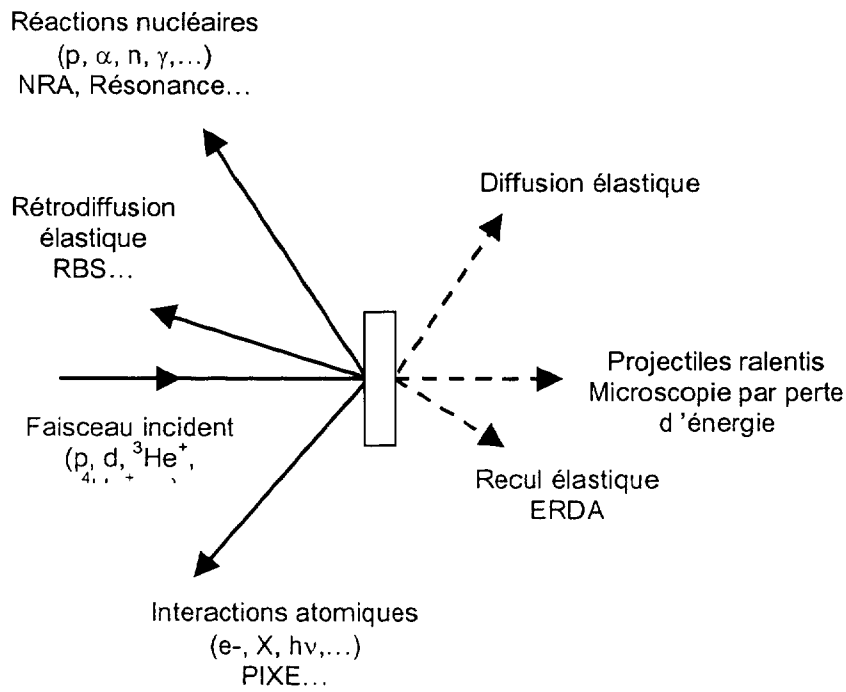


Figure I-18 : Principales interactions entre un faisceau de particules chargées et la matière.

Dans le domaine d'énergie des microsondes nucléaires (0.5 à quelques MeV), l'interaction avec les atomes de la cible est principalement d'origine électronique. Par interaction avec les électrons de l'atome cible, les ions incidents perdent partiellement leur énergie, provoquant une forte ionisation, mais leur trajectoire est très peu déviée (chocs élastiques). La réorganisation des électrons se fait par émission de rayons X et d'électrons Auger. En fin de parcours, les ions interagissent fortement avec les noyaux et subissent de nombreux chocs successifs (chocs inélastiques). Deux grandeurs sont essentielles dans ces processus, la perte spécifique d'énergie (dE/dx, appelé aussi pouvoir de ralentissement) et le parcours R d'une particule chargée, en fonction de son énergie, dans la matière. Le parcours R des ions dans la matière est limité par les interactions électroniques et les interactions nucléaires, et l'épaisseur maximale de l'échantillon traversées est déterminée par le pouvoir d'arrêt dE/dx :

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{électronique}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nucléaire}}$$

Le parcours R de l'ion dans la matière est donné par : $R = \int_{E}^{0} \frac{1}{\left(\frac{dE}{dx}\right)} dE$

Aux énergies les plus élevées *i.e.* supérieures à 1MeV/unité de masse atomique (uma), l'interaction est essentiellement électronique et le pouvoir d'arrêt varie en 1/E. C'est également à ces énergies les plus élevées que les particules peuvent franchir les barrières de potentiel des noyaux cibles et induire des réactions nucléaires sur les noyaux les plus légers. Lorsque l'ion est fortement ralenti et que l'énergie est alors très inférieure à 1MeV/unité de masse atomique, il peut récupérer ses électrons les plus profonds, sa charge diminue et le pouvoir d'arrêt devient proportionnel à la racine carré de l'énergie.

Les parcours des différents ions dans la matière ont été calculés pour tous les éléments. A titre d'exemple, le parcours moyen des protons de 2 MeV est de 42 µm dans l'aluminium, de 19 µm dans le cuivre et de 16 µm dans l'or. Les parcours des hélions 4 sont respectivement, pour la même énergie, de 6.9, 4 et 3.7 µm dans les mêmes matériaux. L'utilisation des hélions permet donc de sonder préférentiellement la surface de l'échantillon alors que l'utilisation des protons couvre une profondeur plus grande de l'échantillon. La Figure I-19 illustre les différences de parcours dans du silicium des électrons de 20keV d'une part, et d'autre part des protons et hélions 4 de 2 MeV.

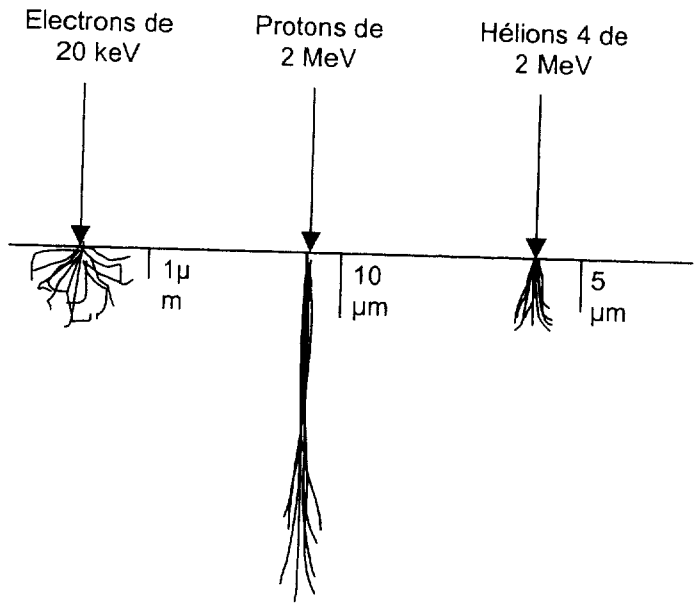


Figure I-19 : Parcours comparés des électrons, des protons et des hélions 4 dans le silicium.

Parmi les diverses techniques offertes par les microsondes nucléaires, le PIXE (émission de rayons X induite par des particules chargée) et le RBS (spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford) sont les plus utilisées. L'utilisation d'un micro-faisceau de quelques microns permet en outre d'étudier des échantillons hétérogènes. Des informations complémentaires sont présentées en annexe 2.

Aux énergies les plus élevées *i.e.* supérieures à 1MeV/unité de masse atomique (uma), l'interaction est essentiellement électronique et le pouvoir d'arrêt varie en 1/E. C'est également à ces énergies les plus élevées que les particules peuvent franchir les barrières de potentiel des noyaux cibles et induire des réactions nucléaires sur les noyaux les plus légers. Lorsque l'ion est fortement ralenti et que l'énergie est alors très inférieure à 1MeV/unité de masse atomique, il peut récupérer ses électrons les plus profonds, sa charge diminue et le pouvoir d'arrêt devient proportionnel à la racine carré de l'énergie.

Les parcours des différents ions dans la matière ont été calculés pour tous les éléments. A titre d'exemple, le parcours moyen des protons de 2 MeV est de 42 µm dans l'aluminium, de 19 µm dans le cuivre et de 16 µm dans l'or. Les parcours des hélions 4 sont respectivement, pour la même énergie, de 6.9, 4 et 3.7 µm dans les mêmes matériaux. L'utilisation des hélions permet donc de sonder préférentiellement la surface de l'échantillon alors que l'utilisation des protons couvre une profondeur plus grande de l'échantillon. La Figure I-19 illustre les différences de parcours dans du silicium des électrons de 20keV d'une part, et d'autre part des protons et hélions 4 de 2 MeV.

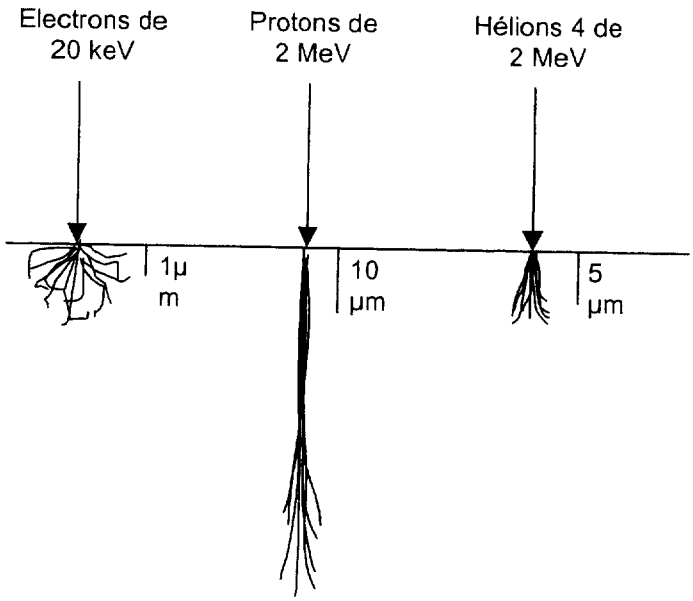


Figure I-19 : Parcours comparés des électrons, des protons et des hélions 4 dans le silicium.

Parmi les diverses techniques offertes par les microsondes nucléaires, le PIXE (émission de rayons X induite par des particules chargée) et le RBS (spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford) sont les plus utilisées. L'utilisation d'un micro-faisceau de quelques microns permet en outre d'étudier des échantillons hétérogènes. Des informations complémentaires sont présentées en annexe 2.

I.4.2.3.2.1. L'émission de rayons X induite par des particules chargées, à l'échelle du micron (μ-PIXE)

Le PIXE est utilisé pour identifier et quantifier les éléments présents dans un solide. Le principe est, comme pour les microsondes électroniques, basé sur la détection des rayons X générés par les excitations et ionisations des atomes, créées par un faisceau de particules chargées de quelques MeV. Il s'agit d'une détection par dispersion en énergie qui permet une analyse quantitative multi-élémentaire.

Sa grande sensibilité et son caractère multiélémentaire font que la méthode PIXE est celle qui est actuellement la plus utilisée autour des microsondes nucléaires. Avec une taille de faisceau de l'ordre du micromètre, il est possible d'atteindre des limites de détection de 10 ppm en masse. L'utilisation du balayage permet d'obtenir des cartes de répartition des éléments à l'échelle du micron.

L'analyse μ-PIXE est très employée en archéologie pour l'étude de la composition des matériaux afin de remonter à leur origine, à leurs techniques de fabrication, ainsi qu'à leur évolution au cours du temps (Boscher-Barre et Trocellier, 1993; Remazeilles et Quillet, 2000; Neff et Dillmann, 2000). Elle est également employée en géologie pour localiser et quantifier les éléments traces, ce qui permet de suivre les conditions de formation des minéraux, notamment au travers de l'étude des inclusions magmatiques intraminérales (Mosbah et al., 1993). Une autre application réside dans l'étude de l'altération des verres nucléaires (Trocellier et al., 1999). Le μ-PIXE est aussi utilisé pour mettre en évidence les distributions élémentaires au sein de cellules végétales (Mesjasz-Przybylowicz et al., 1999) ou animales (Prinsloo et al., 1999), ou de minéraux (Xenophontos et al., 1999).

Dans le domaine des sédiments et sols pollués, cette technique est peu employée. Le PIXE non résolu latéralement est parfois utilisé dans les sols et les sédiments, mais uniquement dans le but de déterminer la composition chimique et de quantifier les éléments traces dans des échantillons totaux (Gatti et al., 1999; Cruvinel et al., 1999; Orlic et Tang, 1999; Rajander et al., 1999).

A notre connaissance, aucune étude en μ-PIXE n'a été entreprise à ce jour pour caractériser des particules de sols ou de sédiments.

Un des avantages du μ-PIXE est sa sensibilité. En effet, comparé à la fluorescence X induite par des électrons, le bruit de fond est pratiquement diminué d'un facteur 100 et la limite de détection est abaissée en proportion (quelques dizaines de ppm). Un autre point intéressant réside dans le fait qu'aux énergies utilisées, les interactions électroniques modifient très peu la trajectoire des particules incidentes, qui demeure linéaire. Cette propriété permet de conserver la qualité dimensionnelle du micro-faisceau, contrairement aux trajectoires des électrons qui subissent un élargissement en forme de poire dans le matériau. En outre, la méthode est multi-élémentaire et non destructive.

En revanche, cette technique ne permet pas l'accès aux éléments dont le numéro atomique est inférieur à celui du sodium à cause de l'épaisseur de la fenêtre de bérylium placée à l'entrée du détecteur X.

I.4.2.3.2.2. La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford, à l'échelle du micron (μ-RBS)

La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford est la plus simple et la plus utilisée des techniques de diffusion élastique. Elle permet de déterminer les teneurs des éléments dans l'échantillon et leur localisation en profondeur.

En RBS, les ions monocinétiques du faisceau incident frappent une cible et sont rétrodiffusés par le noyau de l'atome (choc élastique) selon la Figure I-20.

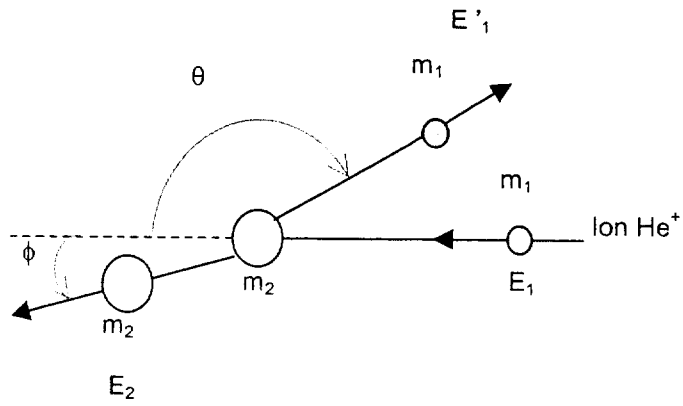


Figure I-20 : Représentation schématique de la collision entre un ion He^+ et un atome de masse m_2.

La conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement se traduisent par l'équation:

$$\frac{1}{2}m_1V_0^2 = \frac{1}{2}m_1V_1^2 + \frac{1}{2}m_2V_2^2 \quad \text{et} \quad m_1\vec{V}_0 = m_1\vec{V}_1 + m_2\vec{V}_2$$

avec m_1 : masse de la particule incidente

m_2 : masse de l'atome cible

V_0 : vitesse de la particule incidente

V_1 : vitesse de la particule après collision

V_2 : vitesse de l'atome après collision

L'énergie E'_1 du projectile après la collision est donnée par la formule : $E'_1 = K.\ E_1$

$$\text{avec } K = \left[\frac{\left(m_2^2 - m_1^2\sin^2\theta\right)^{\frac{1}{2}} + m_1\cos\theta}{m_1 + m_2}\right]^2$$

La différence d'énergie $\Delta E'_1$, associée à une résolution en masse Δm_2 sera d'autant plus importante que m_2 est faible, ce qui explique que, par diffusion élastique, la sélectivité chimique diminue au fur et à mesure que la masse du noyau cible augmente. La résolution en masse est d'autant meilleure que l'angle θ est grand, ce qui justifie de choisir l'angle de détection le plus proche possible de 180°.

A haute énergie, des réactions nucléaires peuvent se produire mais ces phénomènes interviennent généralement pour des énergies supérieures à celles utilisées classiquement pour les microsondes. Toutefois, dans le cas de la diffusion des ions He par ^{16}O, une résonance apparaît à 3.045MeV et peut être utilisée pour détecter l'oxygène. Il en est de même pour la diffusion des protons par ^{12}C où une résonance apparaît à 1.725 MeV et peut donc être utilisée pour détecter le carbone.

Le μ-RBS est utilisé depuis peu pour caractériser les phénomènes de sorption. Ainsi par μ-RBS, il a été montré que dans des grains d'hydroxyapatite et de calcite mis en contact avec une solution riche en Cd, Cd n'était pas uniquement localisé en surface (Trocellier et al., 1999). Tiffreau et Trocellier (1998) étudient par RBS la sorption de Hg(II) sur de l'anatase (TiO_2) et de la vernadite (δMnO_2) suite à des expériences en batch. Les résultats RBS montrent la présence de dépôts de mercure inhomogènes localisés en surface de TiO_2. Par contre, en surface de δMnO_2, le dépôt, composé de Mn, O et Hg est homogène et diffuse dans la matrice, faisant intervenir des mécanismes plus complexes que pour TiO_2. L'oxydation de la surface de minéraux, par exemple la pyrite (Descostes et al., 2000) ou la galène (Martinetto et al., 2000), a également été étudiée par μ-RBS.

A notre connaissance, aucune étude en μ-RBS n'a été entreprise à ce jour pour caractériser des particules de sols ou de sédiments pollués.

Bien que la technique soit moins répandue que le XPS ou le SIMS, le RBS est une des rares techniques capables de fournir une information sur la distribution en profondeur des éléments, et ce, de façon non destructive. Sa résolution en profondeur est généralement de quelques dizaines de nanomètres.

Généralement, les expériences μ-PIXE et μ-RBS sont couplées afin d'obtenir des informations complémentaires et cohérentes. Ainsi, le principal avantage de la microsonde nucléaire sur les autres sondes est d'apporter de multiples possibilités de caractérisation, faisant appel à des processus physiques différents. On peut ainsi avoir accès à la fois aux éléments légers et aux éléments lourds.

Néanmoins, la bonne sensibilité des microsondes nucléaires découle directement de la statistique de mesure, donc de la quantité de charges reçues par unité de surface. Une forte charge peut se traduire par des dommages susceptibles de fausser le résultat des mesures. Les phénomènes biaisant les résultats peuvent provenir d'un échauffement de l'échantillon qui peut aboutir à la fusion du matériel, à l'érosion de surface de l'échantillon (néanmoins négligeable à 1MeV/uma) ou à la migration des éléments sous irradiation.

I.4.2.3.3. La micro-analyse sur rayonnement synchrotron : micro-fluorescence X (µ-SXRF) et micro-spectroscopie d'absorption des rayons X (µ-EXAFS)

Les techniques de micro-analyse sur rayonnement synchrotron connaissent un développement rapide depuis quelques années. Cet essor est lié à deux phénomènes : d'une part la très grande brillance des sources de 3eme génération, et d'autre part le développement d'optiques focalisantes dans le domaine des rayons X (Adams et al., 1998; McDowell et al., 1998; Dhez et al., 1999).

I.4.2.3.3.1. La micro-fluorescence X sur rayonnement synchrotron (µ-SXRF)

Nous avons vu précédemment que la fluorescence X correspond au mode de désexcitation d'un atome ayant absorbé une particule (chargée ou non). Dans le cas de la micro-fluorescence X sur rayonnement synchrotron, les particules absorbées sont des photons X dont l'énergie est préalablement sélectionnée en monochromatisant le faisceau.

La résolution spatiale du faisceau est inhérente au développement des systèmes de focalisation et il est actuellement possible sur certains synchrotrons d'obtenir des résolutions de l'ordre du micromètre, permettant de sonder des phases de cette taille. De plus, la grande intensité des faisceaux X issus des rayonnements synchrotrons permet d'obtenir des limites de détection de l'ordre de quelques ppm.

En sélectionnant les énergies caractéristiques des éléments, des cartes de répartition élémentaire sont obtenues à l'échelle du micromètre avec une très bonne sensibilité. Il est ainsi possible de localiser les éléments et de mettre en évidence certaines associations géochimiques dans l'échantillon.

Cette technique connaît actuellement une expansion remarquable dans le domaine des sciences de l'environnements.

Par µ-SXRF, Kaplan et al. (1994) parviennent, avec un faisceau de 10 µm de diamètre, à détecter les éléments métalliques (Zn, Cu, Ti, Pb ...) associés à des colloïdes, ce que n'a pas permis l'analyse par MEB-EDS dans cette étude. Bertsch et al. (1997), avec une résolution de 10 µm, mettent en évidence deux associations géochimiques de l'uranium dans un sol contaminé, l'une avec Fe, Mn et Cr, et l'autre appauvrie en ces éléments. Yun et al. (1998), Kemner et al. (1999) étudient la relation racine-champignon symbiotique et localisent les éléments dans les organismes, avec une résolution latérale de faisceau de quelques µm^2. McDowell et al. (1998) obtiennent également une résolution latérale de l'ordre du µm^2, ce qui leur permet de localiser par µ-SXRF le zinc concentré dans de très petites zones d'un champignon. Morin et al. (1999), avec une résolution de 25 µm de diamètre, mettent en évidence les associations géochimiques de Pb (Pb-Fe et Pb-Mn) dans des sols pollués. Duff et al. (1999) étudient des échantillons naturels hétérogènes (tuff) contaminés par du plutonium:

les cartes de répartition obtenues par µ-SXRF avec un faisceau de 10 x 15 μm^2 montrent que Pu est associé avec Mn (oxydes de manganèse) mais pas avec Fe. Manceau et al. (2000a), avec une résolution spatiale de 2 x 2 μm^2, distinguent clairement, dans un sol pollué, différentes associations géochimiques (Zn-Fe, Zn-Mn) sur des grains de quelques microns.

Ainsi, les cartes de répartition des éléments et les spectres de fluorescence X obtenus par µ-SXRF permettent de localiser les éléments et de mettre en évidence certaines associations géochimiques. Une résolution latérale de quelques microns permet donc de sonder les systèmes complexes tels que les sols et les sédiments, hétérogènes à l'échelle du micron, avec une très bonne sensibilité, de l'ordre de plusieurs ppm. La technique n'est pas destructive ; des cartes de répartition X peuvent être obtenues à atmosphère ambiante ; les échantillons non conducteurs peuvent être analysés sans problème et donc aucune préparation n'est requise (métallisation...). Il est ainsi possible d'étudier des échantillons non perturbés. Les irradiations X causent peu de dommage, comparativement aux particules chargées par exemple. Les photons peuvent pénétrer profondément dans la matière et donc fournissent une information chimique sur le volume, comparé aux techniques évoquées antérieurement. Par exemple, alors que des protons de 2-3 MeV pénétrent dans la matière sur une profondeur de 5-100µm, les photons X de 10-50 keV pénètrent une profondeur d'échantillon comprise entre 10 et 1000 µm. Ceci peut constituer une limite ou un avantage en fonction de ce que l'on recherche.

Une des limites de la technique réside dans le fait qu'actuellement il est très difficile de déterminer les concentrations chimiques à partir du signal de fluorescence. Bien que les interactions entre les rayons X et la matière soient bien connues, il s'avère pour le moment très délicat de quantifier les effets de matrice. Un autre inconvénient vient du manque de sensibilité vis-à-vis des éléments légers dont le signal de fluorescence est absorbé par l'air ambiant entre l'échantillon et le détecteur.

I.4.2.3.3.2. La micro-spectroscopie d'absorption des rayons X (µ-EXAFS)

Le principe du µ-EXAFS est strictement le même que l'EXAFS mais l'expérience est réalisée avec un faisceau de rayons X focalisé sur quelques μm^2. Grâce à la focalisation du faisceau, la technique permet toujours de sonder l'environnement chimique et structural d'un élément cible autour de 3-4 Å, mais l'information sera moyennée sur un volume beaucoup plus petit qu'en EXAFS classique. Ainsi, le nombre d'espèces présentes dans le volume sondé sera réduit et il devrait être possible d'isoler le signal des espèces individuelles.

Alors que plusieurs études ont été réalisées en µ-XANES et ont permis d'obtenir des cartes de répartition de l'état d'oxydation d'un élément (Sutton et al., 1995) ou simplement l'état d'oxydation d'un élément dans une zone précise (Bertsch et al., 1997; Yun et al., 1998), à notre connaissance, une seule étude a été réalisée à ce jour sur l'application du µ-EXAFS dans le domaine des sols et

sédiments pollués (Manceau et al., 2000a). Dans ce travail, les auteurs parviennent, avec un faisceau focalisé sur 2 x 2 μm^2, à individualiser, au sein d'une matrice hétérogène, le signal du zinc adsorbé sur des grains d'oxydes de fer, et le signal du zinc adsorbé sur la birnessite.

Cette technique améliore donc la sensibilité de l'EXAFS en isolant le signal de chaque phase sur quelques microns. Une limite à cette technique peut provenir des phénomènes de réabsorption qui se manifestent lorsque l'on a des effets de pépites *i.e.* de fortes concentrations locales de l'élément cible. Ces effets sont responsables d'une diminution d'amplitude du spectre EXAFS qui biaise l'exploitation du signal (Troger et al., 1992; Castaner et Prieto, 1997).

Les techniques µ-SXRF et µ-EXAFS ou µ-XANES sont souvent utilisées en complément. En effet, les cartes de répartition élémentaires obtenues en µ-SXRF permettent de localiser les différentes associations chimiques et il est alors possible d'aller sonder structuralement chaque phase de quelques microns par µ-EXAFS grâce au faisceau focalisé. La combinaison de ces techniques s'avère ainsi très performante pour l'étude des matrices hétérogènes ponctuelles telles que les sédiments et les sols pollués.

Les différentes techniques de microanalyse permettent donc de localiser les éléments au sein d'une matrice (MEB-EDS, µ-PIXE, µ-RBS, µ-SXRF), de les quantifier ou semi-quantifier (MEB-EDS, µ-PIXE, µ-RBS) et de mettre en évidence leurs associations géochimiques (MEB-EDS, µ-PIXE, µ-SXRF). Ces techniques s'avèrent complémentaires les unes des autres, de par les domaines de concentrations qu'elles peuvent couvrir, de par leur sensibilité vis-à-vis des éléments à fort ou faible numéro atomique et de par l'épaisseur d'échantillon qu'elles peuvent sonder. Le µ-EXAFS est la seule technique qui permet d'obtenir une information structurale chimiquement sélective à l'échelle du micron.

I.5. Conclusion bibliographique

Au terme de cette étude bibliographique, il apparaît que très peu d'études ont été réalisées sur l'évolution des sédiments de curage contaminés par les métaux, ceci alors que la pratique de mise en dépôt de ces boues est largement répandue. Les quelques travaux effectués sur le sujet ont rendu compte de la migration des métaux au niveau macroscopique (concentrations des éléments en solution ou en phase solide) mais n'ont pas considéré leur spéciation proprement dite.

Or, il apparaît que c'est la spéciation, de par les différents mécanismes de fixation des métaux sur les diverses phases porteuses, qui conditionne leur solubilité et donc leur mobilité potentielle.

La spéciation des métaux dans les sols et les sédiments peut être abordée par une approche chimique qui repose sur des extractions sélectives mais il s'agit là d'une approche opérationnelle qui ne permet pas de déterminer les formes cristallochimiques des métaux et donc leur spéciation *sensu stricto*. Cette approche gagne donc à être complétée par des techniques d'étude physiques qui permettent une détermination directe des interactions entre les métaux et les phases porteuses.

Parmi ces techniques d'étude physiques, la spectroscopie EXAFS apparaît comme un outil de choix pour l'étude des systèmes naturels. En effet, cette technique permet non seulement d'identifier sélectivement l'environnement cristallochimique du métal étudié, mais elle permet aussi d'identifier les phases peu cristallisées et les phases adsorbées, qui sont généralement dans les milieux naturels les phases les plus réactives vis-à-vis des métaux.

La spectroscopie EXAFS a toutefois deux limites majeures : elle est peu sensible aux phyllosilicates, qui possèdent une grande affinité pour des métaux, et elle est peu sensible aux phases minoritaires qui existent certainement dans les systèmes naturels hétérogènes et peuvent être les plus mobiles. Le manque de sensibilité pour les minéraux argileux peut être contourné par l'utilisation de l'EXAFS polarisé, qui renforce le signal des minéraux à forte anisotropie. Le manque de sensibilité pour les phases minoritaires peut être contourné par l'utilisation de techniques de micro-analyse qui permettent de sonder individuellement les différentes espèces.

La microscopie électronique à balayage, couplée à l'analyse X (MEB-EDS) permet de localiser la majorité des éléments dans une matrice, de mesurer leur concentration de façon semi-quantitative et de mettre en évidence la plupart des associations géochimiques. La technique présente toutefois des limites de détection relativement élevées et une faible sensibilité vis-à-vis des éléments légers. Ces inconvénients peuvent être contournés par l'utilisation du μ-PIXE et μ-RBS, qui peuvent être appliqués simultanément permettant ainsi la détection à la fois des éléments lourds (μ-PIXE) et légers (μ-RBS) avec une meilleure sensibilité que la sonde EDS. En outre, le μ-RBS offre la possibilité d'obtenir une répartition des éléments en fonction de la profondeur de l'échantillon. La fluorescence X sur rayonnement synchrotron, bien que peu sensible aux éléments légers dans sa mise en œuvre actuelle, permet d'abaisser encore les limites de détection par rapport au PIXE et de sonder une plus grande profondeur d'échantillon. Elle permet également de cibler des zones qui feront l'objet d'une analyse par μ-EXAFS, seule technique permettant une identification structurale et chimiquement sélective, sur une surface de quelques μm^2.

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

II. Chapitre 2 : Matériels et méthodes 75

II.1. Présentation du travail 75

II.2. Site expérimental et suivi 76

II.2.1. Origine du sédiment 76

II.2.2. Préparation du site de dépôt et mise en place du dépôt 77

II.2.2.1. Description du sol recevant le dépôt 77

II.2.2.2. Préparation et instrumentation de la parcelle 78

II.2.2.3. Mise en place du dépôt de sédiment 81

II.2.3. Campagnes de prélèvement, analyses des eaux et suivi du site 81

II.2.3.1. Campagnes de prélèvement et analyses 81

II.2.3.2. Fréquence du suivi 82

II.3. Analyses des échantillons solides 83

II.3.1. Caractérisation générale 83

II.3.1.1. Caractérisation granulométrique 83

II.3.1.2. Mesures du pH et du potentiel d'oxydo-réduction 84

II.3.1.3. Mesure du carbone organique total 84

II.3.1.4. Mesure de la capacité d'échange cationique 84

II.3.1.5. Mesure de l'entraînement à l'eau 85

II.3.1.6. Dosage des éléments totaux 85

II.3.2. Fractionnement des échantillons 86

II.3.3. Préparations des échantillons solides pour analyses 88

II.3.3.1. Préparations pour analyses globales (poudre) 88

II.3.3.2. Préparations pour micro-analyses 89

II.3.3.3. Préparations spécifiques aux argiles 89

II.3.4. Techniques d'étude des échantillons solides 90

II.3.4.1. Analyse chimique quantitative 90

II.3.4.2. Observation à la loupe binoculaire 90

II.3.4.3. Diffraction des rayons X 90

II.3.4.4. Microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X (MEB-EDS) 91

II.3.4.5. Emission de rayons X induite par des particules chargées (μ-PIXE) et diffusion élastique de particules chargées (μ-RBS) à l'échelle du micron 92

II.3.4.6. Techniques sur rayonnement synchrotron 93

II.3.4.6.1. EXAFS et EXAFS polarisé 93

II.3.4.6.2. μ-SXRF et μ-EXAFS 93

II.3.4.6.3. Traitement des données 94

II. Chapitre 2 : Matériels et méthodes

II.1. Présentation du travail

Ce travail de thèse s'inscrit dans un projet de recherche sur l'impact d'un dépôt de sédiments contaminés par des métaux sur un sol agricole non pollué. Ce projet a été mis en place en janvier 1997 par le Centre National de Recherche sur les Sites et Sols Pollués de Douai, pour tenter d'apporter les connaissances nécessaires à l'estimation des risques liés à la pratique de la mise en dépôts de sédiments pollués par des métaux lourds.

Dans le cadre de ce projet, un site expérimental a été mis en place. Il est constitué d'une parcelle agricole non polluée sur laquelle un sédiment contaminé en métaux lourds a été déposé. Le site est équipé afin de suivre l'évolution des éléments aussi bien en phase aqueuse que solide.

Les objectifs du travail de thèse sont triples. Tout d'abord, il s'agit de déterminer la spéciation du zinc initialement contenu dans le sédiment mis en dépôt, en vue de formuler des hypothèses quant à sa mobilité et à l'évolution de ses formes chimiques dans un environnement oxique. Il s'agit ensuite de déterminer quelles sont les espèces qui libèrent effectivement le zinc en solution au cours du temps, puis de déterminer les mécanismes d'immobilisation de cet élément dans le sol sous-jacent après migration du métal. Ainsi, il sera possible d'estimer les risques de transfert de la pollution et d'en tirer les conséquences pour minimiser le danger que représente ce dépôt.

Cette étude a été effectuée en deux étapes. La première a consisté à définir la spéciation du zinc dans le sédiment au moment du dépôt. Le travail de la seconde étape a été réalisé après le dépôt ; il a consisté à suivre les concentrations en zinc dans les phases aqueuses et solide, puis à déterminer la spéciation du métal dans la phase solide du sol sous-jacent après sa migration.

Afin de mener à bien cette étude et de prendre en compte la grande hétérogénéité d'un tel système (hétérogénéité de concentrations, hétérogénéité de textures, hétérogénéité de phases etc...), nous avons développé une approche multi-échelles et multi-techniques, en menant des investigations au niveau macroscopique, au niveau microscopique et au niveau moléculaire, à l'aide de diverses techniques qui nous sont apparues très complémentaires.

L'étude au niveau macroscopique s'est focalisée sur la chimie des solutions prélevées sur le terrain, et sur la répartition des éléments et du zinc en particulier, dans les diverses fractions physiques et chimiques, ceci afin de mettre en évidence une migration à l'échelle du profil pédologique. A cette échelle, la diffraction des rayons X permet d'identifier les minéraux cristallisés majoritaires.

L'étude au niveau microscopique a consisté à caractériser les échantillons par MEB-EDS, par µ-SXRF, par µ-PIXE et µ-RBS, ceci afin de mettre en évidence les associations géochimiques à l'échelle du micron, de localiser ces associations en surface et en profondeur, et d'essayer de les quantifier.

Enfin, l'étude au niveau moléculaire a été réalisée par spectroscopie EXAFS qui permet d'identifier la ou les formes cristallochimiques majoritaires du zinc. La spectroscopie EXAFS polarisée a été employée afin d'accroître la sensibilité de l'EXAFS vis-à-vis des minéraux argileux, et le µ-EXAFS a été testé afin d'augmenter la sensibilité de l'EXAFS vis-à-vis des phases minoritaires.

Cette approche multi-échelles et multi-techniques devrait permettre d'obtenir des informations sur le rôle des constituants minéraux sur la mobilité du zinc dans le sédiment et le sol.

II.2. Site expérimental et suivi

Des sédiments pollués par les métaux ont été prélevés dans le canal de la Scarpe, et déposés sur une parcelle expérimentale. Un système d'expérimentation permettant le prélèvement et l'analyse d'échantillons solides et liquides a été installé à l'endroit du dépôt. Ainsi, les teneurs en métaux et les caractéristiques physico-chimiques de l'eau d'infiltration et de la nappe sont mesurées régulièrement ; des prélèvements ponctuels de sédiments et de sol sous-jacent permettent un suivi des métaux dans le milieu solide. Il est alors possible de suivre l'évolution du dépôt et du milieu environnant et de déterminer sur une période de plusieurs mois la migration des fluides, des particules et des composés en solution.

II.2.1. Origine du sédiment

Les sédiments utilisés pour cette étude ont été extraits par curage du canal de La Scarpe, à la hauteur de la commune de Raches (59) (Figure II-1). Ce site de curage a été choisi après examen de la banque de données sur la qualité des sédiments établie par le Service Navigation Nord-Pas de Calais. Préalablement au curage, différents prélèvements de ces sédiments avaient été effectués à cet endroit afin de vérifier que la teneur en métaux lourds de ces boues correspondait aux besoins de l'étude. On notera la proximité (quelques kilomètres) des usines de traitements des minerais.

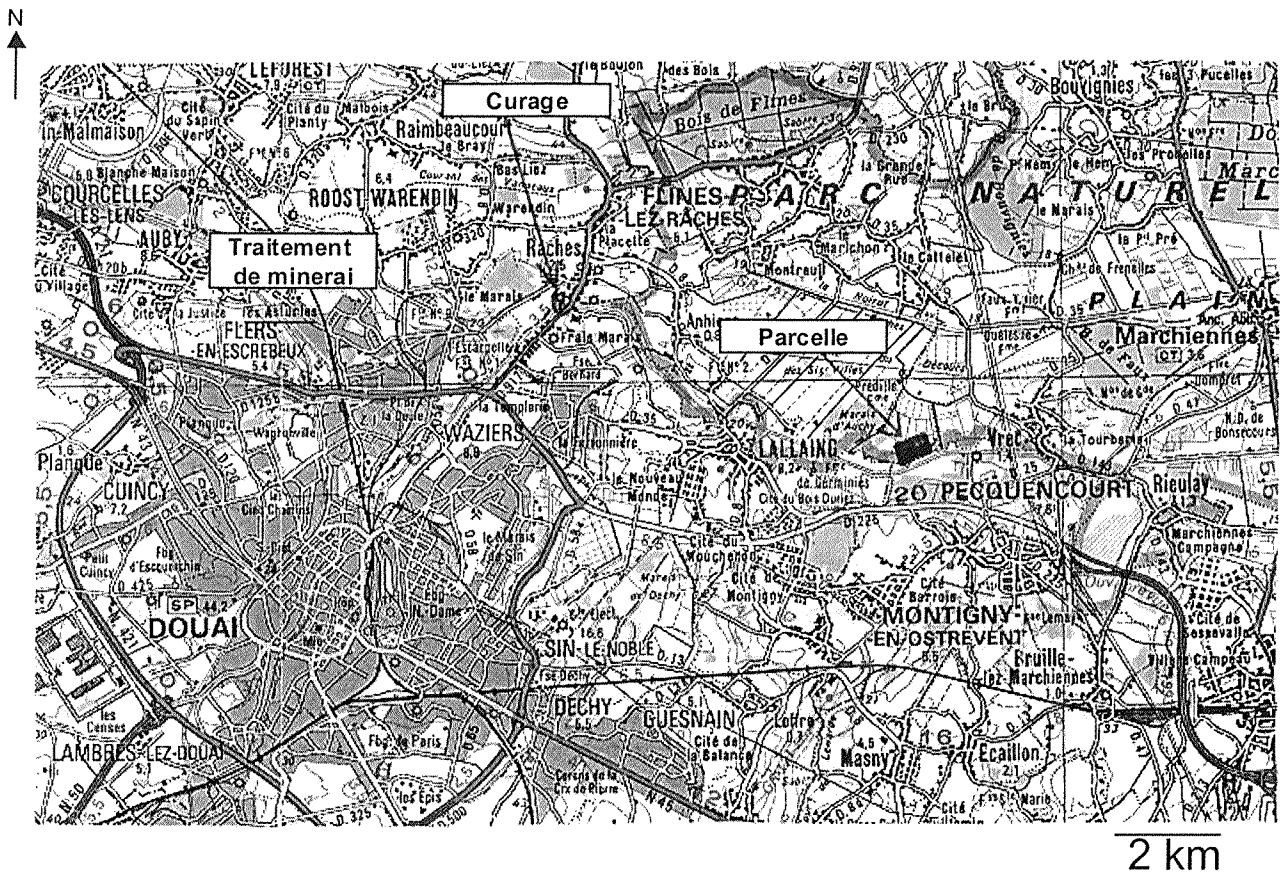


Figure II-1 : Localisation de la parcelle expérimentale et du lieu de curage des sédiments.

II.2.2. Préparation du site de dépôt et mise en place du dépôt

Le Service Navigation du Nord-Pas de Calais a mis à disposition un terrain situé en bordure de la Scarpe inférieure, prés de la commune de Lallaing, sur le secteur de la subdivision de Douai (Figure II-1). La proximité du canal offre l'avantage de permettre un transport par voie d'eau des sédiments, du lieu de curage jusqu'au lieu de dépôt.

II.2.2.1. Description du sol recevant le dépôt

Avant de procéder au dépôt de sédiments, il a été nécessaire de caractériser le sol à l'endroit du dépôt, ceci afin de disposer d'un état des lieux de la parcelle au temps t_o et de vérifier que le sol n'était pas initialement pollué. Pour cela, un carottage a été réalisé au travers du sol agricole jouxtant notre parcelle sur une profondeur de 1.50 m. Les carottes ont été fermées à l'aide de sacs en polyéthylène puis étudiées en laboratoire. Le profil pédologique a été décrit et découpé en fonction de l'homogénéité, de la couleur, de la texture et de la granulométrie des horizons. La caractérisation complète du sol est présentée en annexe 3. Les éléments ont été analysés par spectrométrie d'émission atomique par torche à plasma inductif selon le protocole décrit dans la section II.3.1.6.

La composition élémentaire des différents horizons du sol est reportée dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Composition élémentaire en ppm des différents horizons du sol.

	Sol 40-62 cm	Sol 62-76 cm	Sol 87-99 cm	Sol 99-114 cm	Sol 114-122 cm
Zn	45.7 ± 2.3	56.1 ± 3.5	60.4 ± 2.3	61.9 ± 2.2	11.3 ± 0.8
Pb	18.2 ± 1.6	20.1 ± 2.2	22.2 ± 2.0	20.3 ± 1.5	< ld
Cd	0.7 ± 0.1	0.8 ± 0.1	< ld	< ld	< ld
Na	6776 ± 214	5784 ± 118	3775 ± 295	3730 ± 295	1101 ± 94
Mg	3939 ± 85	4687 ± 188	4176 ± 2126	5036 ± 151	1045 ± 42
Al	40636 ± 1241	43578 ± 671	47002 ± 4043	46081 ± 1389	6745 ± 147
P	609 ± 31	811 ± 50	1091 ± 33	1251 ± 45	417 ± 24
K	14809 ± 380	14210 ± 484	9583 ± 1566	8291 ± 1355	< ld
Ca	37595 ± 625	62974 ± 1338	92646 ± 8080	80862 ± 4002	243228 ± 9994
Mn	523 ± 7	647 ± 21	301 ± 20	166 ± 4	180 ± 4
Fe	21241 ± 625	24532 ± 966	27247 ± 916	22263 ± 754	5014 ± 146

<ld : inférieur à la limite de détection

Les concentrations en Zn, Pb et Cd dans le sol sont proches du fond géochimique régional (77 ppm en Zn, 44 ppm en Pb et 0.39 ppm en Cd d'après Six, 1993): le sol peut donc être qualifié de non pollué en Zn, Pb et Cd.

La concentration en calcium est importante en bas du profil (240 000 ppm), probablement du fait de l'abondance de coquillages à ce niveau (Cf description du profil présenté en annexe 3), entraînant une dilution des autres éléments dans la matrice calcique.

Les pH mesurés en haut et bas de profil pédologique sont de 8.3 et 8.2, indiquant un sol alcalin et fortement tamponné.

II.2.2.2. Préparation et instrumentation de la parcelle

La parcelle sur laquelle repose le dépôt a une surface d'environ 100 m². Un « bassin » d'environ 40 cm de profondeur a été creusé sur cette surface. Lors de son creusement, la parcelle a été divisée en deux par un merlon de terre (Figure II-2). La première moitié (bassin A) a été équipée d'une membrane (SIPLAST, hydronap 1mm) et d'une couche drainante (GRILTEX) afin de servir de parcelle témoin et de recueillir la totalité des eaux lixiviant les sédiments (Figure II-2). Cette partie a été creusée avec une pente orientée vers l'extérieur de la parcelle et, au plus profond, un système de drainage a été installé afin de recueillir l'eau provenant des sédiments. La seconde moitié de la parcelle (bassin B) a reçu les sédiments sur sol nu, et est destinée au suivi de la migration des métaux dans le sol. Une passerelle a été installée au-dessus de la parcelle B afin de pouvoir réaliser des prélèvements en milieu de bassin sans perturber le dépôt de sédiments.

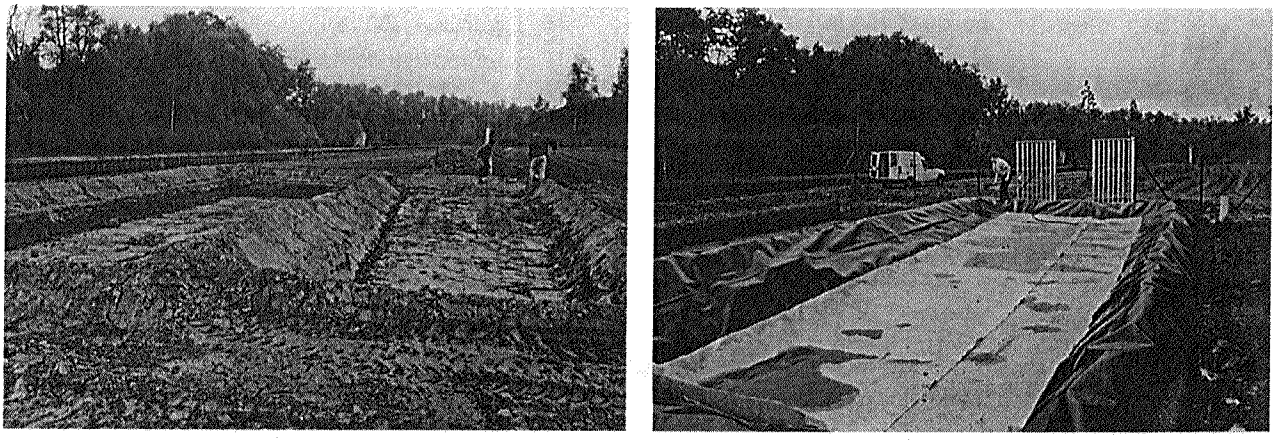


Figure II-2 : Mise en place de la parcelle expérimentale : creusement des bassins puis installation de la membrane imperméable et de la couche drainante.

Différents instruments de mesure et de prélèvement ont été installés sur la parcelle afin de déterminer, d'une part les paramètres hydrologiques nécessaires pour réaliser le bilan hydrique sur la parcelle, et d'autre part, les paramètres physico-chimiques permettant de suivre l'évolution de la nappe et la teneur en métaux dans les sédiments, le sol sous-jacent et les fluides lixiviant le dépôt...

Afin de pouvoir calculer le bilan hydrique, il est nécessaire de connaître l'apport en eau sur la parcelle. Pour cela, un pluviomètre, relié à une centrale d'acquisition, a été installé en bordure de la parcelle afin de fournir une mesure des précipitations (Figure II-3). Par ailleurs, l'eau s'accumulant dans le bassin A est régulièrement pompée et le volume prélevé est mesuré à l'aide d'un compteur d'eau, ceci afin de quantifier l'apport total en eau (eau de pluie et d'exsudation des sédiments) pendant le temps de l'expérimentation.

Différents systèmes de prélèvement ont été mis en place afin de suivre les paramètres physico-chimiques dans l'eau interstitielle du sol, dans la nappe phréatique (en amont et aval de la parcelle), et dans l'eau de lixiviation du bassin A. La Figure II-3 permet de visualiser les différents instruments mis en place sur la parcelle et l'ensemble des paramètres suivis.

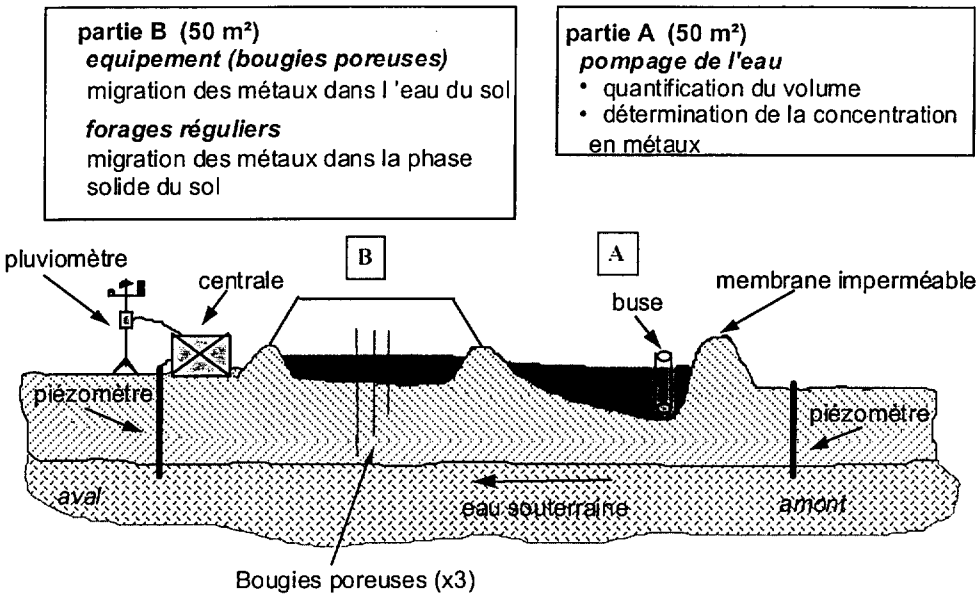


Figure II-3 : Instrumentation de la parcelle expérimentale.

- Bougies poreuses :

Afin de suivre la concentration des métaux dans l'eau s'infiltrant sous le dépôt de sédiments, un jeu de neuf bougies poreuses (Super quartz, PRENART, contenance 10 ml) a été installé sous la parcelle B. Ces bougies sont séparées en trois groupes (a, b et c) et pour chaque groupe, trois bougies notées 1, 2 et 3 sont enfoncées respectivement à 70, 85 et 100 cm de profondeur par rapport à la surface du sol avant creusement du bassin (Figure II-3). Le corps des bougies est composé de Téflon PTFE et de quartz, ce qui permet d'éviter les problèmes d'adsorption et de relargage de métaux. Les bougies sont constamment maintenues en dépression afin de recueillir l'eau du sol environnant.

- Piézomètres :

Afin de suivre les paramètres physico-chimiques de la nappe phréatique en amont et en aval de la parcelle, deux piézomètres de 4 m de profondeur ont été forés de chaque côté de la parcelle (Figure II-3). Le piézomètre aval est équipé d'une sonde multiparamètre autonome (Datasonde 4, HYDROLAB).

- Buse du bassin A :

Une buse en PVC a été installée dans le coin inférieur du bassin A afin de prélever et de caractériser une partie de l'eau d'exsudation des sédiments (Figure II-3). En particulier, une mesure de la quantité en métaux contenus dans cette eau permettra d'évaluer l'apport total en métaux lixiviés vers le sol.

II.2.2.3. Mise en place du dépôt de sédiment

La mise en dépôt des sédiments a été effectuée le 25 juillet 1997, une fois l'instrumentation de la parcelle terminée. A cette date, environ 40 m^3 de sédiments ont été prélevés à l'aide d'une pelle mécanique près du pont de Raches (Figure II-1) et placés sur une barge. Celle-ci a ensuite été acheminée jusqu'à proximité de la parcelle. Les boues ont ensuite été déversées équitablement sur les deux bassins de la parcelle, soit environ 20 m^3 de sédiments par bassin (Figure II-4). Plusieurs prélèvements au temps t_0 ont été réalisés afin de mener à bien une caractérisation poussée des sédiments et de la spéciation du zinc. Les échantillons prélevés ont été conservés entre 0 et 6°C à l'abri de la lumière dans des sacs en polyéthylène, pour les études ultérieures.

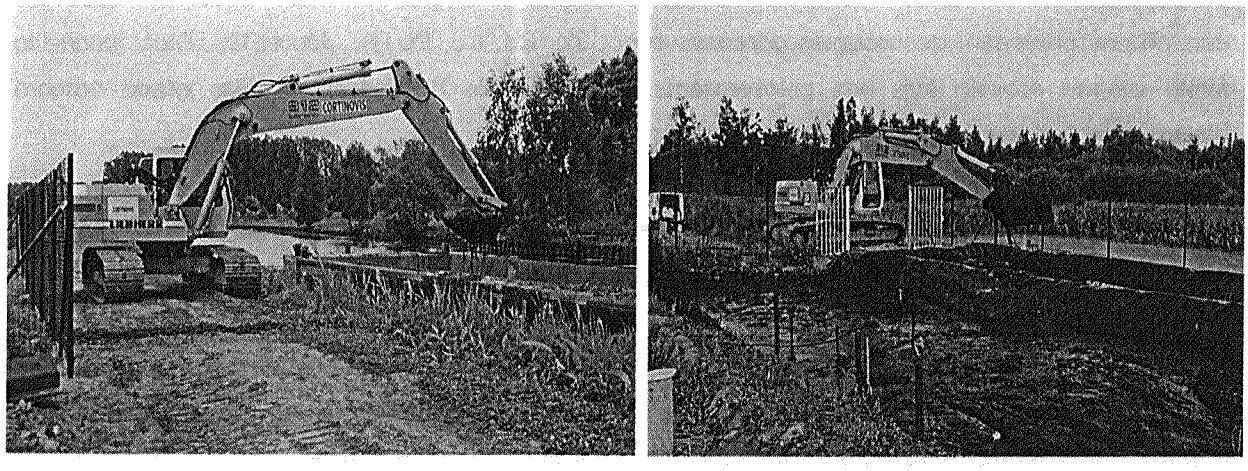


Figure II-4 : Mise en place du dépôt de sédiment.

II.2.3. Campagnes de prélèvement, analyses des eaux et suivi du site

II.2.3.1. Campagnes de prélèvement et analyses

Les différents instruments installés sur la parcelle permettent, d'une part le suivi en continu de la parcelle et, d'autre part le prélevement d'échantillons aqueux, analysés *in-situ* ou ultérieurement en laboratoire.

La sonde multiparamètre installée dans le piézomètre aval mesure en continu le pH, la conductivité, le potentiel rédox (Eh), le niveau piézométrique et la température de la nappe. Pour compléter les mesures obtenues grâce à la sonde multiparamètre, on effectue lors de chaque intervention sur le site une purge du piézomètre et un prélèvement d'eau.

Le piézomètre amont est équipé d'un capteur relié à la centrale d'acquisition et qui mesure en continu le niveau piézométrique en amont de la parcelle. Un prélèvement est effectué lors de chaque intervention sur le site pour déterminer le pH et la conductivité de l'eau en amont de la parcelle.

Un prélèvement de l'eau de la buse est effectué lors de chaque intervention. Le pH , le potentiel rédox et la conductivité de ce prélèvement sont mesurés immédiatement.
Les échantillons d'eau ainsi prélevés sont destinés à :

- la mesure des éléments dissous : Zn, Cd, Cu, Pb, Fe, Mn, Ca, Mg, K et Na. Pour cela, l'échantillon a été filtré à 0.45 µm et acidifié (HNO_3 p.a. 68 %)
- la mesure des ions NO_2^-, NO_3^-, NH_4^+, Cl^-, SO_4^{2-} et PO_4^{3-}. Pour cela, l'échantillon a été filtré à 0.45 µm

Le contenu des bougies poreuses est prélevé ponctuellement à l'aide d'une pompe à main. Le liquide ainsi obtenu est immédiatement acidifié à l'aide de quelques gouttes d'acide nitrique (p.a. 68 %), puis filtré à 0,45 µm avant l'analyse. En conséquence les concentrations mesurées doivent être considérées comme quasi « totales » et non « dissoutes ». Les éléments mesurés dans les échantillons provenant des bougies poreuses sont : Zn, Cd, Cu, Pb, Fe, Mn et Ca. Etant donné le faible volume recueilli lors des prélèvements, il est difficile d'analyser un plus grand nombre d'éléments.

Les anions sont dosés par colorimétrie. Les métaux ont été mesurés par ICP-AES et absorption atomique à four en graphite pour le Cd, Pb et Cu.

Afin de déterminer l'impact du dépôt de sédiment sur le sol sous-jacent, des campagnes de prélèvement d'échantillons solides de sol et de sédiment ont été effectuées au moyen de différents forages. Les différents prélèvements sont détaillés dans le paragraphe suivant.

II.2.3.2. Fréquence du suivi

À partir de la date de dépôt des sédiments, une période de suivi intensif du site, s'étalant sur les deux premiers mois, a été mise en œuvre, laissant progressivement place à une période de suivi régulier.

Durant les 15 premiers jours suivant le dépôt, un suivi très intensif du site a été effectué, avec deux interventions sur site par semaine. Pendant le mois et demi suivant, les interventions ont été limitées à une intervention par semaine. Pendant toute la période suivant les deux premiers mois de suivi, et ce jusqu'à la fin de 1999, une intervention toutes des deux semaines a été effectuée.

Afin de déterminer l'évolution de l'impact du dépôt de sédiment sur le sol sous-jacent, des campagnes de prélèvement d'échantillons de sol et de sédiment ont été effectuées environ tous les trois mois durant l'année qui a suivi le dépôt, puis tous les six mois. Les forages ont été effectués aux dates suivantes :

- le 5 novembre 1997, soit 3 mois après le dépôt,
- le 12 mai 1998, soit environ 9 mois après le dépôt,
- le 24 juillet 1998 soit 12 mois après le dépôt,
- le 2 octobre 1998 soit 15 mois après le dépôt,
- le 21 décembre 1998, soit 17 mois après le dépôt,

- le 1er juillet 1999, soit 23 mois après le dépôt
- le 20 octobre 1999, soit 26 mois après le dépôt

Les forages ont été réalisés à l'aide d'une tarière à gouge gainée à travers le sédiment et le sol sur une profondeur de 1 à 1,5 mètre. Chaque forage consiste en quatre tronçons d'environ 35 cm d'épaisseur. Les différentes carottes ont été ouvertes en laboratoire, observées pour caractérisation pédologique, puis découpées en fonction de la description pédologique pour les analyses ultérieures. Dans le cas où l'horizon pédologique était épais, des tronçon de 10 cm ont été découpés. Le prélèvement du mois d'octobre 1998 a été réalisé à l'aide d'un préleveur manuel à travers le sédiment et le sol de surface, sur une profondeur maximale de 50 cm. Les échantillons ont été directement mis à sécher à température ambiante puis tamisés à 2 mm. Certains échantillons sont mis à sécher en boîte à gants sous atmosphère inerte N_2.

Le prélèvement du mois d'octobre 1999 a été destiné à la préparation de lames minces de sédiments et de sols imprégnés. Pour cela, immédiatement après le forage, des blocs d'environ 10 x 10 x 10 cm^3 de sédiment et de sol de surface ont été prélevés au sein des carottes au moyen de boîtes adéquates et en veillant à l'orientation des échantillons. En prenant comme repère la base du sédiment, les échantillons ont été prélevés :

- en surface du sédiment : 30_ 35 cm
- à la base du sédiment : 0_ 5 cm
- en surface du sol : 0_ -5 cm
- plus en profondeur dans le sol : -10_ -15 cm

La fabrication de lames minces imprégnées à partir des blocs ainsi prélevés est détaillée dans le paragraphe II.3.3.2.

II.3. Analyses des échantillons solides

II.3.1. Caractérisation générale

II.3.1.1. Caractérisation granulométrique

La distribution granulométrique caractérise la taille des particules constituant la phase solide du sédiment.

L'échantillon sec préalablement tamisé à 2 mm, est traité à l'eau oxygénée afin d'enlever la matière organique gênant la dispersion des particules. L'échantillon est ensuite mis en suspension dans de l'eau déminéralisée et dispersé par passage aux ultra-sons. La répartition granulométrique est ensuite obtenue par tamisage par voie humide sur tamis en nylon d'ouverture de maille 500, 200 et 50 µm. Les différentes fractions inférieures à 50 µm (20-50 µm, 2-20 µm et la fraction inférieure à 2 µm) sont obtenues par sédimentation dans une colonne d'eau, d'après la loi de Stockes. Chaque

fraction ainsi séparée est séchée à 40°C et pesée. L'opération est réalisée en triplet sur 12 g d'échantillon. Rappelons la désignation pédologique de chaque fraction granulométrique :

- inférieure à 2 µm : argiles granulométriques
- 2 à 20 µm: limons fins
- 20 à 50 µm: limons grossiers
- 50 à 200 µm: sables fins
- 200 à 500 µm: sables grossiers
- 500 à 2000 µm: sables grossiers.

II.3.1.2. Mesures du pH et du potentiel d'oxydo-réduction

Le pH a été déterminé selon la norme NF ISO10390 concernant la mesure du pH dans les sols. Un aliquot de sol ou de sédiment séché et tamisé à 2 mm est mis en agitation avec de l'eau distillée selon un rapport de volume de 1:5. En pratique, 5 ml de sol ou de sédiment sont prélevés à l'aide d'une cuillère en polyéthylène et 25 ml d'eau sont ajoutés avec la même cuillère. La suspension est maintenue en agitation 2h puis mise au repos durant 5h. Le pH est mesuré à ce moment là.

Le potentiel d'oxydo-réduction et le pH de certains échantillons de sédiment sont déterminés de la même façon sur des échantillons séchés sous atmosphère inerte N_2 afin de ne pas avoir de dissolution d'oxygène atmosphérique dans les suspensions de sédiment.

II.3.1.3. Mesure du carbone organique total

L'analyse du Carbone Total (CT) a été réalisée avec un COTmètre (TOC 5000A shimatzu), sur des échantillons tamisés à 2 mm et broyés. Les échantillons sont introduits dans un four à 900°C, sous flux d'oxygène. Le CO_2 dégagé lors de la combustion est dosé en infra-rouge, par comparaison de l'absorbance de l'échantillon avec une courbe d'étalonnage réalisée avec du glucose. Le Carbone Inorganique (CI) est dosé dans des conditions voisines. A l'échantillon tamisé et broyé on ajoute de l'acide phosphorique (pur). Le mélange est chauffé à 200°C sous flux d'oxygène. Le CO_2 dégagé est dosé en Infra Rouge, par comparaison de l'absorbance de l'échantillon avec une courbe étalon réalisée en traitant des aliquotes de carbonate de calcium dans des conditions identiques. La concentration en COT est obtenue par soustraction du CI au CT.

II.3.1.4. Mesure de la capacité d'échange cationique

La CEC a été déterminée par la méthode dite au chlorure de cobaltihexammine. Le principe consiste à échanger les cations retenus par l'échantillon et les ions cobaltihexammine d'une solution aqueuse. La détermination de la CEC se fait par mesure de la concentration des ions cobaltihexammine libres dans le filtrat, par spectrophotométrie. Pratiquement, 10 g d'échantillon sec et tamisé à 2 mm sont placés dans un tube au contact d'une solution de chlorure de cobaltihexammine ($Co(NH_3)_6Cl_3$) à 0.015 mol/l et mis en agitation durant 3h dans un agitateur rotatif. Les tubes sont

ensuite centrifugés 15 min à 4000 tr/min et filtrés à 0.45 µm. Le filtrat est analysé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Varian Cary 100, à une longueur d'onde de 470 nm. Chaque échantillon est préparé et analysé en triplet.

II.3.1.5. Mesure de l'entraînement à l'eau

Cette mesure a pour objectif de déterminer les éléments d'un échantillon extractibles à l'eau et de les quantifier. Ainsi, on estime d'une part les cations susceptibles d'être lessivés lors des périodes de fortes pluie, et d'autre part la quantité maximale de cations susceptible de passer en solution lors du tamisage par voie humide. Cette mesure a été réalisée sur le sédiment épandu, susceptible de relarguer des métaux dans l'eau et le sol sous-jacent. Pratiquement, 25 g de sédiment sec et tamisé à 2 mm ainsi que 250g d'eau déminéralisée (rapport 1/10) sont introduits dans une bouteille en polyéthylène et maintenus en agitation durant 24h à 25°C. La suspension est alors centrifugée 20 min à 4000 tr/min et le surnageant est successivement filtré à 0.8 et 0.45 µm. Le filtrat est ensuite acidifié et les éléments sont analysés par ICP-AES. Les éléments analysés sont P, Pb, Cd, Fe, Al, Zn, Si, Mn et Ca. La préparation des échantillons, préalable à l'analyse du silicium, est réalisée dans une vaisselle en plastique afin d'éviter tout relargage de cet élément par le verre.

II.3.1.6. Dosage des éléments totaux

Le dosage des éléments totaux a été réalisé, d'une part au temps t_0 afin de caractériser l'état initial du sédiment et du sol et, d'autre part, sur les horizons découpés dans chaque carotte afin de suivre l'évolution des éléments et des métaux en particulier au cours du temps et le long du profil pédologique. Une étape de minéralisation est nécessaire pour attaquer la totalité de la matrice de l'échantillon et mettre en solution tous les éléments initialement présents afin de les analyser. Elle est réalisée par digestion de l'échantillon par l'acide fluorhydrique et est basée sur les équations chimiques suivantes :

$$SiO_2 + 6HF \Rightarrow H_2SiF_6 + H_2O$$

$$H_2SiF_6 \Rightarrow SiF_4 + 2HF \text{ par chauffage (dégagement de SiF4)}$$

$$4HClO_4 \Rightarrow 2Cl_2 + 7O_2 + 2H_2O$$

Cette minéralisation ne permet donc pas le dosage de la silice. Pratiquement, 0.5 g de sol ou de sédiment sont introduits dans un creuset en porcelaine et calcinés au four à 450°C durant 4h afin de détruire la matière organique susceptible de provoquer d'importantes projections lors des manipulations ultérieures. L'échantillon refroidi est repris avec 4 ml d'eau ultra-pure dans un bécher en PTFE dans lequel on introduit 10 ml d'acide fluorhydrique et 3 ml d'acide perchlorique. Les préparations sont homogénéisées et recouvertes de lentilles en téflon puis laissées en l'état durant une nuit. Elles sont ensuite chauffées à reflux sur un bain de sable à 150°C durant 2h. A ce terme, les lentilles en téflon sont retirées et on laisse évaporer la solution jusqu'à l'obtention d'un "gâteau". Celui-ci est repris avec 1ml d'acide chlorhydrique afin de dissoudre le résidu. Le minéralisât est alors filtré sur des filtres en cellulose Whatman 2V, acidifié et complété à 100 ml. Les minéralisations sont

effectuées en triplet pour chaque échantillon de sol et de sédiment. A chaque série de minéralisation, un blanc est réalisé afin de s'affranchir de toute pollution éventuelle liée à la manipulation.

Une autre procédure de minéralisation a été appliquée par la suite, en particulier pour l'analyse des grains de la fraction grossière (500-2000 µm). Elle repose sur une attaque $HF+HNO_3$ (9 ml + 1 ml, respectivement) réalisée dans des bombes téflons et dans un four micro-ondes. Les échantillons sont ensuite mis à évaporer sur plaque chauffante puis repris avec HCl 6N. Certains échantillons ont été minéralisés selon les deux protocoles afin de s'assurer que les deux types de minéralisation étaient similaires. Les résultats n'ont pas montré de différence significative.

Les éléments des filtrats ont été analysés par ICP-AES qui permet d'analyser l'essentiel des éléments présents dans les sols et sédiments. En outre, la technique permet une mesure multi-élémentaire relativement rapide. Les éléments analysés sont les métaux polluants étudiés Zn, Pb, Cd mais aussi les éléments présents habituellement dans les sols : Fe, Al, Ca, Mg, Mn, P, Na et K.

Certains échantillons ont été analysés par spectrométrie de fluorescence X. Pour ce faire, l'échantillon est broyé manuellement dans un mortier en agate, déposé de façon homogène sur un liant neutre de tétraborate de lithium ($Li_2B_4O_7$) puis comprimé sous forme de pastille afin d'offrir au rayonnement primaire de RX une surface de quelque cm^2. L'appareil utilisé est un spectromètre à dispersion en longueur d'onde Siemens SRS 300 AS. Les échantillons sont soumis à l'analyse semi-quantitative en raison de leur faible masse. Environ 60 éléments peuvent être détectés et quantifiés. Il faut souligner que les éléments légers (en dessous de l'oxygène) sont difficilement estimables et ne sont détectés qu'à de fortes concentrations. L'étalonnage de l'appareil est effectué à l'aide de trois étalons en verre comprenant 60 éléments. Leurs concentrations varient de 60% à quelques traces. Les limites de détection varient avec le numéro atomique de l'élément (quelques ppm pour les éléments lourds au % pour les éléments légers) mais dépendent également de la matrice de l'échantillon.

II.3.2. Fractionnement des échantillons

Diverses méthodes de fractionnement physique et chimique ont été mises en œuvre afin de concentrer certaines phases porteuses du zinc présentes dans les échantillons de sédiment et de sol.

Fractionnement densimétrique :

Les particules du sédiment brut ont été séparées selon leur densité dans du polytungstate de sodium de densité 2,9 g/cm^3. La séparation a été effectuée dans des cônes de sédimentation. L'échantillon a été mélangé à la liqueur selon un rapport massique 1/20 puis mis à sédimenter durant plusieurs jours. Les fractions lourde et légère ont été récupérées, lavées, centrifugées et séchées puis pesées.

Fractionnement magnétique :

Les particules du sédiment brut ont été séparées à l'aide d'un barreau aimanté, qui permet d'attirer les éléments ferromagnétiques (magnétite, maghémite...) et antiferromagnétique (hématite, goethite, lépidocrocite, pyrrhotite...). En pratique, un barreau aimanté a été placé dans un doigt de gant en latex mis en agitation dans un bécher contenant un mélange eau-sédiment. La fraction magnétique prélevée grâce au barreau aimanté a été séchée puis pesée.

Fractionnement granulométrique :

La séparation granulométrique a été effectuée de façon similaire à celle décrite dans le paragraphe II.3.1.1. mais sans traitement par l'eau oxygénée. Chaque fraction granulométrique a été séchée puis pesée. En outre, un fractionnement à 0,2 µm a été réalisé afin d'essayer d'isoler spécifiquement les minéraux argileux. Cette séparation a été effectuée par centrifugation en continu de la fraction < 2µm du sédiment et du sol (5000 trs/min, avec un débit de 150 ml/min).

Fractionnement minéralogique :

La fraction grossière du sédiment (500-2000 µm) a été séparée sous loupe binoculaire par couleur *i.e.* noir, rouge, blanc et coloré (autre que noir, rouge et blanc) et par aspect *i.e.* bulleux (grande porosité), non bulleux (pas de porosité observée) et vitreux. Chaque classe minéralogique a été pesée.

Fractionnement chimique :

Afin de dissoudre certaines phases porteuses et donc d'en concentrer d'autres, différents traitements chimiques ont été appliqués à la fraction < 2 µm du sédiment, fraction chimiquement hétérogène. Les espèces sensibles à l'oxydation *i.e.* les sulfures et la matière organique, ont été extraites par un traitement à l'eau oxygénée, selon le protocole de Jackson (1985). Les oxydes de fer ont été extraits par une solution de dithionite et citrate tamponnée par du bicabonate de sodium (CBD) afin d'atteindre un pH de 7,3 qui permet d'éviter la précipitation des sulfures métalliques, d'après le protocole de Mehra et Jackson (1960). Un seul cycle de traitement a été appliqué afin d'éviter la dissolution d'autres phases minérales. Un traitement H_2O_2 suivi par un traitement CBD a été également appliqué afin d'extraire à la fois les sulfures et la matière organique ainsi que les oxydes de fer. Le pourcentage d'éléments extraits par ces différents traitements chimiques a été déterminé en mesurant leur concentration dans les solutions d'extraction, par ICP-AES. Les résidus d'attaque ont été lavés plusieurs fois, centrifugés puis séchés.

Le protocole de fractionnement adopté pour l'étude du sédiment au moment t_0 est présenté dans la Figure II-5.

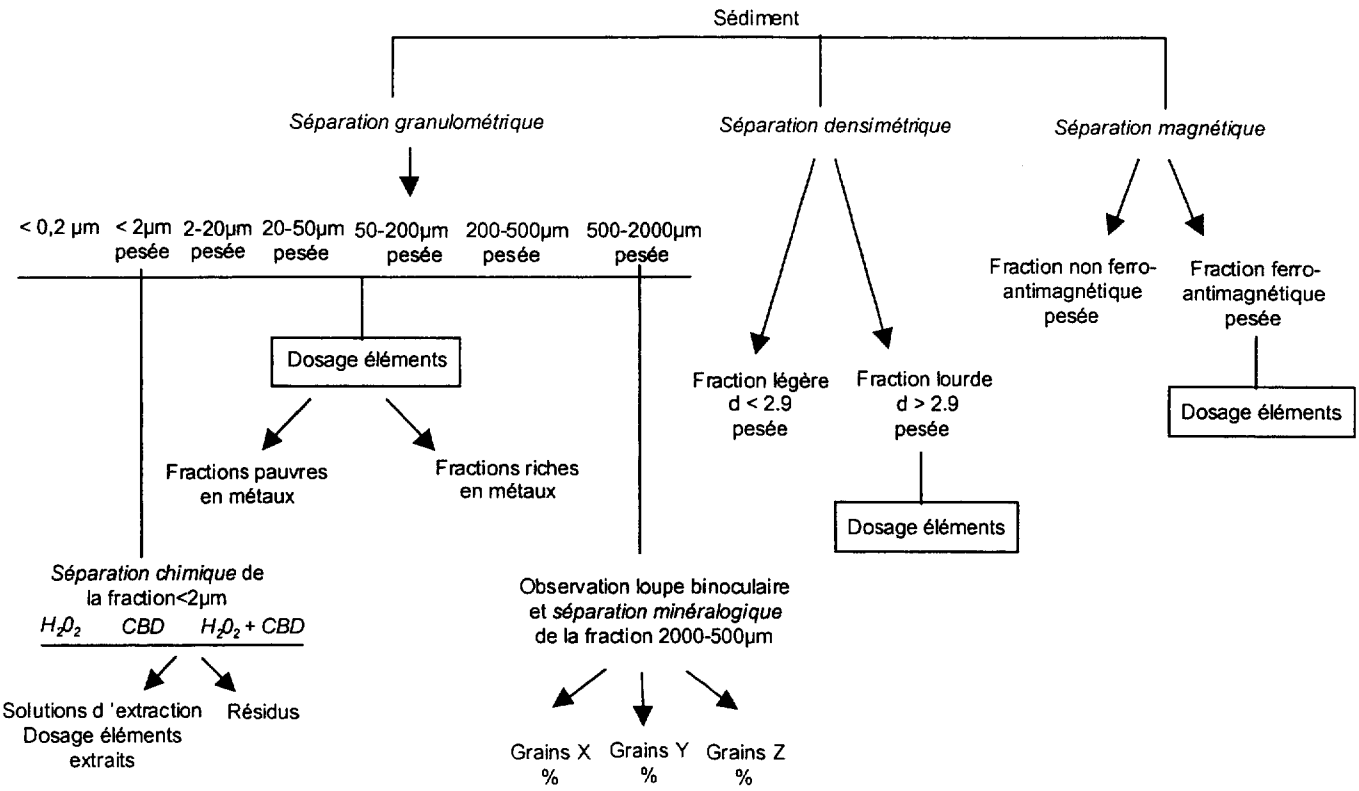


Figure II-5 : Protocole de fractionnement du sédiment.

Pour le suivi de l'évolution de la concentration en zinc dans le profil au cours du temps, seul un fractionnement granulométrique a été opéré sur les échantillons de sédiment et de sol obtenus lors des carottages. Les fractions 500-2000 µm, 500-50 µm et < 50 µm ont été séparées, séchées, pesées et analysées.

Cette séparation a un objectif double. D'une part, le pourcentage massique de chaque classe granulométrique doit permettre de mettre en évidence une éventuelle migration des particules avec la profondeur au cours du temps. D'autre part, le dosage des métaux dans les fractions granulométriques doit permettre de montrer l'affinité des métaux avec certaines fractions et son évolution au cours du temps. Dans le cas d'un enrichissement notoire en zinc dans la fraction fine du sol, des séparations supplémentaires ont été entreprises pour obtenir les fractions < 2 µm et < 0,2 µm.

II.3.3. Préparations des échantillons solides pour analyses

II.3.3.1. Préparations pour analyses globales (poudre)

Les analyses effectuées sur ces échantillons (totaux ou fractionnés) fournissent une information moyenne. Les préparations doivent donc être aussi représentatives que possibles des échantillons. Pour cela les échantillons ont été broyés manuellement dans un mortier en agate puis tamisés à 100 µm pour les analyses chimiques.

Les échantillons ont été tamisés à 50 µm pour analyse en diffraction des rayons X, puis préparés sous forme de pastilles, à l'aide d'une presse, pour les analyses EXAFS.

II.3.3.2. Préparations pour micro-analyses

Préparations de grains :

Les grains appartenant aux différentes classes minéralogiques identifiées dans la fraction 500-2000 µm du sédiment ont été isolés manuellement puis simplement collés sur un support adhésif en carbone pour les analyses MEB-EDS, et sur un ruban d'indium pour les analyses µ-PIXE et µ-RBS. Les autres fractions granulométriques du sédiment ont également été fixées sur un support adhésif en carbone pour les analyses MEB-EDS.

Préparations de grains inclus dans des lames minces :

Les grains grossiers du sédiment ont également été inclus dans une résine d'araldite puis polis jusqu'à l'obtention d'une lame mince classique (support en verre) d'environ 30 µm d'épaisseur. Ces lames minces ont été préparées pour les observations en microscopie optique ainsi que pour les analyses MEB-EDS, µ-PIXE, EXAFS, µ-SXRF et µ-EXAFS. Cette préparation, qui permet une analyse des sections des grains et donc de leur coeur, vient en complément de la préparation de grains 'entiers' qui permet plutôt une analyse de leur surface.

Préparations de lames minces imprégnées :

Les blocs de sédiment et de sol prélevés en octobre 1999 ont été préparés sous forme de lames minces imprégnées.

L'eau et l'air contenus dans ces échantillons ont été échangés par de l'acétone, qui préserve l'état physico-chimique du milieu tel quel, puis les échantillons ont été inclus dans une résine polyester avant d'être polis sous forme de lames minces d'environ 30 µm d'épaisseur. Ces lames minces sont dites imprégnées. Elles permettent d'étudier les échantillons sans perturbation. Ces lames imprégnées de sédiment et de sol ont été préparées pour les observations en microscopie optique et pour les analyses MEB-EDS.

II.3.3.3. Préparations spécifiques aux argiles

Préparations de lames orientées :

Une portion aliquote des fractions < 2 µm de sédiment et de sol a été diluée dans de l'eau déminéralisée et sonifiée pour assurer une bonne dispersion des particules. Quelques millilitres de suspension ont été déposés sur une lame de verre et lentement évaporés à l'air. Les particules s'orientent par sédimentation des feuillets argileux qui se déposent à plat sur la lame. Ces lames orientées ont été analysées par diffraction des rayons X afin d'identifier les minéraux argileux. Après une première analyse des échantillons évaporés à l'air, les dépôts ont subi un traitement à l'éthylène glycol, dans le but de différencier, toujours par DRX, les argiles gonflantes (smectites) des non gonflantes.

Préparation des films auto-supportés :

Afin de réaliser une étude structurale sur des composés homoioniques, les fractions < 2 µm ont été échangées au sodium. Cet échange favorise la dispersion et l'orientation des feuillets argileux. L'échange a été réalisé en dispersant quelques milligrammes de fractions < 2 µm ou < 0,2 µm dans 50 cm^3 de $NaN0_3$ à 3mol/l. La suspension a été mise en agitation pendant 3h, centrifugée et le surnageant récupéré. Le résidu a été lavé et centrifugé cinq fois dans de l'eau déminéralisée contenant 0,03 mol/l d'ions Na^+. Les films ont été réalisés par sédimentation de la dernière suspension sur filtres Millipore 0,05 µm. Après filtration, le dépôt orienté est décollé du filtre, découpé et fixé sur un support adéquat. Les films auto-supportés ainsi obtenus ont été analysés en EXAFS polarisé. Certains films auto-supportés de sédiment ont également été analysés en µSXRF et µEXAFS.

II.3.4. Techniques d'étude des échantillons solides

II.3.4.1. Analyse chimique quantitative

L'analyse quantitative des éléments a été réalisée après minéralisation des échantillons solides selon la procédure décrite dans le paragraphe II.3.1.6. L'analyse a été effectuée par ICP-AES (Jobin-Yvon 138 Ultratrace et Perkin Elmer Optima 3300 DV).

Les analyses par fluorescence X ont été effectuées sur un spectromètre à dispersion en longueur d'onde Siemens SRS 300 AS.

II.3.4.2. Observation à la loupe binoculaire

L'observation a été réalisée sur les lames minces de grains grossiers et sur les lames minces imprégnées de sédiment et de sol au moyen d'une loupe Olympus model SZX-ILL D200.

II.3.4.3. Diffraction des rayons X

L'identification des phases minérales cristallisées majoritaires a été effectuée sur les échantillons de poudre à l'aide d'un diffractomètre Siemens D501, utilisant la radiation monochromatique Kα du cobalt (λ=1,7890 Å). Les mesures ont été effectuées dans la plupart des cas avec un intervalle de mesure 2θ compris entre 5 et 90°, un pas de mesure de 0.04° et un temps de mesure de 20 s par pas. Un seul échantillon de sédiment, séparé par densimétrie, a été analysé sur un diffractomètre Siemens D5000, utilisant la radiation monochromatique Kα du cuivre (λ=1,5406 Å). Pour cet échantillon, l'intervalle de mesure 2θ est compris entre 0 et 80° et l'analyse a été effectuée avec un pas de mesure de 0,04° et un temps de mesure de 30 s par pas.

L'identification des minéraux argileux a été effectuée sur les lames orientées à l'aide du diffractomètre Siemens D501. L'intervalle de mesure 2θ est compris entre 0 et 50°, le pas de mesure est de 0,04° et le temps de mesure de 6 s par pas.

Les composés ont été identifiés par comparaison du diffractogramme expérimental avec ceux de la base de données JCPDS.

II.3.4.4. Microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X (MEB-EDS)

L'étude par MEB-EDS a été réalisée à l'Ecole des Mines de Douai et à l'IPSN de Fontenay-aux-Roses. Les observations en microscopie électronique à balayage et la microanalyse X en détection par dispersion en énergie (sonde EDS) ont été réalisées, d'une part sur un MEB environnemental Electroscan Phillips ENSEM model 2020 couplé à une sonde EDS Oxford, et d'autre part sur un MEB Hitachi model S3500 N couplé à une sonde EDS Oxford.

Dans un MEB classique, l'excès de charge provoqué par le bombardement électronique est évacué grâce au recouvrement de l'échantillon par une fine couche conductrice (Au, Pt...), ce dépôt pouvant engendrer des artéfacts et affecter l'interprétation des images. Dans le MEB environnemental, l'atmosphère de la chambre où est placé l'échantillon est chargée en vapeur d'eau (absence de vide poussé). Les molécules d'eau entrent en collision avec les électrons émis par l'échantillon provoquant la libération d'électrons libres. Ces électrons, par un phénomène de cascade électronique amplifient le signal des électrons secondaires émis. En même temps, les ions positifs (H_2O^+) inhérents à cette ionisation neutralisent l'excès de charge généré sur l'échantillon.

L'échantillon solide peut donc être observé en l'état et ne nécessite pas de préparation. Les échantillons ont été analysés tels quels sur scotch de carbone et sous forme de lames minces. L'étalonnage des éléments pour analyse semi-quantitative ayant été effectué sous un faisceau électronique à 20 kV, notre étude a été réalisée dans les mêmes conditions.

Afin d'obtenir une information la plus représentative possible de l'échantillon, la méthodologie suivante a été adaptée.

Les échantillons ont, en premier lieu, été observés à faible grossissement (x 100) en détection d'électrons secondaires et en détection d'électrons rétrodiffusés afin de déterminer la morphologie des particules et de localiser par contraste de numéro atomique les éléments métalliques.

Des cartes de répartition des éléments ont été ensuite enregistrées par fluorescence X, à plus fort grossissement, sur les zones d'intérêt afin de localiser et d'identifier les associations géochimiques en présence.

Enfin, des analyses ponctuelles ont été effectuées en des points choisis afin de déterminer de façon semi-quantitative les teneurs élémentaires.

II.3.4.5. Emission de rayons X induite par des particules chargées (μ-PIXE) et diffusion élastique de particules chargées (μ-RBS) à l'échelle du micron

Les analyses μ-PIXE et μ-RBS ont été réalisées sur la microsonde nucléaire du Laboratoire Pierre Süe du CEA de Saclay. La microsonde nucléaire est équipée d'un accélérateur électrostatique Van de Graaf (Cf Annexe 2).

Les échantillons analysés sont placés dans une chambre d'analyse maintenue sous vide. La quantité de charges apportée par les ions incidents doit être soigneusement évaluée.
Pour les échantillons préparés sous forme de grains massifs, l'inclusion dans un ruban d'indium à l'aide d'une laque argent a été suffisante. Pour les grains inclus dans les lames minces, une métallisation au carbone (20 à 30 nm de graphite) des lames a été nécessaire.

Afin d'obtenir un maximum d'informations complémentaires et de pouvoir recouper les résultats, les analyses μ-PIXE et μ-RBS ont été effectuées simultanément grâce aux deux détecteurs placés dans la chambre d'analyse. Un faisceau d'ions $^4He^+$ a été utilisé et focalisé sur 4 x 4 μm^2. Le faisceau $^4He^+$ à 3,07 MeV permet d'une part de sonder préférentiellement la surface de l'échantillon, et d'autre part offre une bonne résolution de masse pour le μ-RBS. En outre, grâce à la résonance de ^{16}O située autour de 3,05 MeV, il est possible de détecter confortablement l'oxygène présent dans l'échantillon.
Pour éviter la saturation du détecteur X par les particules rétrodiffusées, un film de mylar de 18 μm a été placé devant le détecteur X. L'analyse μ-PIXE a été étalonnée à l'aide d'un alliage de référence composé de Al, Ti, Cr, Co, Ni et Mo. L'analyse μ-RBS a été étalonnée à l'aide d'un échantillon composé d'une couche d'or de 2 nm recouvrant de l'aluminium.

Des cartes de répartition des éléments ont été réalisées sur les lames minces. La densité de courant moyenne était de quelques $pA/\mu m^2$ et la charge totale accumulée d'environ 2 μC. Des analyses ponctuelles ont été également effectuées sur des points choisis, avec une intensité de courant de 100 à 200 pA et une charge accumulée variant de 0,1 à 0,4 μC. Des analyses ponctuelles ont été effectuées sur les grains massifs inclus dans le ruban d'indium, avec les mêmes conditions d'analyses que précédemment. Les spectres μ-PIXE ont été analysés à l'aide du programme GUPIX (Maxwell et al., 1989) et les spectres μ-RBS à l'aide du programme SIMNRA (Mayer, 1997).

II.3.4.6. Techniques sur rayonnement synchrotron

Les mesures effectuées dans le cadre de notre travail ont été réalisées sur deux synchrotrons, l'ESRF (European Sychrotron Radiation Facility) à Grenoble, et l'ALS (Advanced Light Source) à Berkeley. Des informations techniques sur le rayonnement synchrotron sont reportées en annexe 1.

II.3.4.6.1. EXAFS et EXAFS polarisé

Les mesures EXAFS et P-EXAFS ont été réalisées sur la ligne BM 32 de l'ESRF au seuil du zinc et à température ambiante. Les spectres EXAFS des grains inclus dans les lames minces et des pastilles de poudre ont été enregistrés à l'angle magique (α=35°, avec α : angle entre le vecteur champ électrique du faisceau X et le plan du film auto-supporté). Les spectres P-EXAFS des films auto-supportés ont été enregistrés à α=10 et 55° ou α=10, 35 et 80° quand le temps imparti était suffisant, en positionnant les films sur un goniomètre (X,Y).

Les échantillons peu concentrés en zinc ont été analysés en mode de détection par fluorescence à l'aide d'un détecteur Canberra 30 éléments au germanium, tandis que les plus concentrés ont été analysés en mode de détection par transmission à l'aide d'une photodiode. Les temps de comptage ont été ajustés en vue d'obtenir au moins 10^6 bons coups par pas d'énergie après le seuil d'absorption.

Pour compléter les mesures en P-EXAFS et afin de vérifier que les particules argileuses étaient bien orientées dans le plan des films auto-supportés, une analyse par goniométrie de texture a été effectuée sur les films. La procédure de cette analyse est détaillée en annexe 1.

II.3.4.6.2. µ-SXRF et µ-EXAFS

Les mesures µ-SXRF et µ-EXAFS ont été effectuées sur la ligne 10.3.2 de l'ALS, avec un faisceau focalisé sur 2 x 2 μm^2. Les mesures ont été réalisées sur les lames minces de grains grossiers et sur les films auto-supportés de la fraction fine du sédiment.

Les spectres de fluorescence X ont été enregistrés à 10 keV, ce qui permet de détecter la quasi totalité des éléments présents dans les sols et les sédiments étudiés. Les cartes de répartition des éléments ont été enregistrées avec un pas variant de 2 à 10 µm et un temps de comptage d'environ 1 à 2 s par point d'analyse. Les analyses ont été effectuées à température ambiante, mais, afin de détecter correctement les éléments légers, de l'hélium a été insufflé entre l'échantillon et le détecteur.

Les spectres µ-EXAFS ont été enregistrés au seuil du zinc, à température ambiante et en mode de détection par fluorescence. Le flux de photons relativement faible de la ligne (~10^8 ph/s/μm^2) a nécessité une acquisition minimale de 10 spectres en vue d'obtenir une statistique acceptable.

II.3.4.6.3. Traitement des données

L'extraction du signal EXAFS et le traitement classique par simulation numérique sont détaillés en annexe 1.

Nous avons vu dans le paragraphe I.4.2.2.2. de la présentation bibliographique que l'approche classique de traitement des données EXAFS par simulation numérique multi couches était relativement mal adaptée pour l'étude des systèmes complexes hétérogènes car le grand nombre de paramètres à ajuster pouvait conduire à des résultats erronés. L'approche par comparaison du spectre étudié avec des spectres de composés de références est dans ce cas plus appropriée et c'est celle que nous avons choisie pour traiter les spectres EXAFS, P-EXAFS et μ-EXAFS. Elle nécessite toutefois l'acquisition préalable d'une large base de données des spectres EXAFS des composés possibles pour l'élément étudié. Par combinaisons linéaires de ces composés, il est possible de déterminer les espèces majoritaires probables du métal étudié.

Le paramètre R, $R = \Sigma|(k^3\chi_{expérimental}-k^3\chi_{simulé})| / \Sigma|k^3\chi_{expérimental}|$ a servi de critère pour évaluer la simulation. Bien entendu, la valeur de R la plus faible représente la meilleure adéquation entre le spectre simulé et le spectre expérimental.

La contribution de chaque spectre de référence à la simulation est directement proportionnelle au pourcentage de métal présent sous cette forme dans l'échantillon. Dans le cas de spéciation multiple, la contribution de chaque phase est difficile à identifier avec précision. En effet, la précision dépend du rapport signal/bruit du spectre enregistré, de la présence de composés non répertoriés dans la base de données, de la similitude structurale entre les composés modèles et que l'on veut identifier, du mélange de composés organique et inorganique... Manceau et al. (2000a) montrent que dans un sol pollué où la spéciation du zinc est multiple, mais où il n'y a pas de phase organique, le pourcentage d'un composé peut être estimé à 10 % près.

La difficulté de cette approche par combinaison linéaire réside dans le nombre de composés de référence qu'il peut être nécessaire d'introduire dans la simulation. En effet, lorsque les composés majoritaires ont été identifiés le risque est grand d'ajouter des composés minoritaires dans la simulation, alors que cela n'est pas justifié mathématiquement.

Afin d'éviter cela, nous avons utilisé une approche statistique du traitement des spectres EXAFS en appliquant une analyse en composantes principales (PCA). Cette analyse est fréquemment utilisée pour traiter divers signaux mais est depuis peu appliquée au traitement des spectres EXAFS et XANES (Wasserman, 1997; Wasserman et al., 1999; Ressler et al., 2000).

A partir d'un groupe de spectres EXAFS expérimentaux, la PCA permet de déterminer le nombre de composantes principales nécessaires et suffisantes pour reconstruire tous les spectres du groupe. Ce nombre correspond au nombre minimum d'espèces présentes significativement dans les échantillons analysés du groupe. Cette analyse statistique requiert toutefois que le nombre total d'espèces présentes soit inférieur au nombre de spectres EXAFS expérimentaux. Lorsque ce nombre d'espèces a été déterminé, il est possible de tester si un spectre de référence fait partie de ces espèces présentes. C'est le cas si le spectre de référence est correctement reconstruit à partir des composantes principales suffisantes pour reproduire le groupe de spectres EXAFS. Lorsque le nombre et la nature des espèces présentes ont été identifiés, leur quantification a été effectuée par

combinaison linéaire de leurs spectres EXAFS. Cette approche a été possible, d'une part, parce que nous avons enregistré un nombre important de spectres de sédiment et, d'autre part, parce que l'équipe de Géochimie de l'Environnement de Grenoble possède une importante base de données de spectres EXAFS de composés de références zincifères.

CHAPITRE III

CARACTERISATION ET SPECIATION DU ZINC

DANS LE SEDIMENT AU MOMENT DU DEPOT

III. Chapitre 3 : Caractérisation et spéciation du zinc dans le sédiment au moment du dépôt 97

III.1. Caractérisation générale du sédiment brut 97

III.2. Fractionnements physiques du sédiment et caractérisation des phases porteuses du zinc par DRX et MEB-EDS 98

III.2.1. Analyse quantitative et étude par DRX et MEB-EDS du sédiment après fractionnement densimétrique 99

III.2.1.1. Analyse quantitative de la fraction dense 99

III.2.1.2. Analyse de la fraction dense par DRX 100

III.2.1.3. Etude de la fraction dense par MEB-EDS 101

III.2.2. Analyse quantitative et étude par DRX et MEB-EDS du sédiment après fractionnement magnétique 104

III.2.2.1. Analyse quantitative de la fraction magnétique 105

III.2.2.2. Analyse de la fraction magnétique par DRX 106

III.2.2.3. Etude de la fraction magnétique par MEB-EDS 106

III.2.3. Analyse quantitative et étude par DRX et MEB-EDS du sédiment après fractionnement granulométrique 108

III.2.3.1. Analyse quantitative des fractions granulométriques 108

III.2.3.2. Analyse quantitative des grains grossiers triés par couleur et par aspect 111

III.2.3.3. Analyse des fractions granulométriques par DRX 116

III.2.3.4. Etude des fractions granulométriques par MEB-EDS 118

III.2.3.4.1. Analyse des grains grossiers (500-2000 µm) par MEB-EDS 118

III.2.3.4.2. Analyse des fractions fines (< 2 µm et 2-20 µm) par MEB-EDS 125

III.3. Localisation 3D du zinc dans les grains grossiers par µ-PIXE et µ-RBS 132

III.4. Localisation et spéciation du zinc dans les grains grossiers et la fraction < 2 µm par µ-SXRF et µ-EXAFS 135

Article intitulé 'Characterisation of zinc in slags originated from a contaminated sediment by coupling µ-PIXE, µ-RBS, µ-EXAFS and powder EXAFS spectroscopy', accepté pour publication (Décembre 2000) dans la revue *'Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B'*. 138

III.5. Spéciation du zinc dans le sédiment par spectroscopie EXAFS sur poudre 145

III.5.1. Spéciation du zinc dans les fractions 500-2000 µm et < 2 µm par spectroscopie EXAFS et analyse en composantes principales 145

Article intitulé 'Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by µ-PIXE, µ-SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis' , soumis pour publication dans la revue *Geochimica and Cosmochimica Acta*, Avril 2001. 149

III.5.2. Spéciation du zinc dans la fraction 2-20 µm par spectroscopie EXAFS 191

III.5.3. Environnement atomique moyen du zinc obtenu par simulation numérique des spectres EXAFS 192

III.6. Conclusion 199

III. Chapitre 3 : Caractérisation et spéciation du zinc dans le sédiment au moment du dépôt

III.1. Caractérisation générale du sédiment brut

Le sédiment de curage est de couleur noire et dégage une odeur organique (goudron). Les caractéristiques générales et les teneurs en éléments sont reportées dans les Tableaux III-1 et III-2.

Tableau III-1 : Caractéristiques générales du sédiment brut.

Répartition granulométrique (% massique)			
500-2000 µm	9		
200-500 µm	25		
20-200 µm	14		
20-50 µm	13		
2-20 µm	34		
< 2µm	5		
pH	7.2		
Eh (mV)	180		
CEC (meq/100 g)	10.9		
C organique total (%)	10		
Caractérisation minéralogique (DRX)			
Quartz	+++	Kaolinite	++
Calcite	+++	Illite	++
Albite ($NaAlSi_3O_8$)	++	Chlorite	+
Microcline ($KAlSi_3O_8$)	++	Smectite	+
Hématite	+		

+++ : pics intenses ++ : pics d'intensité moyenne
+ : pics de faible intensité

Tableau III-2 : Concentrations massiques des éléments (ppm) dans le sédiment, teneurs métalliques tolérées dans une boue d'épandage, et concentrations des éléments du sédiment entraînés à l'eau.

Analyse chimique (ppm)		Valeurs limites boues*	Eléments entrainés à l'eau (mg/l)	
Zn	6600	3000	Zn	1.19 ± 0.10
Pb	770	800	Pb	< ld
Cd	190	20	Cd	< ld
Na	3100		Al	<ld
Mg	3700		Si	5.16 ± 0.08
Al	28500		P	0.34 ± 0.00
P	3600		Ca	108.33 ± 1.53
S	12800		Mn	0.89 ± 0.04
K	9500		Fe	0.02 ± 0.001
Ca	50000			
Mn	270			
Fe	18400			

<ld : inférieur à la limite de détection, nd : non déterminé, * valeurs métalliques limites tolérées dans une boue d'épandage (Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, 1998).

D'après la répartition granulométrique déterminée, le percentile 50 indique une taille de particules de 90 µm, ce qui traduit une forte proportion de sable fin (Tableau III-1). La fraction < 2 µm est relativement faible (environ 10%) et les sables constituent une part importante du sédiment (environ 55%). Le sédiment peut être qualifié de sable limoneux.

Le pH mesuré est de 7.2, traduisant un milieu relativement neutre. Le potentiel d'oxydo-réduction (180 mV) traduit un environnement plutôt oxydant mais dont le caractère n'est pas franchement tranché.

Le sédiment est fortement pollué en Zn, Pb et Cd avec respectivement 6600, 770 et 190 ppm (Tableau III-2). Les concentrations en zinc et cadmium sont supérieures aux valeurs métalliques limites tolérées dans une boue d'épandage d'après le Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement (1998).

Le dosage des éléments entraînés à l'eau (Tableau III-2) montre que le calcium est largement solubilisé et que, dans une moindre mesure la silice, le zinc et le manganèse passent en solution dans le lixiviat. On note également de faibles teneurs en phosphore et fer. Cependant, le lixiviat n'étant filtré qu'à 0.45 µm, il est possible que les éléments ne soient pas uniquement sous forme dissoute mais colloïdale. Ces résultats montrent qu'une partie du zinc est facilement mobilisable et est donc susceptible d'être mobilisée lors de périodes pluvieuses. Il faut également souligner que lors du tamisage par voie humide, ces éléments ont pu être entraînés dans l'eau et donc ne sont pas pris en compte par la suite.

Aucun composé zincifère n'a pu être détecté par DRX (Tableau III-1) mais il est important de rappeler que la diffraction des rayons X ne permet d'identifier que les phases cristallisées et majoritaires dans un échantillon. L'information obtenue par DRX est donc limitée et ne permet pas de conclure sur la spéciation du zinc dans le sédiment. La concentration du métal par des techniques de fractionnement et/ou l'utilisation de techniques plus sensibles, d'une part aux phases minoritaires, et d'autre part aux phases mal cristallisées, sont donc nécessaires pour avoir accès à la spéciation du zinc.

III.2. Fractionnements physiques du sédiment et caractérisation des phases porteuses du zinc par DRX et MEB-EDS

L'information obtenue par DRX sur le sédiment brut n'a pas permis d'identifier de composé zincifère. Nous avons donc, dans un premier temps, opéré un fractionnement densimétrique puis un fractionnement magnétique du sédiment brut afin de voir s'il était possible, par différentes techniques, d'identifier certaines espèces métalliques dans les fractions respectivement lourde et magnétique.

III.2.1. Analyse quantitative et étude par DRX et MEB-EDS du sédiment après fractionnement densimétrique

Le fractionnement densimétrique du sédiment brut a permis de séparer les particules de densité supérieure à 2.9 g/cm^3 des particules plus légères. Cependant, la masse de la fraction lourde récupérée après sédimentation est très faible : pour 10 g de sédiment brut introduit dans le cône de sédimentation, 26 mg de matière lourde sont récupérés (soit 0.26%). La taille de ces particules est relativement disparate : certaines sont millimétriques, d'autres plus fines. Ces particules sont de couleur foncée, généralement noires et parfois rougeâtres. La fraction dense a été caractérisée d'un point de vue macroscopique (analyse chimique, DRX) et d'un point de vue microscopique (MEB-EDS).

III.2.1.1. Analyse quantitative de la fraction dense

La fraction dense a été analysée chimiquement afin de mettre en évidence un facteur d'enrichissement métallique éventuel.

Le facteur d'enrichissement FE a été calculé selon la formule : FE=C/T, avec C : concentration d'un élément dans une classe considérée, et T : teneur totale de cet élément dans le sédiment brut.

Compte tenu de la faible quantité de matière récupérée par le procédé, seule une analyse semi-quantitative par fluorescence X a pu être effectuée.

La fraction dense présente un enrichissement en métaux Zn, Pb et Fe par rapport au sédiment brut (Tableau III-3). En gardant à l'esprit que l'analyse effectuée par fluorescence X n'est que semi-quantitative, on peut estimer un enrichissement en zinc d'environ 5 et en plomb d'environ 14 par rapport au sédiment brut. Le cadmium n'a pas détecté. On mesure un enrichissement en Mg et Al, qui peut résulter soit de la présence de minéraux lourds contenant ces éléments, soit d'une séparation non parfaite des particules. En effet, cette séparation densimétrique étant réalisée sur un échantillon brut, il est possible que les particules ne soient pas suffisamment dispersées (présence d'enrobages sur les grains) ou que de petites particules soient entraînées par les plus grosses.

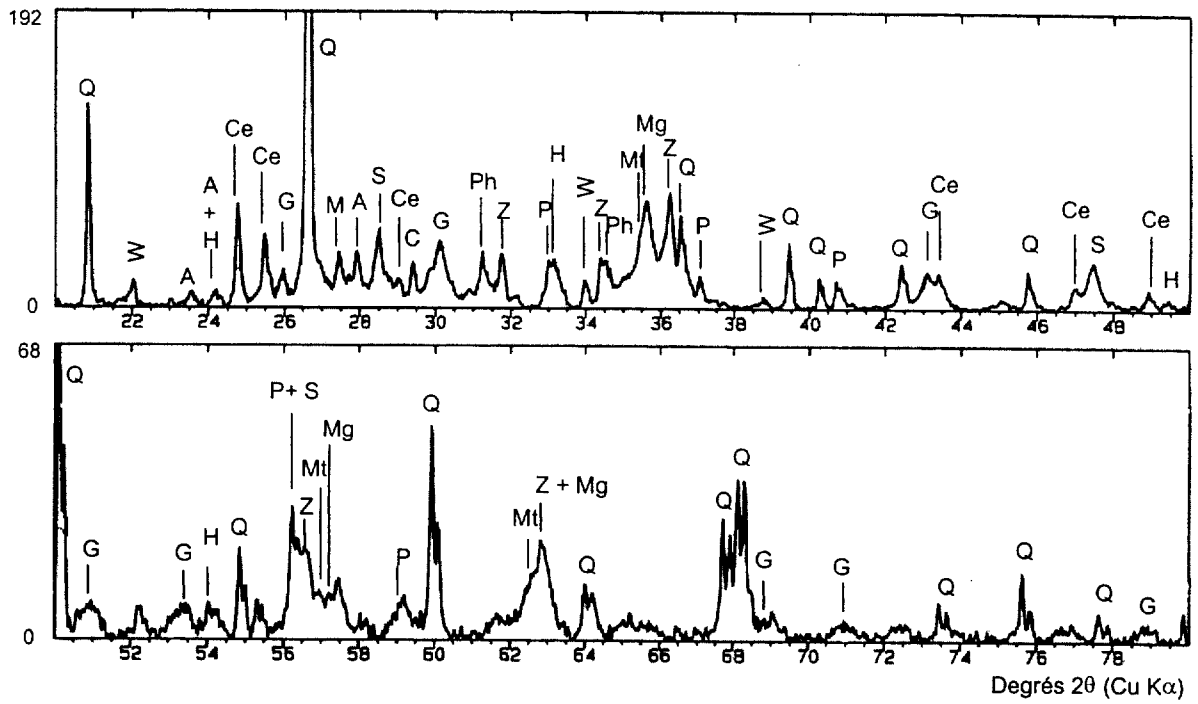
Tableau III-3 : Composition élémentaire (en % massique) de la fraction > 2,9 g/cm^3 du sédiment et facteur d'enrichissement (FE) par rapport au sédiment brut.

	Concentration (% massique)	FE
Zn	3.5	5,3
Pb	1.1	14,3
Cd	nd	
Na	nd	
Mg	0.5	1,4
Al	3.5	1,2
P	0.3	0,8
S	1.8	1,5
K	0.4	0,4
Ca	1	0,2
Mn	nd	
Fe	4.5	2,5

nd : non détecté

III.2.1.2. Analyse de la fraction dense par DRX

Le diffractogramme X de la fraction dense du sédiment, enrichie en zinc, a été enregistré afin de voir si certains composés cristallisés zincifères pouvaient être identifiés (Figure III-1).



A: albite, C: calcite, Ce: cérussite ($PbCO_3$), G: galène (PbS), H: hématite, M: microcline, Mg: maghémite
Mt: magnétite, P: pyrite (FeS_2), Ph: phophate de fer et de calcium ($Ca_9FeH(PO_4)_7$, Q: quartz, S: sphalérite (ZnS), W: willémite (Zn_2SiO_4), Z: zincite (ZnO)

Figure III-1 : Diffractogramme X de la fraction dense (> 2.9 g/cm^3) du sédiment brut.

CHAPITRE III

CARACTERISATION ET SPECIATION DU ZINC

DANS LE SEDIMENT AU MOMENT DU DEPOT

III. Chapitre 3 : Caractérisation et spéciation du zinc dans le sédiment au moment du dépôt 97

III.1. Caractérisation générale du sédiment brut 97

III.2. Fractionnements physiques du sédiment et caractérisation des phases porteuses du zinc par DRX et MEB-EDS 98

III.2.1. Analyse quantitative et étude par DRX et MEB-EDS du sédiment après fractionnement densimétrique 99

III.2.1.1. Analyse quantitative de la fraction dense 99

III.2.1.2. Analyse de la fraction dense par DRX 100

III.2.1.3. Etude de la fraction dense par MEB-EDS 101

III.2.2. Analyse quantitative et étude par DRX et MEB-EDS du sédiment après fractionnement magnétique 104

III.2.2.1. Analyse quantitative de la fraction magnétique 105

III.2.2.2. Analyse de la fraction magnétique par DRX 106

III.2.2.3. Etude de la fraction magnétique par MEB-EDS 106

III.2.3. Analyse quantitative et étude par DRX et MEB-EDS du sédiment après fractionnement granulométrique 108

III.2.3.1. Analyse quantitative des fractions granulométriques 108

III.2.3.2. Analyse quantitative des grains grossiers triés par couleur et par aspect 111

III.2.3.3. Analyse des fractions granulométriques par DRX 116

III.2.3.4. Etude des fractions granulométriques par MEB-EDS 118

III.2.3.4.1. Analyse des grains grossiers (500-2000 µm) par MEB-EDS 118

III.2.3.4.2. Analyse des fractions fines (< 2 µm et 2-20 µm) par MEB-EDS 125

III.3. Localisation 3D du zinc dans les grains grossiers par µ-PIXE et µ-RBS 132

III.4. Localisation et spéciation du zinc dans les grains grossiers et la fraction < 2 µm par µ-SXRF et µ-EXAFS 135

Article intitulé 'Characterisation of zinc in slags originated from a contaminated sediment by coupling µ-PIXE, µ-RBS, µ-EXAFS and powder EXAFS spectroscopy', accepté pour publication (Décembre 2000) dans la revue *'Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B'*. 138

III.5. Spéciation du zinc dans le sédiment par spectroscopie EXAFS sur poudre 145

III.5.1. Spéciation du zinc dans les fractions 500-2000 µm et < 2 µm par spectroscopie EXAFS et analyse en composantes principales 145

Article intitulé 'Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by µ-PIXE, µ-SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis' , soumis pour publication dans la revue *Geochimica and Cosmochimica Acta*, Avril 2001. 149

III.5.2. Spéciation du zinc dans la fraction 2-20 µm par spectroscopie EXAFS 191

III.5.3. Environnement atomique moyen du zinc obtenu par simulation numérique des spectres EXAFS 192

III.6. Conclusion 199

III. Chapitre 3 : Caractérisation et spéciation du zinc dans le sédiment au moment du dépôt

III.1. Caractérisation générale du sédiment brut

Le sédiment de curage est de couleur noire et dégage une odeur organique (goudron). Les caractéristiques générales et les teneurs en éléments sont reportées dans les Tableaux III-1 et III-2.

Tableau III-1 : Caractéristiques générales du sédiment brut.

Répartition granulométrique (% massique)			
500-2000 µm	9		
200-500 µm	25		
20-200 µm	14		
20-50 µm	13		
2-20 µm	34		
< 2µm	5		
pH	7.2		
Eh (mV)	180		
CEC (meq/100 g)	10.9		
C organique total (%)	10		
Caractérisation minéralogique (DRX)			
Quartz	+++	Kaolinite	++
Calcite	+++	Illite	++
Albite ($NaAlSi_3O_8$)	++	Chlorite	+
Microcline ($KAlSi_3O_8$)	++	Smectite	+
Hématite	+		

+++ : pics intenses ++ : pics d'intensité moyenne
+ : pics de faible intensité

Tableau III-2 : Concentrations massiques des éléments (ppm) dans le sédiment, teneurs métalliques tolérées dans une boue d'épandage, et concentrations des éléments du sédiment entraînés à l'eau.

Analyse chimique (ppm)		Valeurs limites boues*	Eléments entrainés à l'eau (mg/l)	
Zn	6600	3000	Zn	1.19 ± 0.10
Pb	770	800	Pb	< ld
Cd	190	20	Cd	< ld
Na	3100		Al	<ld
Mg	3700		Si	5.16 ± 0.08
Al	28500		P	0.34 ± 0.00
P	3600		Ca	108.33 ± 1.53
S	12800		Mn	0.89 ± 0.04
K	9500		Fe	0.02 ± 0.001
Ca	50000			
Mn	270			
Fe	18400			

<ld : inférieur à la limite de détection, nd : non déterminé, * valeurs métalliques limites tolérées dans une boue d'épandage (Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, 1998).

D'après la répartition granulométrique déterminée, le percentile 50 indique une taille de particules de 90 µm, ce qui traduit une forte proportion de sable fin (Tableau III-1). La fraction < 2 µm est relativement faible (environ 10%) et les sables constituent une part importante du sédiment (environ 55%). Le sédiment peut être qualifié de sable limoneux.

Le pH mesuré est de 7.2, traduisant un milieu relativement neutre. Le potentiel d'oxydo-réduction (180 mV) traduit un environnement plutôt oxydant mais dont le caractère n'est pas franchement tranché.

Le sédiment est fortement pollué en Zn, Pb et Cd avec respectivement 6600, 770 et 190 ppm (Tableau III-2). Les concentrations en zinc et cadmium sont supérieures aux valeurs métalliques limites tolérées dans une boue d'épandage d'après le Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement (1998).

Le dosage des éléments entraînés à l'eau (Tableau III-2) montre que le calcium est largement solubilisé et que, dans une moindre mesure la silice, le zinc et le manganèse passent en solution dans le lixiviat. On note également de faibles teneurs en phosphore et fer. Cependant, le lixiviat n'étant filtré qu'à 0.45 µm, il est possible que les éléments ne soient pas uniquement sous forme dissoute mais colloïdale. Ces résultats montrent qu'une partie du zinc est facilement mobilisable et est donc susceptible d'être mobilisée lors de périodes pluvieuses. Il faut également souligner que lors du tamisage par voie humide, ces éléments ont pu être entraînés dans l'eau et donc ne sont pas pris en compte par la suite.

Aucun composé zincifère n'a pu être détecté par DRX (Tableau III-1) mais il est important de rappeler que la diffraction des rayons X ne permet d'identifier que les phases cristallisées et majoritaires dans un échantillon. L'information obtenue par DRX est donc limitée et ne permet pas de conclure sur la spéciation du zinc dans le sédiment. La concentration du métal par des techniques de fractionnement et/ou l'utilisation de techniques plus sensibles, d'une part aux phases minoritaires, et d'autre part aux phases mal cristallisées, sont donc nécessaires pour avoir accès à la spéciation du zinc.

III.2. Fractionnements physiques du sédiment et caractérisation des phases porteuses du zinc par DRX et MEB-EDS

L'information obtenue par DRX sur le sédiment brut n'a pas permis d'identifier de composé zincifère. Nous avons donc, dans un premier temps, opéré un fractionnement densimétrique puis un fractionnement magnétique du sédiment brut afin de voir s'il était possible, par différentes techniques, d'identifier certaines espèces métalliques dans les fractions respectivement lourde et magnétique.

III.2.1. Analyse quantitative et étude par DRX et MEB-EDS du sédiment après fractionnement densimétrique

Le fractionnement densimétrique du sédiment brut a permis de séparer les particules de densité supérieure à 2.9 g/cm^3 des particules plus légères. Cependant, la masse de la fraction lourde récupérée après sédimentation est très faible : pour 10 g de sédiment brut introduit dans le cône de sédimentation, 26 mg de matière lourde sont récupérés (soit 0.26%). La taille de ces particules est relativement disparate : certaines sont millimétriques, d'autres plus fines. Ces particules sont de couleur foncée, généralement noires et parfois rougeâtres. La fraction dense a été caractérisée d'un point de vue macroscopique (analyse chimique, DRX) et d'un point de vue microscopique (MEB-EDS).

III.2.1.1. Analyse quantitative de la fraction dense

La fraction dense a été analysée chimiquement afin de mettre en évidence un facteur d'enrichissement métallique éventuel.

Le facteur d'enrichissement FE a été calculé selon la formule : FE=C/T, avec C : concentration d'un élément dans une classe considérée, et T : teneur totale de cet élément dans le sédiment brut.

Compte tenu de la faible quantité de matière récupérée par le procédé, seule une analyse semi-quantitative par fluorescence X a pu être effectuée.

La fraction dense présente un enrichissement en métaux Zn, Pb et Fe par rapport au sédiment brut (Tableau III-3). En gardant à l'esprit que l'analyse effectuée par fluorescence X n'est que semi-quantitative, on peut estimer un enrichissement en zinc d'environ 5 et en plomb d'environ 14 par rapport au sédiment brut. Le cadmium n'a pas détecté. On mesure un enrichissement en Mg et Al, qui peut résulter soit de la présence de minéraux lourds contenant ces éléments, soit d'une séparation non parfaite des particules. En effet, cette séparation densimétrique étant réalisée sur un échantillon brut, il est possible que les particules ne soient pas suffisamment dispersées (présence d'enrobages sur les grains) ou que de petites particules soient entraînées par les plus grosses.

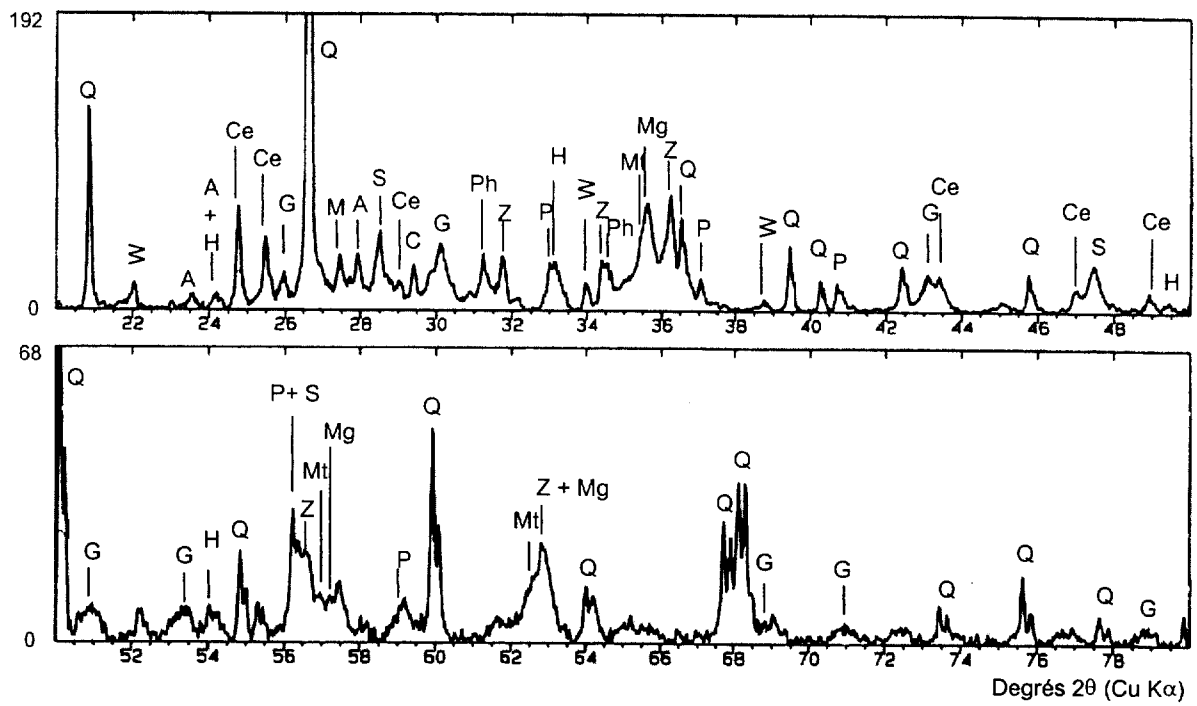
Tableau III-3 : Composition élémentaire (en % massique) de la fraction > 2,9 g/cm^3 du sédiment et facteur d'enrichissement (FE) par rapport au sédiment brut.

	Concentration (% massique)	FE
Zn	3.5	5,3
Pb	1.1	14,3
Cd	nd	
Na	nd	
Mg	0.5	1,4
Al	3.5	1,2
P	0.3	0,8
S	1.8	1,5
K	0.4	0,4
Ca	1	0,2
Mn	nd	
Fe	4.5	2,5

nd : non détecté

III.2.1.2. Analyse de la fraction dense par DRX

Le diffractogramme X de la fraction dense du sédiment, enrichie en zinc, a été enregistré afin de voir si certains composés cristallisés zincifères pouvaient être identifiés (Figure III-1).



A: albite, C: calcite, Ce: cérussite ($PbCO_3$), G: galène (PbS), H: hématite, M: microcline, Mg: maghémite
Mt: magnétite, P: pyrite (FeS_2), Ph: phophate de fer et de calcium ($Ca_9FeH(PO_4)_7$, Q: quartz, S: sphalérite (ZnS),
W: willémite (Zn_2SiO_4), Z: zincite (ZnO)

Figure III-1 : Diffractogramme X de la fraction dense (> 2.9 g/cm^3) du sédiment brut.

Trois minéraux de zinc, la sphalérite (ZnS), la zincite (ZnO) et la willémite (Zn_2SiO_4) ont été clairement identifiés par DRX. Outre ces minéraux de zinc, plusieurs minéraux de plomb, la cérussite ($PbCO_3$) et la galène (PbS), ont été identifiés. La pyrite (FeS_2) ainsi que divers oxydes de fer ont également été détectés. La présence de ces phases, de densité supérieure à 2.9 g/cm^3, corrobore l'enrichissement en Zn, Pb et Fe observé. Enfin, du quartz, de la calcite, des feldspaths (albite $NaAlSi_3O_8$ et microcline $KAlSi_3O_8$) ainsi qu'un phosphate de fer calcique ont été identifiés. La présence de ces phases, de densité inférieure à 2.9 g/cm^3, peut être attribuée soit à une séparation densimétrique non parfaite des grains, soit à l'imbrication de différentes phases dans les particules (enrobages...).

Le zinc est donc présent à la fois sous forme sulfurée et oxydée, ce qui peut paraître relativement surprenant. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la simultanéité de phases réduites et oxydées :

- le sédiment initialement dans des conditions anoxiques et qui vient d'être curé et mis en dépôt, est déjà en cours d'oxydation et les espèces réduites évoluent vers des phases oxydées
- les formes oxydées ont été directement rejetées dans le canal et le sédiment, et n'ont pas eu le temps d'évoluer.

Les sulfures sont bien représentés (Fe, Zn, Pb) et semblent constituer des phases importantes du sédiment.

III.2.1.3. Etude de la fraction dense par MEB-EDS

Des investigations en MEB-EDS ont été entreprises sur cette fraction dense afin de caractériser d'une part la morphologie des phases identifiées par DRX, et d'autre part, de mettre en évidence des associations géochimiques éventuelles qui ne s'exprimeraient pas sous formes cristallines.

Les observations réalisées en mode rétrodiffusé ont permis de mettre rapidement en évidence la présence de plomb. L'association avec le soufre est clairement mise en évidence et concerne des particules dont la taille varie de quelques microns à la vingtaine de microns (Figure III-2). Ces particules semblent assez bien individualisées. La distribution du zinc est moins nette. La figure montre une association entre Zn et S sur des particules de taille variable, inférieure à la vingtaine de microns. En quelques endroits, Fe est détecté en même temps que Zn et S. Sur certains amas, Zn semble associé à Fe, sans S, et éventuellement à Si.

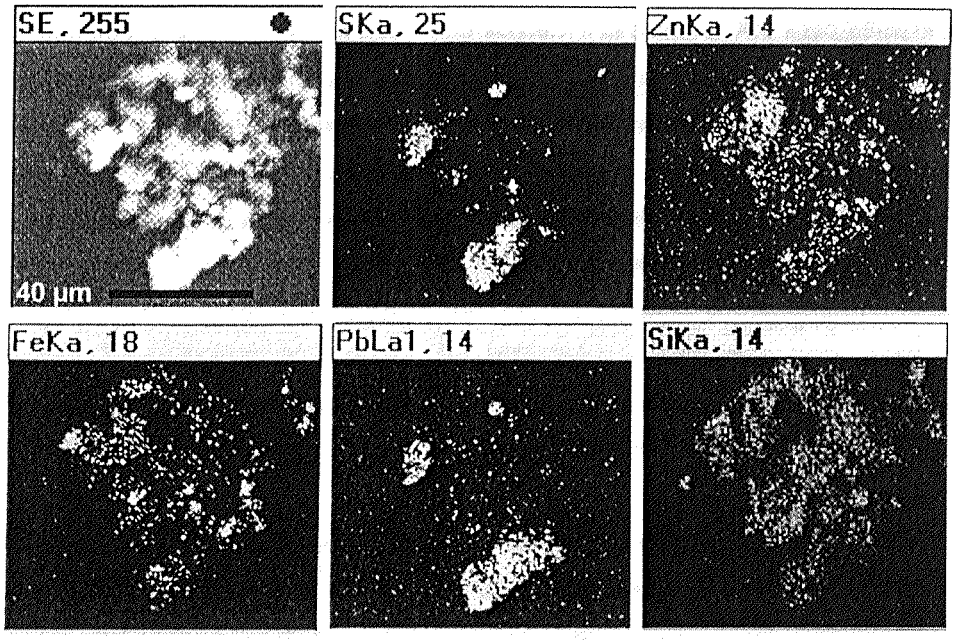


Figure III-2: Cartes de répartition des éléments (S, Zn, Fe, Pb et Si) au sein de la fraction dense (>2.9 g/cm^3) du sédiment obtenues par MEB (SE : électrons rétrodiffusés).

Les analyses ponctuelles par fluorescence X (EDS) ont permis de confirmer l'association Zn/S (Figure III-3), Zn/Fe (Figure III-4), Zn/Fe/S et Zn/O ou Zn/C (Figure III-5). Elles ont également permis de mettre en évidence les éléments Fe et S, dans un rapport laissant supposer la présence de pyrite (FeS_2) (Figure III-6). Cette phase est notamment présente sur des particules sphériques, de taille variable (Figure III-7).

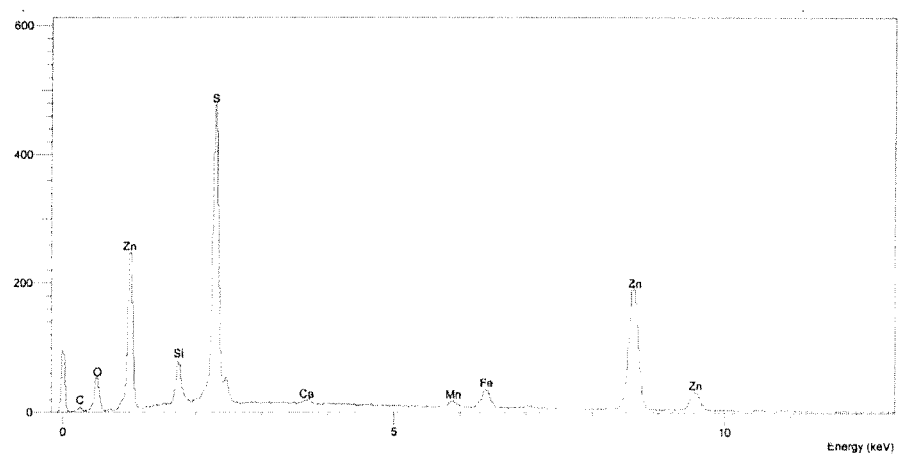


Figure III-3 : Spectre de fluorescence X enregistré sur une particule (Zn, S) de la fraction dense du sédiment.

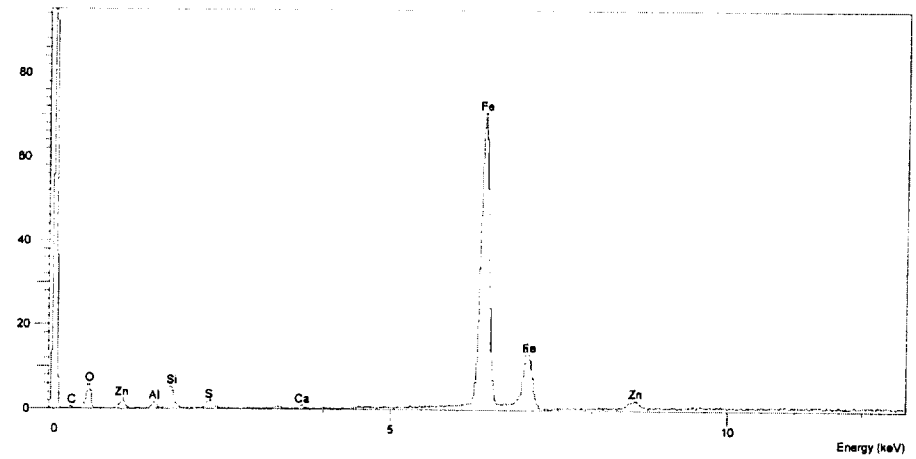


Figure III-4 : Spectre de fluorescence X enregistré sur une particule (Fe, Zn) de la fraction dense du sédiment.

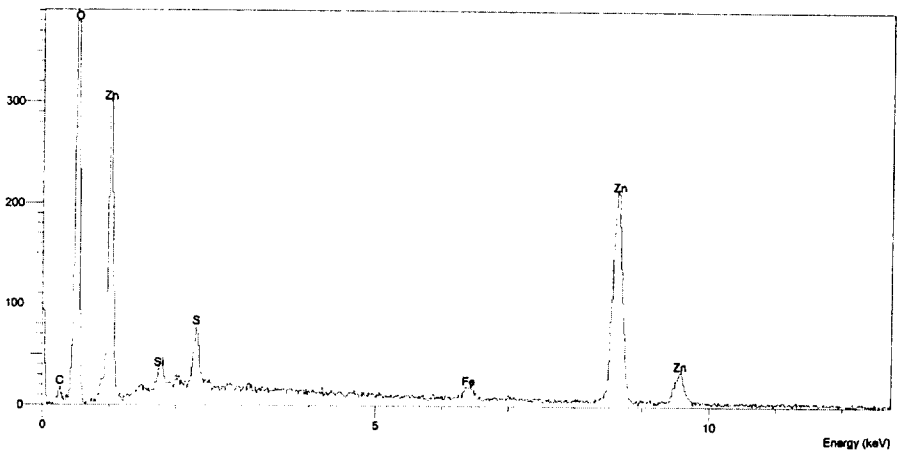


Figure III-5: Spectre de fluorescence X enregistré sur une particule (Zn, O) de la fraction dense du sédiment.

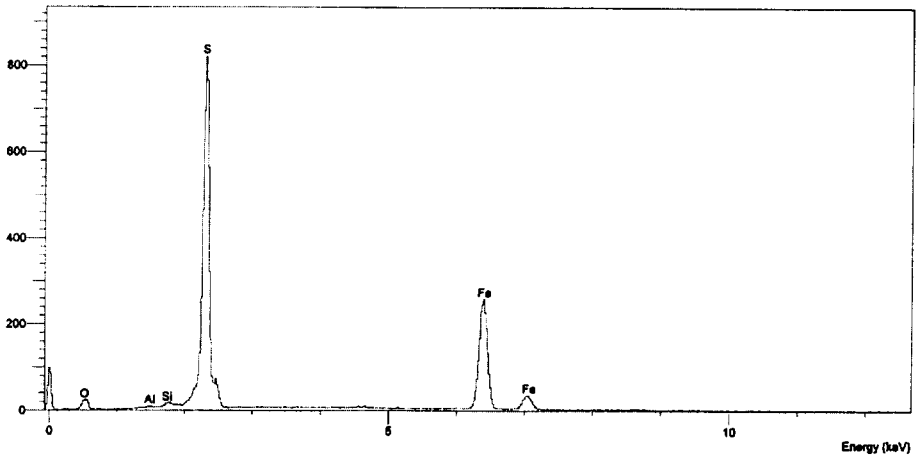


Figure III-6 : Spectre de fluorescence X (pyrite) d'une particule de la fraction dense du sédiment

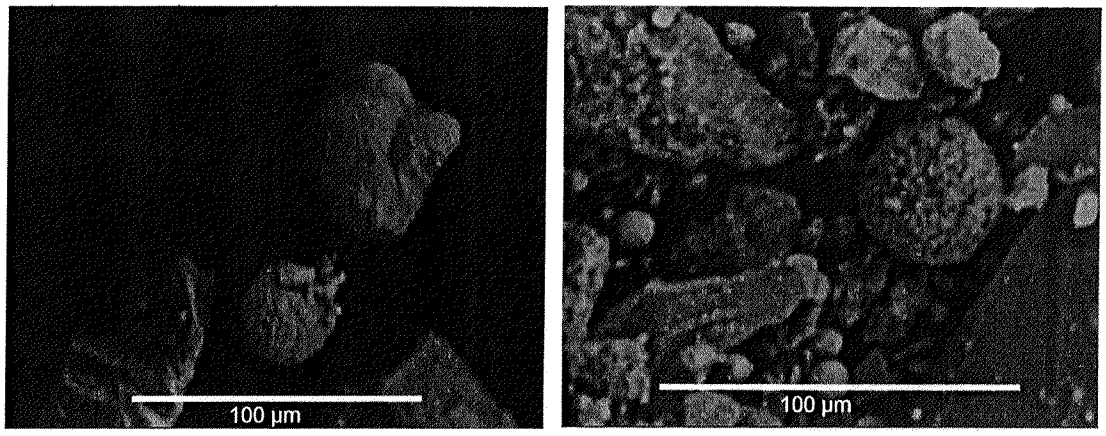


Figure III-7 : Images de particules sphériques riches en sulfures de Fe identifiées dans la fraction dense du sédiment, obtenues par MEB en électrons rétrodiffusés

Compte tenu de la configuration de la sonde EDS utilisée, il est difficile de quantifier l'oxygène et le carbone, d'où l'impossibilité de distinguer sulfures et sulfates, carbonates et oxydes...

Les résultats obtenus par MEB-EDS confortent la présence de sulfure de zinc, d'oxyde de zinc et de pyrite identifiés par DRX. Ces phases minérales sont de taille pluri-micronique. Cette étude par MEB-EDS laisse également envisager l'association du zinc avec le fer.

En résumé, l'échantillon séparé par liqueur lourde est enrichi en zinc et plomb. Le zinc est principalement présent sous forme d'oxyde et de sulfure ; il semble également associé au fer, détecté sous forme d'oxyhydroxydes par DRX, et éventuellement au silicium. Le plomb se trouve sous forme sulfurée et carbonatée. Bien que le fractionnement densimétrique ait concentré les métaux, son rendement n'est pas très efficace et l'étude n'est effectuée que sur une fraction représentant moins de 1% en masse du sédiment, d'où un problème de représentativité des phases. Bien que cette séparation ait fourni des informations précieuses, la fraction lourde ne sera donc pas étudiée plus en détail.

III.2.2. Analyse quantitative et étude par DRX et MEB-EDS du sédiment après fractionnement magnétique

Le fractionnement magnétique du sédiment brut a permis de séparer les particules attirables par un barreau aimanté. La masse de la fraction magnétique récupérée après séparation est faible : sur 10 g de sédiment brut, 100 mg de matière sont récupérés grâce au barreau aimanté (soit 1%). Les particules sont relativement hétérogènes. Outre une fraction très fine composée de particules noires et de particules rouges, des grains de taille de l'ordre de 500 µm sont attirés. Ces grains sont de couleur foncée, avec souvent des zones rougeâtres observables à l'œil nu. Une approche macroscopique (analyse chimique, DRX) et une approche microscopique (MEB-EDS) ont été entreprises afin de caractériser cette fraction magnétique.

III.2.2.1. Analyse quantitative de la fraction magnétique

La fraction attirée par le barreau aimanté a été analysée chimiquement par ICP-AES afin de mettre en évidence un facteur d'enrichissement métallique éventuel. Rappelons que cette fraction comprend les composés ferrimagnétiques et ferromagnétiques, tels que la magnétite, la maghémite et l'hématite.

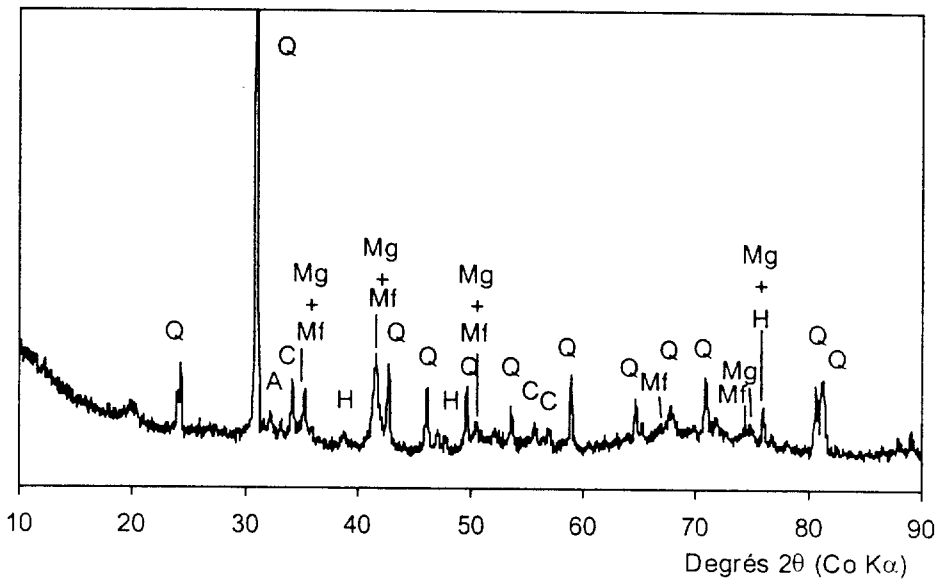
En premier lieu, le facteur d'enrichissement en fer est relativement faible (x 1.2) (Tableau III-4), ce qui montre que le procédé n'est pas très efficace, et que d'autres phases, imbriquées ou non avec les oxyhydroxydes de fer, sont probablement entraînées en même temps que les composés ferrimagnétiques et ferromagnétiques. Ces phases peuvent être des composés de manganèse par exemple, puisque le facteur d'enrichissement est élevé (x 4.8). La fraction magnétique présente un enrichissement en métaux Zn (x 1.6) et Pb (x 2.1) par rapport au sédiment brut, mais il est difficile de conclure quant à une possible association avec le fer.

Tableau III-4 : Composition élémentaire massique (en ppm) de la fraction magnétique du sédiment et facteur d'enrichissement (FE) par rapport au sédiment brut.

	Concentration ppm	FE
Zn	10800	**1.6**
Pb	1600	**2.1**
Cd	110	0.6
Na	3224	1.0
Mg	8900	**2.4**
Al	33700	**1.2**
P	1600	0.4
S	20400	**1.6**
K	13700	**1.4**
Ca	34600	0.7
Mn	1320	**4.8**
Fe	23000	**1.2**

III.2.2.2. Analyse de la fraction magnétique par DRX

Le diffractogramme X de la fraction magnétique est présenté sur la Figure III-8. Le composé majoritaire identifié est le quartz. La calcite est également détectée. Deux types d'oxydes de fer, l'hématite et la magnésioferrite ($MgFe_2O_4$) sont identifiés. Aucune phase zincifère n'est détectée dans cette fraction. Ce diffractogramme n'a pas permis d'envisager la présence d'oxyhydroxydes de fer peu cristallisés comme la ferrihydrite (Drits et al., 1993b).



A : albite, C: calcite, H: hématite, Q: quartz, Mf: magnésioferrite ($MgFe_2O_4$), Mg : maghémite

Figure III-8 : Diffractogramme X de la fraction magnétique du sédiment.

III.2.2.3. Etude de la fraction magnétique par MEB-EDS

Des investigations en MEB-EDS ont été entreprises sur la fraction magnétique afin d'essayer de caractériser les phases porteuses du zinc non détectées par DRX.

Les images et analyses effectuées montrent que les particules attirées par le barreau aimanté ne constituent pas des grains individualisés d'oxyhydroxydes de fer mais des grains hétérogènes sur lesquelles des dépôts riches en fer peuvent être mis en évidence (Figure III-9). Ces dépôts sont parfois composés quasi-uniquement de fer et du zinc y est détecté (Figure III-10), mais présentent parfois une composition beaucoup plus complexe à base de Si, Ca, Fe, Zn (Figure III-11).

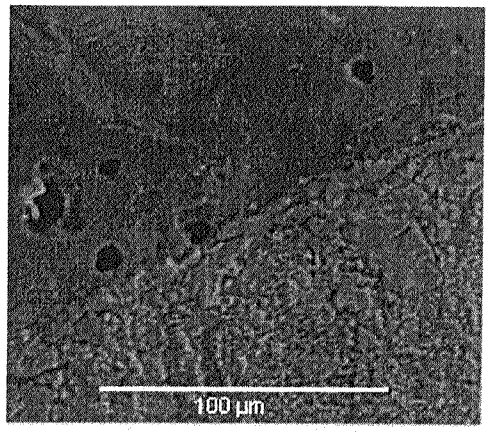


Figure III-9: Image d'un grain silicaté recouvert partiellement par des oxyhydroxydes de fer (fraction magnétique du sédiment) obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés

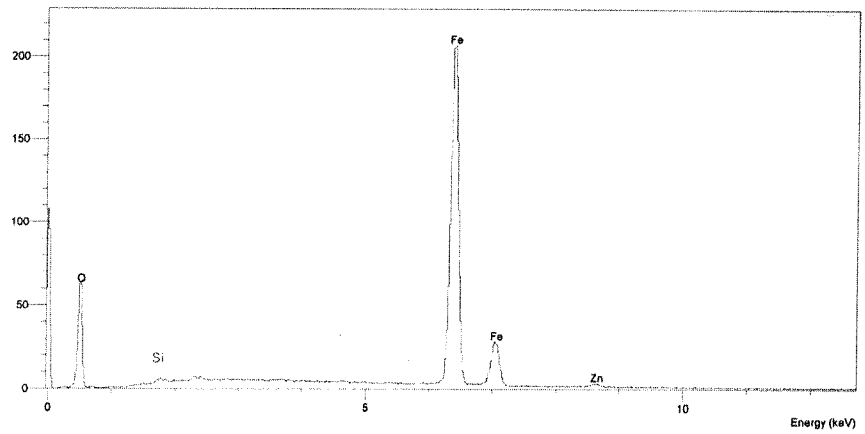


Figure III-10: Spectre de fluorescence X d'un dépôt (Fe, Zn) identifié sur une particule de la fraction magnétique du sédiment.

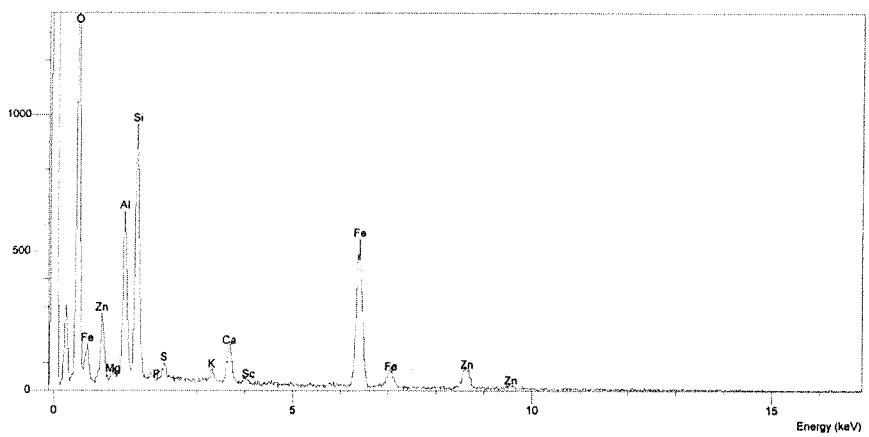


Figure III-11 : Spectre de fluorescence X d'un dépôt (Si, Ca, Fe, Zn) identifié sur une particule de la fraction magnétique du sédiment.

En résumé, l'échantillon magnétique est enrichi en zinc et plomb. Aucune phase zincifère ni plumbifère n'a été identifiée par DRX. La magnésioferrite, identifiée par DRX est un minéral de type

spinelle (haute température), rencontré fréquemment dans les usines de grillage de minerai. L'étude par MEB-EDS a permis toutefois de mettre en évidence une association géochimique entre le fer et le zinc. Cependant, le fractionnement magnétique n'est pas très performant puisque d'une part, l'enrichissement en fer n'est pas très marqué, et d'autre part, la masse magnétique séparée par le procédé est très faible. Nous n'avons donc pas entrepris d'investigations supplémentaires sur cette fraction.

III.2.3. Analyse quantitative et étude par DRX et MEB-EDS du sédiment après fractionnement granulométrique

Les diverses fractions granulométriques ont été isolées puis analysées afin de déterminer si les métaux sont concentrés dans certaines d'entre elles. De la même façon que précédemment, nous avons développé une approche macroscopique (analyse chimique, DRX) puis microscopique (MEB-EDS).

III.2.3.1. Analyse quantitative des fractions granulométriques

Les concentrations élémentaires mesurées dans les différentes fractions granulométiques du sédiment ainsi que la répartition en masse de ces fractions sont présentées dans les Figures III-12 et III-13.

Les fractions 200-500 µm, 50-200 µm et 20-50 µm représentent au total 52 % de la masse du sédiment mais ne sont pas enrichies en métaux et en Zn en particulier. Un enrichissement en potassium est calculé pour la fraction 20-50 µm mais aucun autre enrichissement n'est observé pour ces fractions (Tableau III-5) : le silicium, qui n'a pas été dosé, constitue probablement l'essentiel de ces fractions appauvries en autres éléments.

Les métaux sont concentrés dans les fractions 'extrêmes', la fraction grossière (500-2000 µm), et les fractions fines *i.e.* 2-20 µm, et < 2 µm, avec un facteur d'enrichissement particulièrement marqué pour la fraction < 2 µm (2.5 pour Zn, 2.5 pour Pb et 4.6 pour Cd). La fraction ultra fine (< 0.2 µm) présente un enrichissement important en Pb et Cd mais pas en Zn. Cette fraction est couramment constituée d'argiles, ce qui semble compatible avec l'enrichissement observé pour Al, Mg et K. L'affinité du zinc avec les argiles ne semble donc à priori pas très marquée dans le sédiment initial.

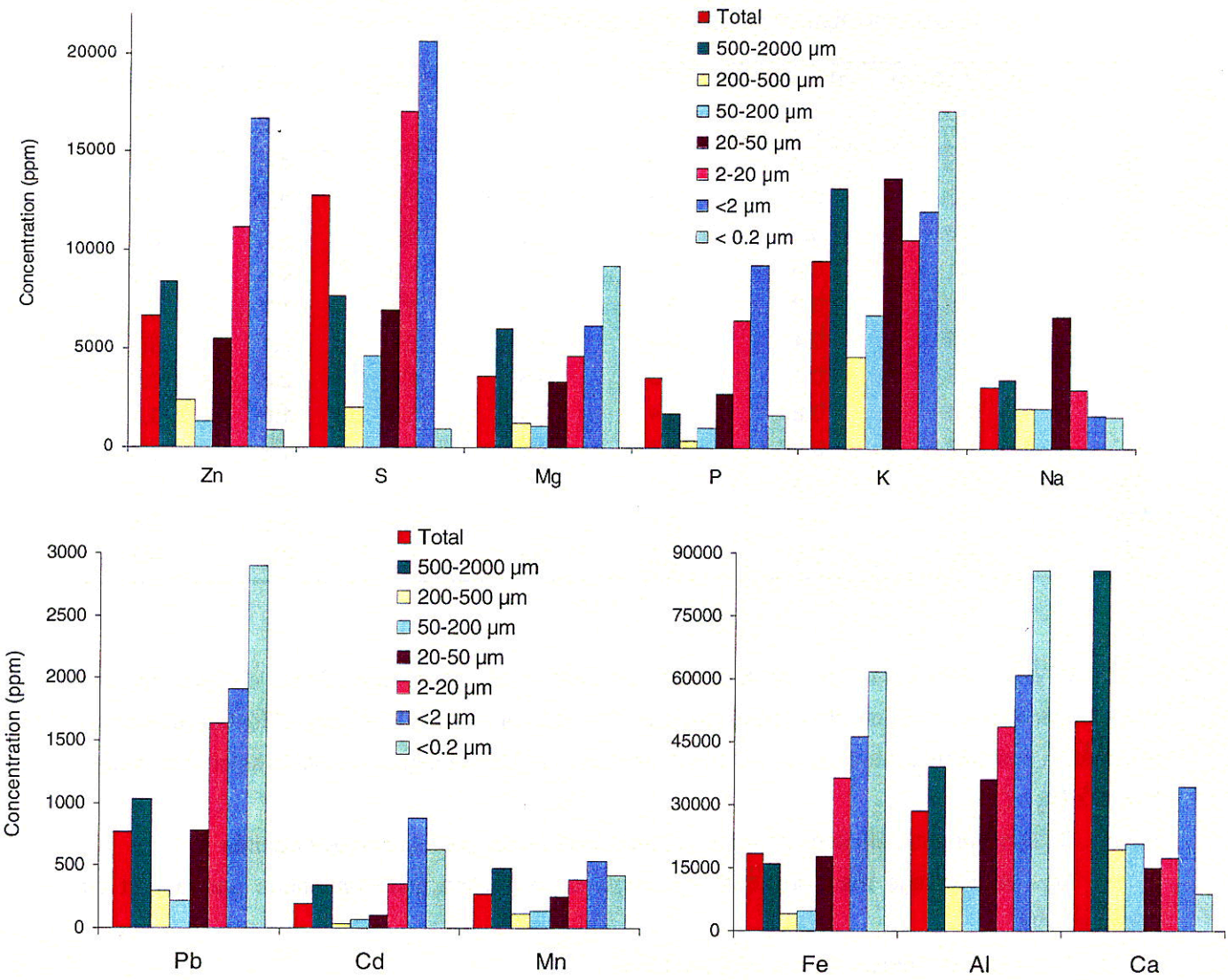


Figure III-12 : Concentrations des éléments (en ppm) dans les fractions granulométriques du sédiment.

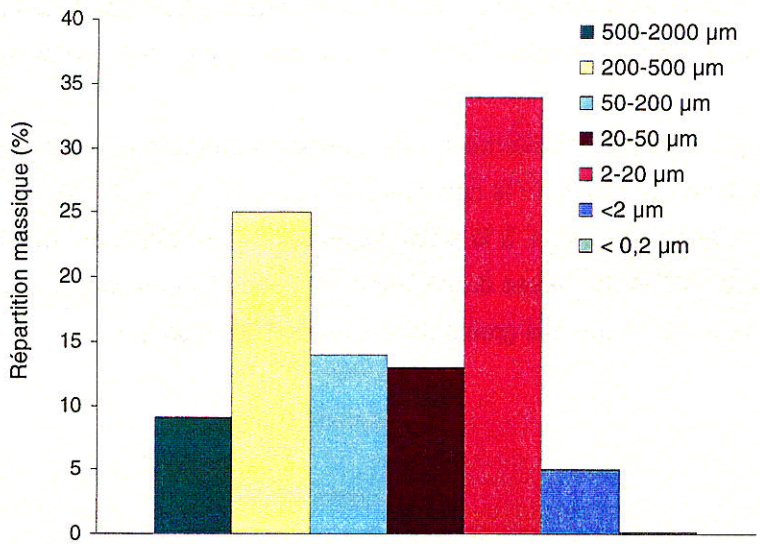


Figure III-13 : Répartition massique des fractions granulométriques du sédiment.

Tableau III-5 : Facteurs d'enrichissement (FE) des éléments contenus dans les fractions granulométriques du sédiment par rapport au sédiment brut.

	500-2000 µm	200-500 µm	50-200 µm	20-50 µm	2-20 µm	< 2 µm	< 0,2 µm
	FE	FE	FE	FE	FE	FE	FE
Zn	1.3	0.4	0.2	0.8	1.7	2.5	0.1
Pb	1.3	0.4	0.3	1.0	2.1	2.5	3.8
Cd	1.8	0.2	0.3	0.5	1.9	4.6	3.3
Na	1.1	0.6	0.6	2.1	1.0	0.5	0.5
Mg	1.6	0.3	0.3	0.9	1.3	1.7	2.5
Al	1.4	0.4	0.4	1.3	1.7	2.1	3.0
P	0.5	0.1	0.3	0.8	1.8	2.6	0.5
S	0.6	0.2	0.4	0.5	1.3	1.6	0.1
K	1.4	0.5	0.7	1.4	1.1	1.3	1.8
Ca	1.7	0.4	0.4	0.3	1.2	0.7	0.2
Mn	1.8	0.4	0.5	0.9	1.4	2.0	1.6
Fe	0.9	0.2	0.3	1.0	2.0	2.5	3.4

Il est intéressant de ramener les concentrations mesurées dans chaque fraction granulométrique à la masse de chaque fraction afin d'établir la répartition des différents éléments, information complémentaire au facteur d'enrichissement. Le pourcentage est calculé selon la formule : $\% = C \times M_{fg} / T$,

Avec C : concentration élémentaire (en ppm) dans une classe granulométrique donnée

M_{fg} : pourcentage massique que représente cette fraction granulométrique par rapport au sédiment total

T : teneur en élément dans le sédiment total.

La répartition des éléments est présentée dans la Figure III-14. Les résultats montrent que 70% du zinc, 84% du plomb et 86% du cadmium sont concentrés dans les fractions inférieures à 20 µm, avec de forts pourcentages pour la fraction 2-20 µm qui représente 34% de la masse du sédiment.

La fraction 500-2000 µm concentre également une part non négligeable des métaux, avec 11% pour le zinc, 12% pour le plomb et 16% pour le cadmium.

Les observations effectuées en parallèle, à la loupe binoculaire et au MEB, ont montré que la fraction 2-20 µm, qui représente 34% de la masse du sédiment, est constituée d'agrégats argileux et de grains individuels dont l'aspect est proche des grains de la fraction 500-2000 µm.

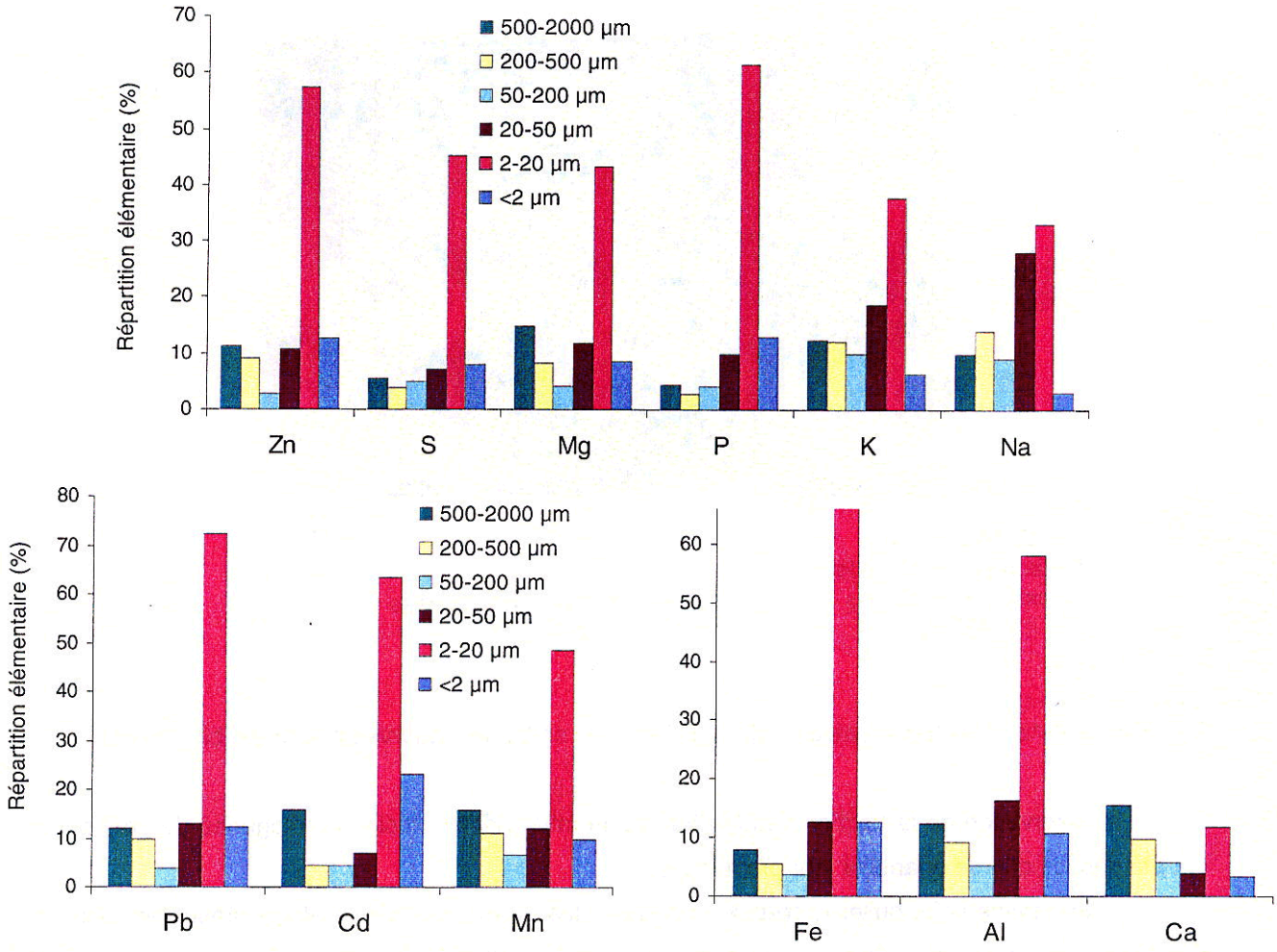


Figure III-14 : Répartition des éléments (en %) dans fractions granulométriques du sédiment.

III.2.3.2. Analyse quantitative des grains grossiers triés par couleur et par aspect

Les résultats des analyses chimiques effectuées sur les fractions granulométriques ont permis de montrer que la fraction grossière 500-2000 µm présentait un enrichissement en métaux non négligeable. Cette fraction a donc été isolée, puis les grains de couleur et aspect différents ont été triés sous loupe binoculaire. L'observation montre que la fraction grossière est composée de grains hétérogènes par leur couleur et leur forme (Figure III-15).

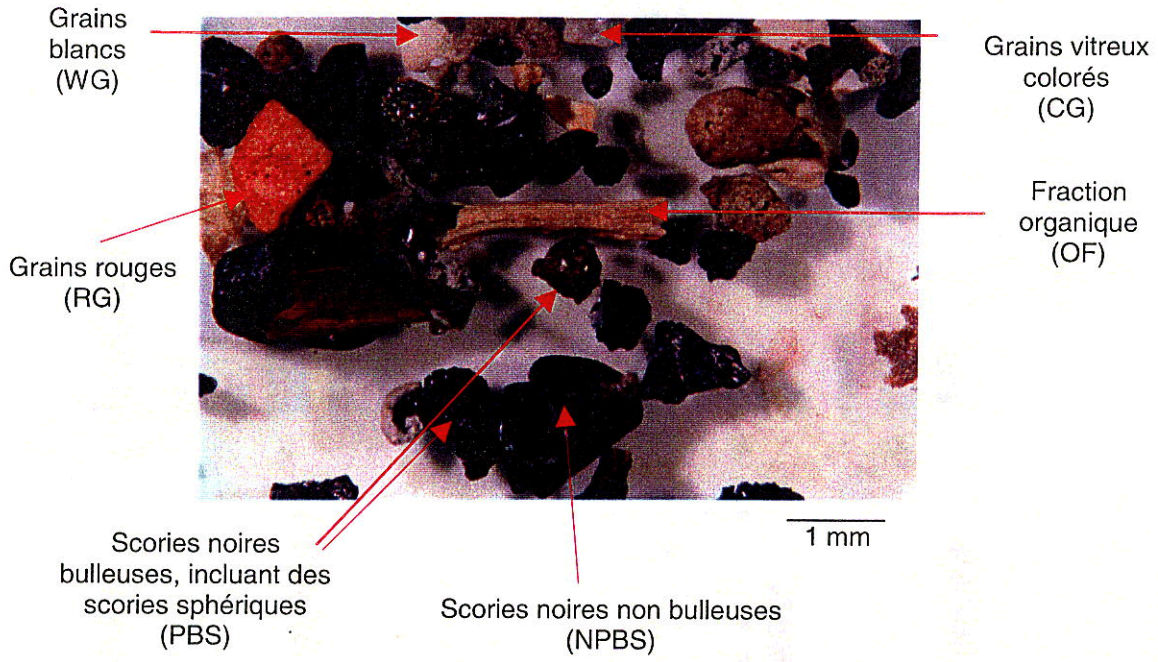


Figure III-15 : Fraction grossière (500-2000 µm) du sédiment observée à la loupe binoculaire.

L'observation de la fraction 200-5000 µm a permis d'isoler plusieurs catégories de grains qui ont été pesées afin de quantifier leur proportion:

- des grains noirs bulleux, poreux, opaques, plus ou moins brillants et qui présentent parfois des traces marron à rougeâtres, bien visibles sur la Figure III-16. Ces grains incluent des scories sphériques vitreuses, avec parfois des teintes marron-crème-rougeâtre, qui montrent des signes de résidus de fusion. L'aspect poreux de ces grains apparaît nettement sur les scories incluses dans les lames minces. Cette catégorie de grains est désignée par le terme Scories noires bulleuses. Ces grains constituent environ 40% de la fraction grossière.

- des grains noirs non bulleux, massifs, globuleux (scories noires non bulleuses). L'aspect compact et non poreux de ces grains est particulièrement visible sur les lames minces. L'appellation de Scories noires non bulleuses désigne cette catégorie de grains qui représente environ 20% de la fraction grossière.

- des grains vitreux colorés, parfois translucides et de teintes variables (vert, bleu, jaune, gris). La diversité des couleurs apparaît clairement sur les photos de grains entiers mais aussi sur les lames minces. La proportion des ces grains vitreux colorés a été estimée à 27% de la fraction grossière.

- des grains rouges, parfois à inclusion de grains de quartz, qui représentent environ 4% de la fraction grossière.

- des grains blancs, constitués essentiellement des grains de quartz et de carbonates, constituant environ 8% de la fraction grossière.

- des fragments organiques, composés essentiellement de débris végétaux, et représentant 1% de la fraction grossière.

L'aspect vitreux et les structures fluidales de fusion présents sur les scories noires bulleuses et non bulleuses, ainsi que sur les grains vitreux colorés, reflètent l'origine anthropique de ces grains. Cette proportion de grains d'origine anthropique est estimée au moins à 80%, et la partie naturelle (quartz, carbonates, débris végétaux etc...) constitue donc moins de 20% des grains grossiers.

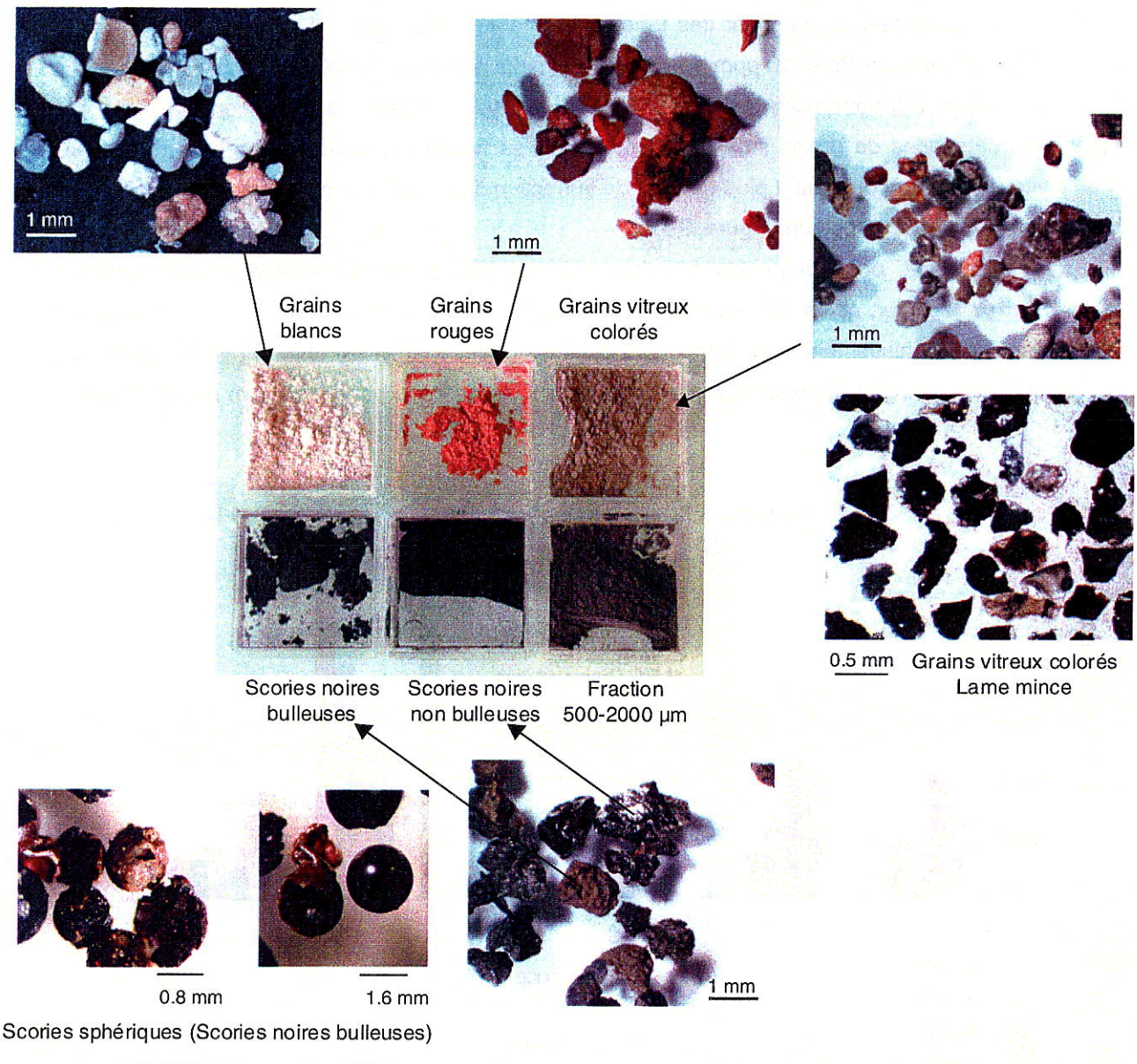


Figure III-16 : Différentes classes de grains isolées dans la fraction 500-2000 µm du sédiment et observées à la loupe binoculaire (grains broyés, grains entiers, grains inclus dans des lames minces).

On peut penser que les métaux vont être préférentiellement localisés dans les grains anthropiques. Afin de vérifier cela, les différentes classes de grains ont été analysées chimiquement. Les résultats présentés dans la Figure III-17, indiquent en effet que les scories noires bulleuses et non bulleuses présentent les plus fortes teneurs en Zn, Pb et Cd. C'est dans les scories noires bulleuses que le zinc est le plus concentré (11000 ppm). Les grains vitreux et grains rouges, bien que moins enrichis que les scories, contiennent des teneurs en métaux importantes. Les grains blancs (1900 ppm en Zn, 120 ppm en Pb et 10 ppm en Cd) et fragments organiques (1800 ppm en Zn, 70 ppm en Pb et 40 ppm en Cd) sont moins enrichis en regard des autres grains. La répartition massique des différentes catégories de grains indiquent que les scories noires bulleuses et non bulleuses et les grains vitreux colorés constituent plus de 80% de la fraction 500-2000 µm, ce qui montre l'importance des grains d'origine anthropique (Figure III-18).

Intuitivement, on peut penser que les grains rouges seront préférentiellement constitués d'oxyhydroxydes de fer, et les grains blancs de quartz et carbonates. L'analyse chimique va dans ce sens puisque l'enrichissement le plus important dans les grains rouges est obtenu pour le fer (x 3.1), et l'enrichissement le plus important dans les grains blancs est obtenu pour le calcium (x 2.8) (Tableau III-6).

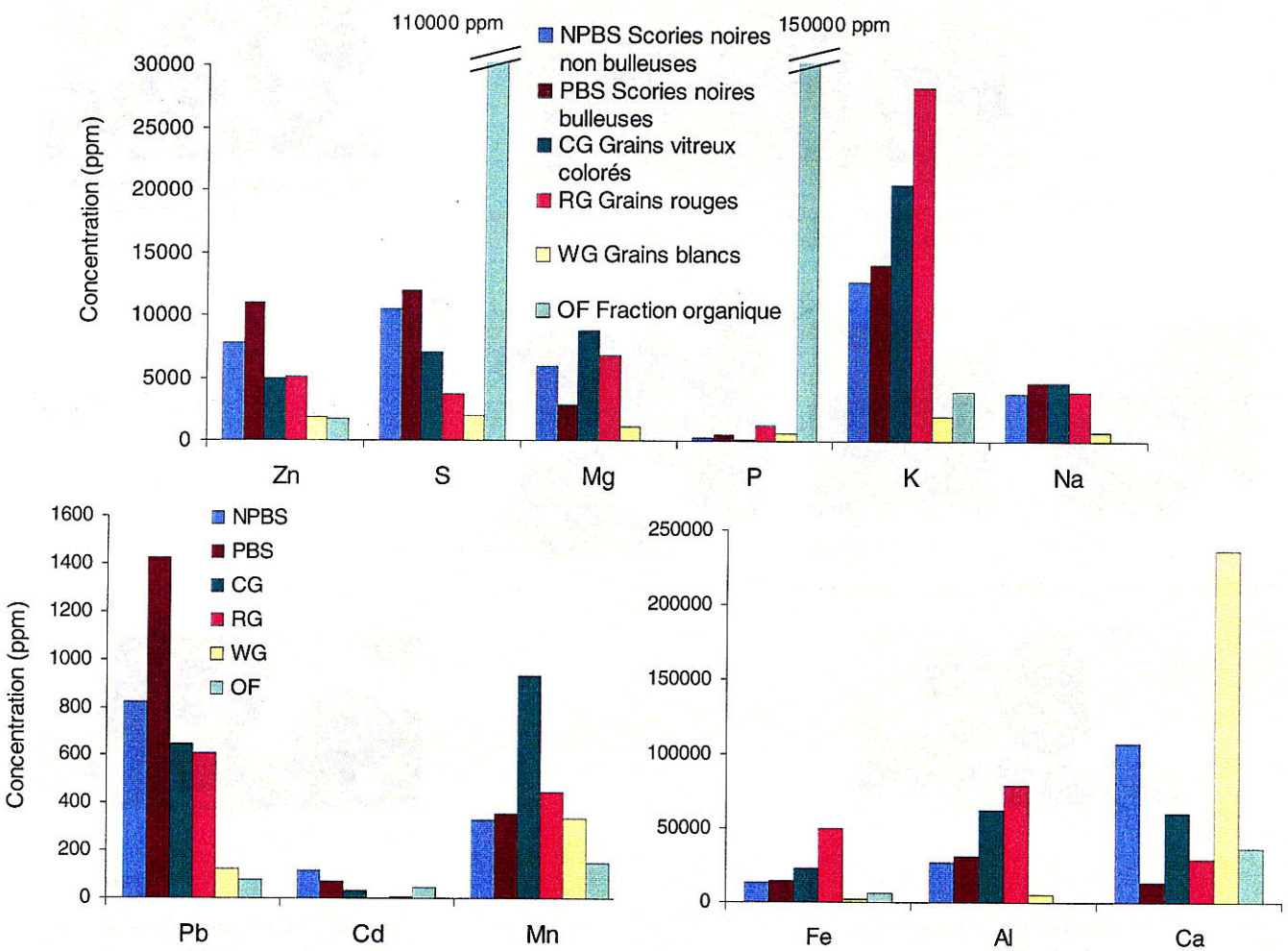


Figure III-17 : Concentration des éléments (en ppm) dans les différents grains de la fraction 500-2000 µm du sédiment.

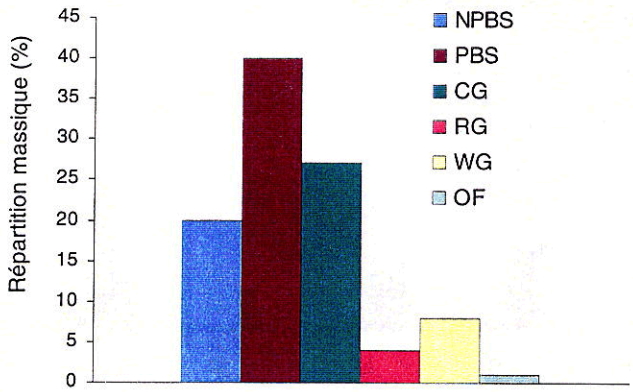


Figure III-18 : Répartition massique (%) des différents grains de la fraction 500-2000 µm du sédiment.

Tableau III-6 : Facteur d'enrichissement (FE) des éléments contenus dans les grains grossiers par rapport à la fraction 500-2000 µm du sédiment.

	Scories noires non bulleuses FE	Scories noires bulleuses FE	Grains vitreux colorés FE	Grains rouges FE	Grains blancs FE	Fraction organique FE
Zn	0.9	1.3	0.6	0.6	0.2	0.2
Pb	0.8	1.4	0.6	0.6	0.1	0.1
Cd	1.3	0.8	0.4	nd	0.1	0.5
Na	1.1	1.3	1.3	1.1	0.2	nd
Mg	1.0	0.5	1.5	1.1	0.2	nd
Al	0.7	0.8	1.6	2.0	0.1	nd
P	0.1	0.3	0.1	0.7	0.4	87.2
S	1.4	1.6	0.9	0.5	0.3	14.3
K	1.0	1.1	1.6	2.1	0.1	0.3
Ca	1.3	0.2	0.7	0.3	2.8	0.4
Mn	0.7	0.7	1.9	0.9	0.7	0.3
Fe	0.8	0.9	1.4	3.1	0.2	0.4

nd : non déterminé

La répartition des éléments au sein de ces différents grains (Figure III-19) montre que 86% de Zn, 88% de Pb et 70% de Cd se répartit dans les scories noires bulleuses et non bulleuses, et dans les grains vitreux colorés, avec une forte accumulation dans les scories noires bulleuses.

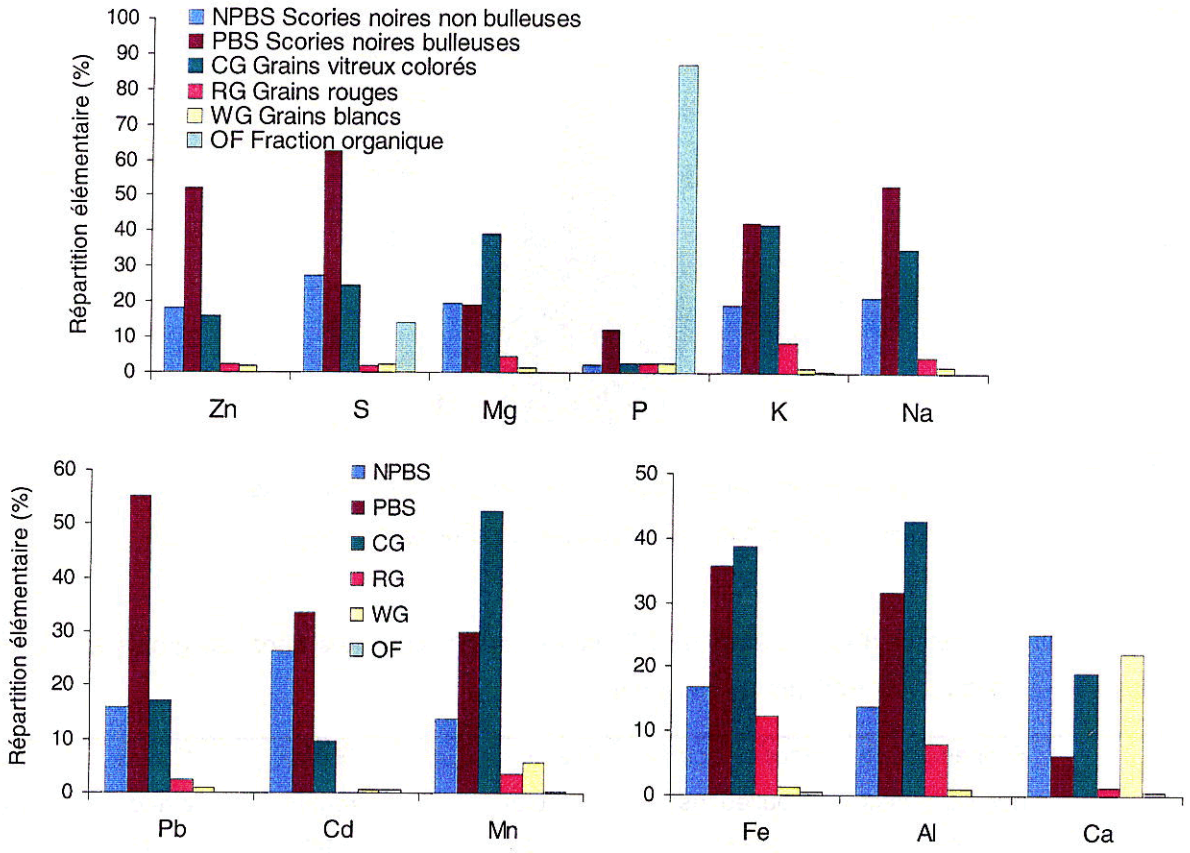


Figure III-19 : Répartition des éléments (en %) dans les différentes classes de grains de la fraction 500-2000 µm du sédiment.

En résumé, les scories noires bulleuses et non bulleuses ainsi que les grains vitreux colorés sont les grains grossiers les plus riches en zinc et constituent 87% de la masse de la fraction 500-2000 µm. Ces grains présentent des traces de fusion, ce qui témoigne d'une origine anthropique. Des investigations supplémentaires seront menées sur ces grains.

III.2.3.3. Analyse des fractions granulométriques par DRX

Les différentes fractions granulométriques du sédiment ont été analysées par DRX afin de mettre en évidence d'éventuelles phases zincifères, notamment dans les fractions enrichies (500-2000 µm, 2-20 µm et < 2 µm). Hormis les fragments organiques, les diverses classes de grains de la fraction 500-2000 µm ont également été analysées par DRX. Les résultats sont synthétisés dans les Tableau III-7 et III-8. Deux phases zincifères ont pu être détectées : la willémite (Zn_2SiO_4) dans la fraction 500-2000 µm, et la sphalérite (ZnS) dans les fractions 500-2000 µm et < 2 µm. Les diffractogrammes X de ces deux échantillons sont présentés dans l'article situé dans le paragraphe III.5.1. Le quartz est largement majoritaire dans la fraction 200-500 µm et, dans une moindre mesure, dans les fractions 50-200 µm, 20-50 µm et 2-20 µm. Dans les fractions 500-2000 µm et < 2 µm, le quartz et la calcite sont détectés dans des proportions à peu près identiques. Les fractions fines < 2µm et < 0.2 µm contiennent différentes variétés de minéraux argileux, kaolinite, illite, smectite et chlorite.

Tableau III-7: Composés identifiés par DRX dans les fractions granulométriques du sédiment

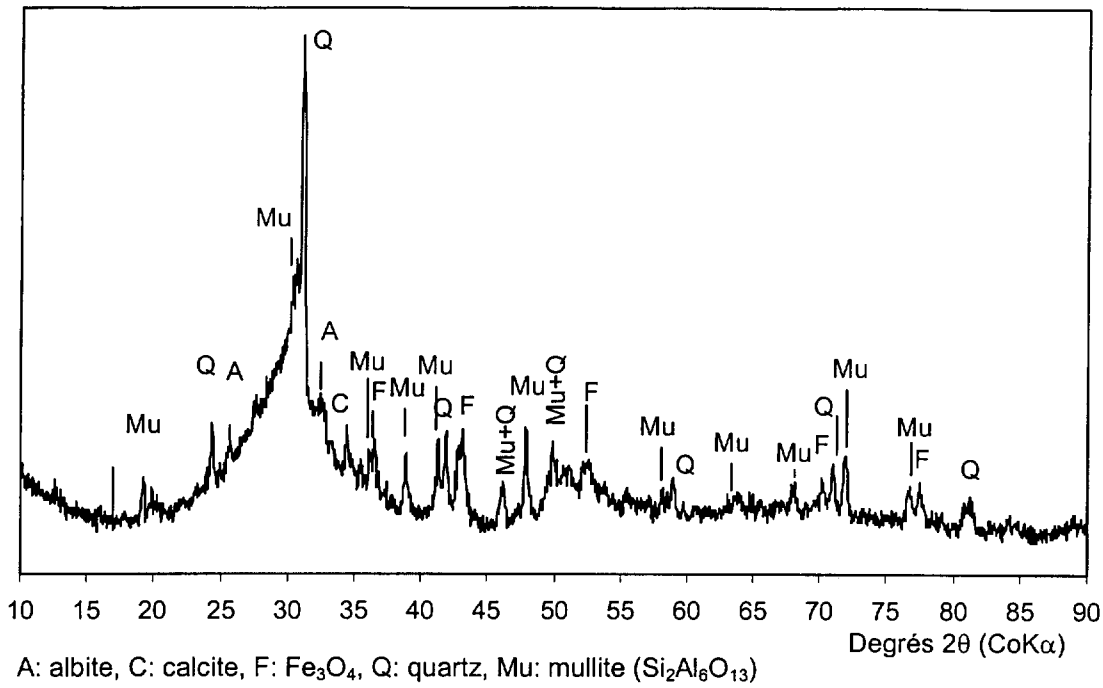
	500-2000 µm	200-500 µm	50-200 µm	20-50 µm	2-20 µm	< 2µm	< 0.2 µm
Quartz	+++	+++	+++	+++	+++	+++	
Calcite	+++	+	+		+	+++	
Albite	+		+		+	+	
Microcline	+			+	+	+	
Hématite	+				+		
$CaFeO_2$						+	
Willémite	++						
Sphalérite	+					++	
Illite						++	++
Smectite						+	++
Kaolinite						++	++
Chlorite						+	+

+++ : pics intenses, ++ : pics d'intensité moyenne, + : pics de faible intensité

Dans les différentes classes de grains de la fraction 500-2000 µm, la DRX n'a pas permis d'identifier de minéral zincifère (Tableau III-8), traduisant par-là, la difficulté d'échantillonage et de représentativité dans les systèmes hétérogènes. Les diffractogrammes des scories noires bulleuses et non bulleuses présentent un pic très élargi autour de 30° (2θ (Co Kα)), caractéristique de la diffusion liée au matériel amorphe (Figure III-20). Le quartz a été identifié comme le minéral majoritaire dans les scories noires bulleuses et non bulleuses, et les grains rouges. Dans les grains vitreux colorés, et les grains blancs, c'est la calcite qui est dominante. Conformément à nos prédictions, la calcite est le composé largement majoritaire identifié dans les grains blancs, et est associée à une autre forme de carbonate de calcium, l'aragonite. De l'hématite a été identifiée dans les grains rouges, ce qui vient conforter l'hypothèse que les oxyhydroxydes de fer sont présents dans ces grains.
La mullite ($Si_2Al_6O_{13}$) a été identifiée dans les scories noires bulleuses et grains vitreux colorés. Ce minéral de haute température, fréquemment identifié dans des résidus industriels alumino-silicatés (Hammade, 2000) et dans des sols pollués situés à proximité de fonderies (Thiry et van Oort, 1999a), est donc l'un des représentants anthropiques du sédiment.

Tableau III-8 : Composés identifiés par DRX dans les différentes classes de grains de la fraction 500-2000 µm du sédiment.

	Scories noires non bulleuses	Scories noires bulleuses	Grains vitreux colorés	Grains rouges	Grains blancs
Quartz	+++	+++	++	+++	++
Calcite	++	++	+++	++	+++
Aragonite					+
Albite	+	++	+		
Microcline				+	
Hématite				++	
$FePO_4$	+				
Mullite		++	+		



A: albite, C: calcite, F: Fe_3O_4, Q: quartz, Mu: mullite ($Si_2Al_6O_{13}$)

Figure III-20 : Diffractogramme X des scories noires bulleuses indiquant la présence de matériel amorphe.

III.2.3.4. Etude des fractions granulométriques par MEB-EDS

Les dosages chimiques des fractions granulométriques du sédiment ont montré que les métaux étaient concentrés dans la fraction 500-2000 µm et dans les fractions inférieures à 20 µm. Par conséquent, seules ces fractions ont été étudiées par MEB-EDS.

III.2.3.4.1. Analyse des grains grossiers (500-2000 µm) par MEB-EDS

Afin d'essayer de pallier la grande hétérogénéité de la fraction 500-2000 µm, les grains triés par catégories ont été analysés en vue de définir les associations géochimiques du zinc. Seules les catégories de grains les plus riches en métaux ont été étudiées, c'est-à-dire, les scories noires bulleuses, les scories noires non bulleuses, les grains vitreux colorés et les grains rouges.

- Les scories noires bulleuses

Les scories noires bulleuses présentent une surface à nombreuses cavités plus ou moins profondes, qui expliquent l'aspect bulleux des particules (Figure III-21). L'observation de ces scories en électrons secondaires et rétrodiffusés permet de mettre en évidence l'hétérogénéité au sein même de ces grains. Des dépôts de taille variable (quelques microns à plusieurs dizaines de microns),

brillants en électrons rétrodiffusés, apparaissent dans certaines dépressions ou simplement sur la matrice. Ces zones brillantes en électrons rétrodiffusés reflètent la présence d'éléments de numéro atomique élevé comme les métaux. La Figure III-22 illustre également cette hétérogénéité : sur une seule particule, on peut distinguer un cœur qui semble assez compact et qui montre des structures fluidales de fusion et un enrobage relativement poreux, sur lequel on observe des amas très brillants de taille variable. En l'occurrence, ces amas sont composés essentiellement de Zn et S.

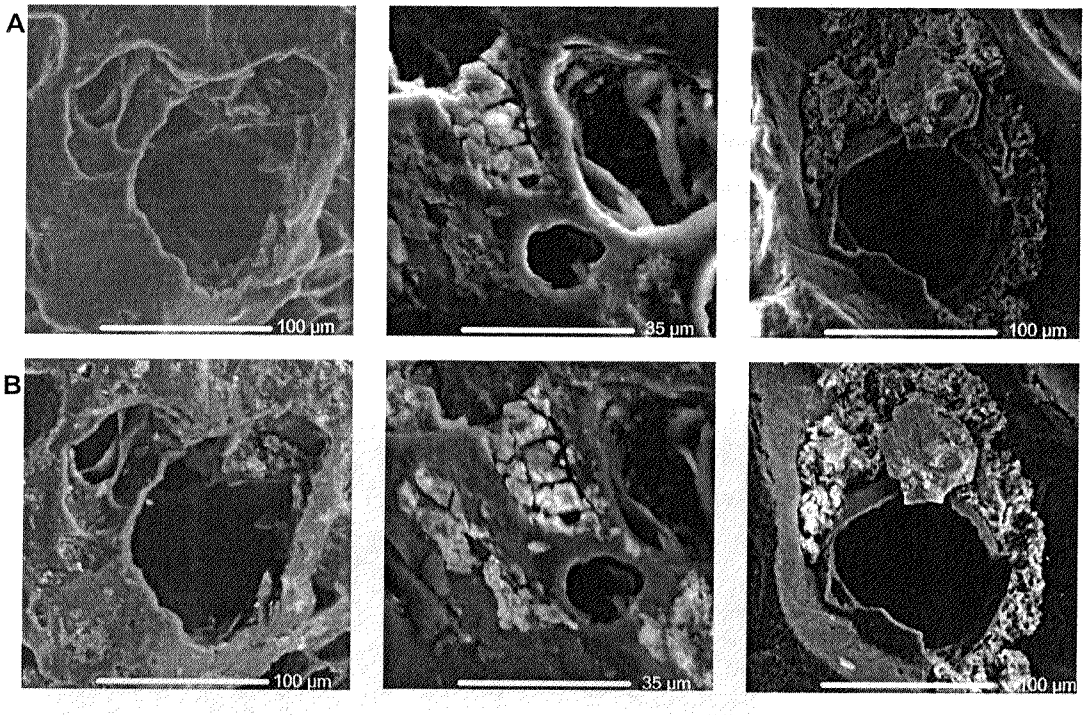


Figure III-21 : Images de scories noires bulleuses (grains isolés sur support carbone) obtenues par MEB en électrons secondaires (A) et en électrons rétrodiffusés (B).

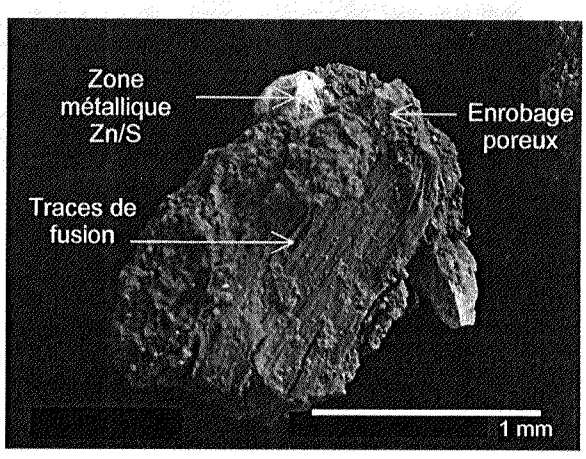


Figure III-22 : Image d'une scorie noire bulleuse (grain isolé sur support carbone) obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés.

Les cartes de répartition élémentaire sur les scories noires bulleuses, dont les sphériques (Figures III-23 et III-24), montrent une association Zn-S sur des zones bien individualisées de quelques microns. Les analyses ponctuelles effectuées sur ces zones indiquent une composition d'environ 20-40% de Zn, 20-40% de S avec parfois des traces de Cd, Ca, Fe, en concentration par élément inférieure à 5%. Certaines zones, mal définies sur les cartes de répartition sont à la fois enrichies en Zn, S, et Fe. Les analyses ponctuelles réalisées sur ces zones montrent la présence de Fe dans des proportions variables et dans des proportions comparables à Zn et S, mais il est difficile d'établir un lien direct avec Zn, étant donné la présence d'autres éléments en quantité relativement importante (Ca, P, Si ...). On détecte de façon ponctuelle de très fortes teneurs en zinc (jusqu'à 40% en pourcentage atomique) alors que les proportions en fer et soufre sont relativement faibles. Cela laisse supposer que l'on est en présence d'une forme carbonatée ou oxydée du zinc : sachant que l'oxygène et le carbone sont difficilement appréciables, l'analyse semi-quantitative ne permet pas de conclure. Le calcium (probablement $CaCO_3$) est représenté de façon importante dans de petites particules (quelques µm) bien individualisées. La matrice des scories est alumino-silicatée.

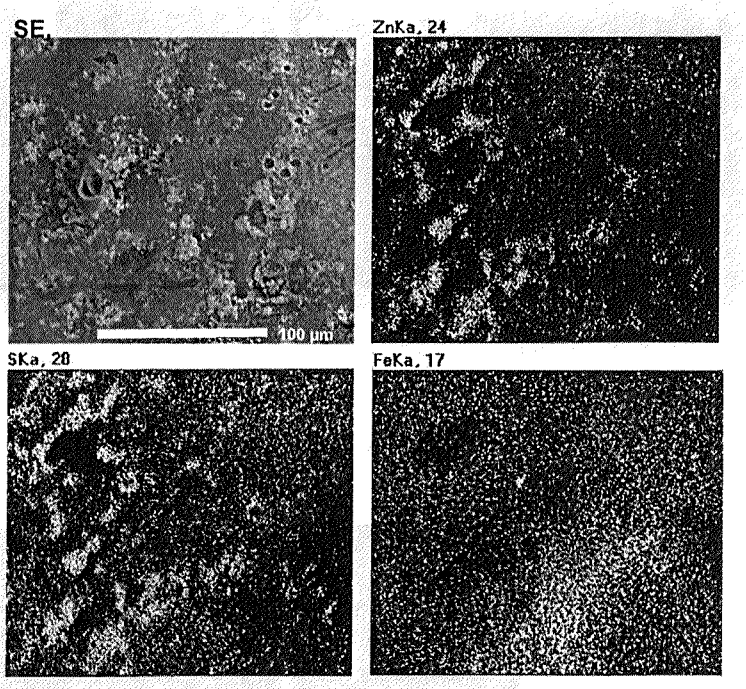


Figure III-23 : Cartes de répartition des éléments (Zn, S, Fe) d'une scorie sphérique (grain isolé sur support carbone) obtenues par MEB (SE : électrons rétrodiffusés).

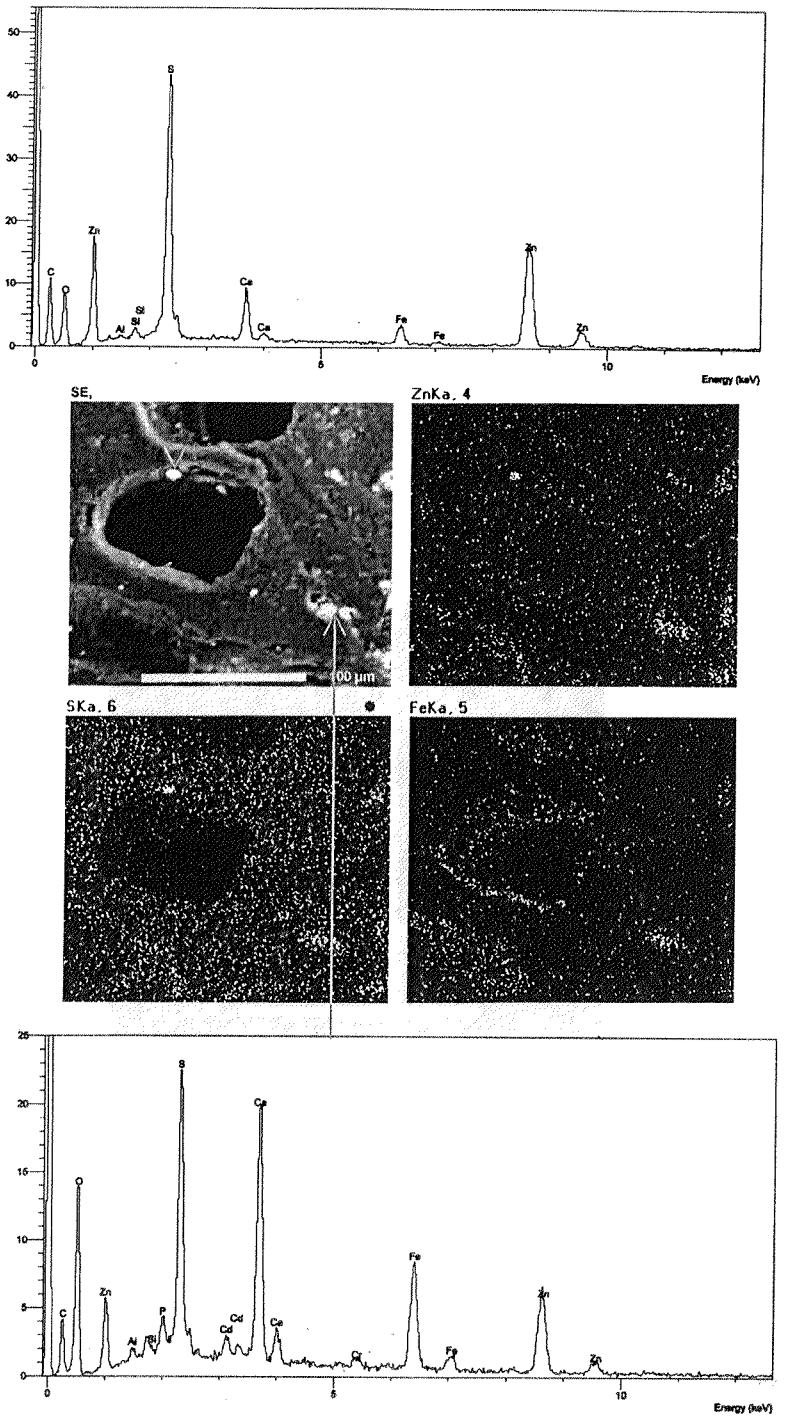


Figure III-24 : Cartes de répartition des éléments (Zn, S, Fe) d'une scorie noire bulleuse (grain isolé sur support carbone) et spectres de fluorescence X obtenus par MEB-EDS (SE : électrons rétrodiffusés).

- Les scories noires non bulleuses

Les scories non bulleuses ont une surface lisse, homogène, présentant parfois des structures fluidales qui résultent de la fusion du matériel (Figure III-25). La composition de la matrice est variable, dans certains cas constituée de carbone, d'oxygène et de soufre, et dans d'autres cas, elle est alumino silicatée.

Sur cette matrice, on observe des dépôts, brillants en électrons rétrodiffusés, de taille variable (de 1 à 100 µm) à excroissances qui pourraient constituer des précipités de surface. Les analyses ponctuelles de ces dépôts indiquent que Zn et S sont majoritairement présents et dans des proportions similaires. Des traces de cadmium sont également détectées à ces endroits. Fe, Si et Ca sont parfois présents sur ces dépôts mais leur faible teneur en regard de Zn ne permet pas d'envisager une association géochimique avec le métal.

La grande majorité des analyses ponctuelles permet d'envisager une relation Zn-S, mais quelques unes laissent supposer qu'il existe d'autres relations difficiles à déterminer (Zn-O?, Zn-Fe?...). Sur des amas plus isolés, du plomb est parfois détecté. Le calcium est parfois présent à de fortes concentrations dans de très petites particules de quelques microns et apparemment bien individualisées, mais le zinc n'est pas détecté dans ces zones. Ces dernières particules sont probablement composées de carbonates de calcium .

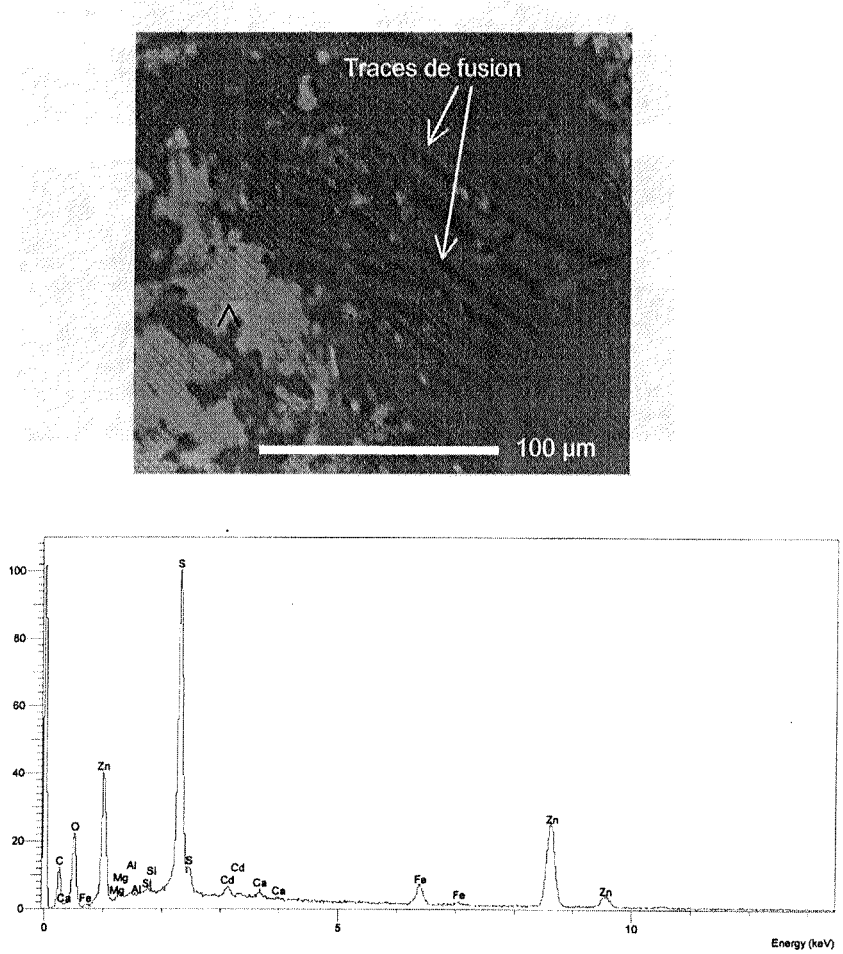


Figure III-25 : Image de la surface d'une scorie noire non bulleuse (grain isolé sur support carbone) obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés et spectre de fluorescence X du dépôt.

- Les grains vitreux colorés

Les grains vitreux colorés présentent une surface relativement lisse. Sur cette matrice, on observe des amas 'dentelés', brillants en électrons rétrodiffusés, dont la composition et la taille sont variables (Figures III-26 et III-27). La plupart de ces amas contient majoritairement Zn et S dans des

proportions similaires, les autres éléments Si, Al, K, Fe étant minoritaires. D'autres dépôts sont composés quasi exclusivement de Zn, laissant présager l'occurrence d'une forme zincifère oxydée ou carbonatée. Enfin, des agrégats constitués de petites particules de l'ordre du micron sont relativement concentrés en Fe (de l'ordre de 30%) et contiennent jusqu'à 10% de Zn alors que la teneur en S est faible (< 3%). Ces particules laissent supposer la présence d'oxyhydroxydes de fer. Toutefois, l'analyse indique souvent la présence de Si, Al et K, probablement inhérents à la matrice puisque celle-ci a une composition alumono-silicatée et que les particules sondées sont très petites.

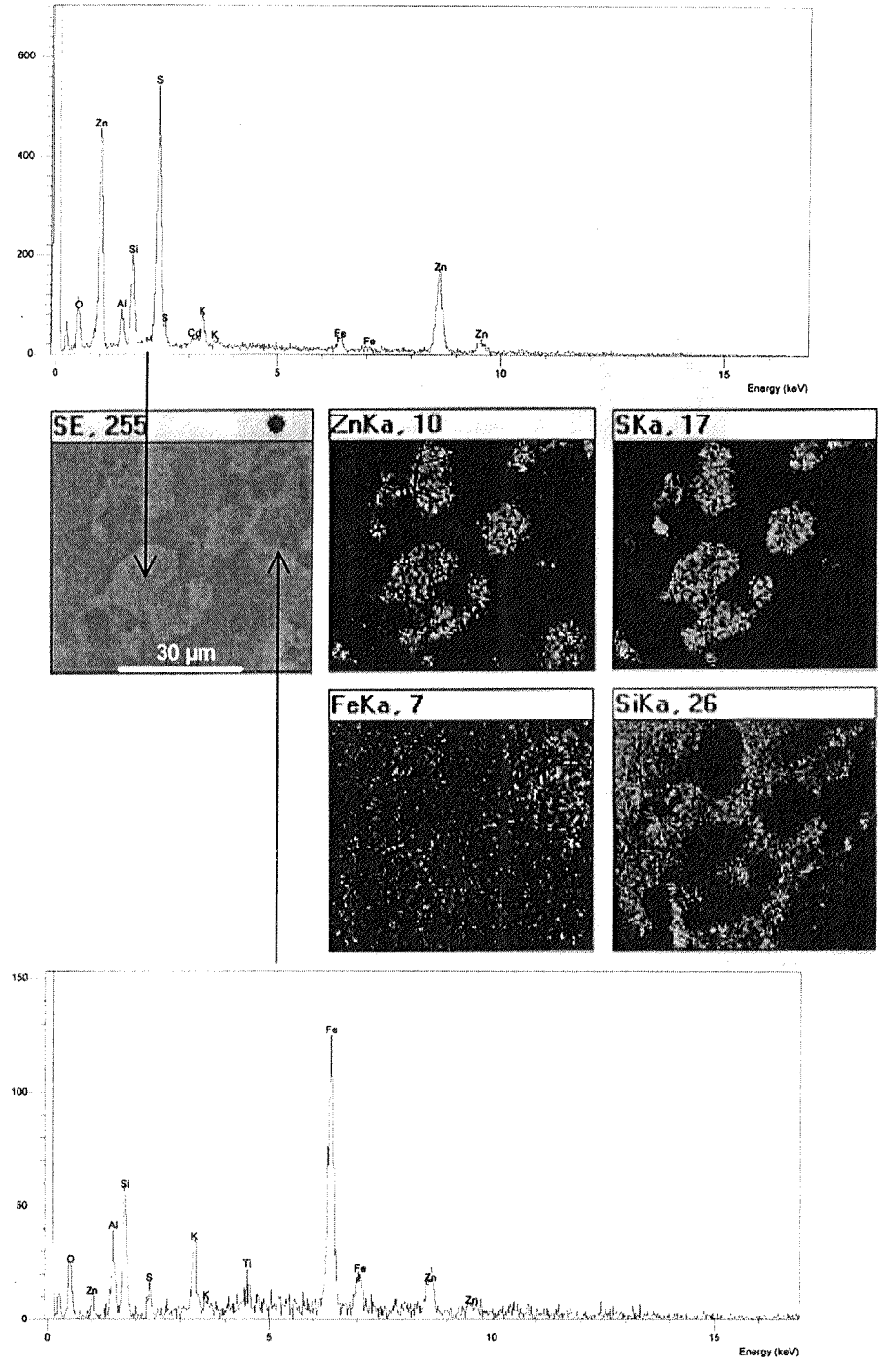


Figure III-26: Cartes de répartition des éléments (Zn, S, Fe, Si) et spectres de fluorescence X d'un grain vitreux coloré (grain isolé sur support carbone) obtenus par MEB-EDS (SE : électrons rétrodiffusés).

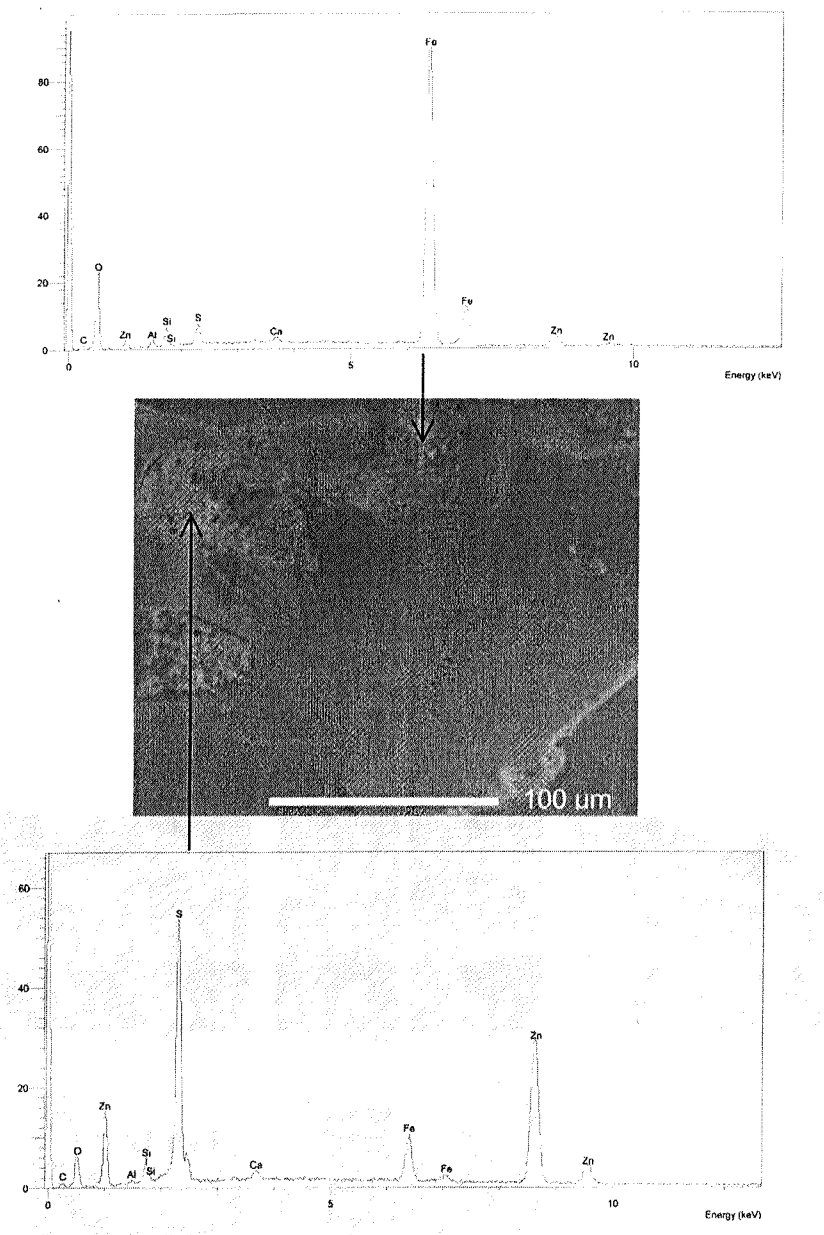


Figure III-27: Image de la surface d'un grain vitreux coloré obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés et spectres de fluorescence X.

- Les grains rouges

Une catégorie de grains rouges présente un aspect grumeleux. Ils sont riches en Si, Al et K (Figure III-28). De petites particules brillantes en électrons rétrodiffusés apparaissent de façon éparse sur ces grains. Ces particules sont enrichies en Fe et Zn mais la teneur en S est faible. Du fait de la taille restreinte de ces particules, les éléments de la matrice (Si, Al, K) sont détectés en même temps que Fe et Zn.

Une autre catégorie de grains rouges, d'aspect poreux et à inclusion de grains, est également constituée d'une matrice alumino-silicatée riche en potassium. Sur certaines zones, Zn est détecté à de très fortes concentrations avec Cu, et sur d'autres, Zn est détecté avec Fe. L'analyse de grains

inclus dans la matrice et observés à la loupe binoculaire indique la présence de quartz. Ces grains rouges sont probablement des fragments de briques.

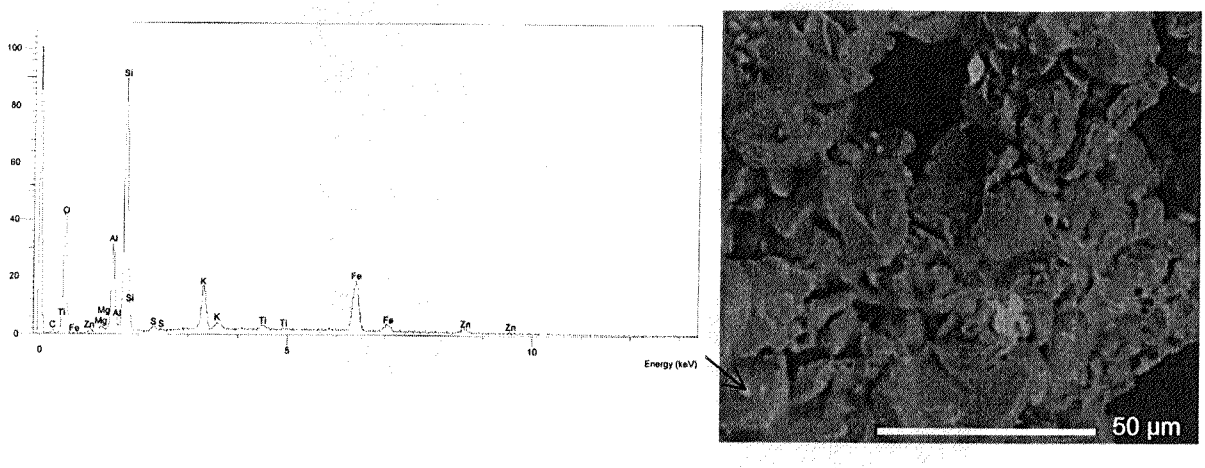


Figure III-28 : Image de la surface d'un grain rouge (grain isolé sur support carbone) obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés et spectre de fluorescence X.

III.2.3.4.2. Analyse des fractions fines (< 2 µm et 2-20 µm) par MEB-EDS

Rappelons que plus de 75% du zinc et 80% du plomb et cadmium sont concentrés dans les fractions les fractions 2-20 µm et < 2 µm, et que l'analyse en DRX a permis d'identifier la sphalérite (ZnS) dans la fraction < 2 µm. L'étude par MEB-EDS de ces deux fractions a donc été entreprise en vue d'essayer d'identifier d'éventuelles autres phases porteuses non détectées par DRX.

- La fraction < 2 µm

L'observation de la fraction < 2 µm montre que les particules constituant cette fraction sont hétérogènes de par leur forme et leur composition chimique (Figure III-29). Les particules < 2 µm se sont agglomérées lors du séchage et sur ces agglomérats (~ 100 µm), mais on distingue les particules de quelques microns. Certaines de ces particules apparaissent rondes et sont particulièrement brillantes en électrons rétrodiffusés, alors que d'autres sont filiformes et moins brillantes. Des amas diffus, d'aspect floconneux, probablement des amas argileux, sont également observés.

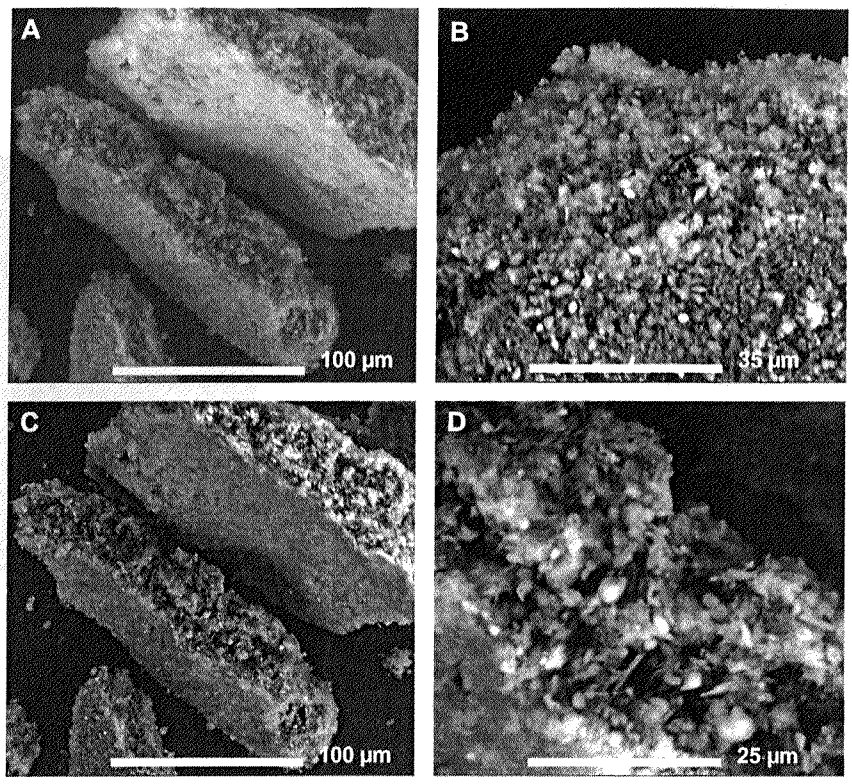


Figure III-29 : Images de la fraction < 2 µm (déposée sur support carbone) obtenues par MEB en électrons secondaires (A) et en électrons rétrodiffusés (B, C, D).

Le spectre global en analyse par fluorescence X indique la présence par ordre d'abondance décroissant de Si, Al, Fe, K, S, Ca, Zn, P et Mg. Les cartes de répartition élémentaire (Figure III-30) confirment la distribution relativement hétérogène des éléments.

Tout d'abord, on remarque certaines concentrations locales en Si et Ca, dont les proportions ont suggéré la présence respective de grains de quartz et de calcite. On observe également une association entre S et Fe, très localisée à l'extrémité de l'amas. Zn est réparti sur la totalité de l'amas argileux, avec des concentrations plus fortes qui semblent associées à de plus fortes teneurs en Fe. Par exemple, sur la Figure III-30, le spectre enregistré sur la totalité de l'amas argileux indique une composition chimique (en % atomique) de : O : 71%, Mg : 0.7%, Al : 6.2%, Si : 14.5%, P : 1.1%, S : 0.7%, K : 0.6%, Ca : 1.3%, Ti : 0.1%, Fe : 3%, Cu : 0.2%, Zn : 0.6% alors que le spectre enregistré dans la zone enrichie en Zn et Fe indique la composition chimique suivante : O : 52%, Mg : 0.4%, Al : 4.7%, Si : 12.5%, P : 0.7%, S : 1.8%, K : 2%, Ca : 4.6%, Ti : 0.4%, Fe : 16%, Cu : 1.6%, Zn : 3.3%. La teneur en Zn varie avec la teneur en Fe mais aussi avec la teneur en Ca. Néanmoins, les cartes de répartition favorisent une association de Zn avec Fe plutôt qu'avec Ca. On remarque également une association, relativement fréquente, entre Zn et S sur des zones de quelques microns très localisées (Figure III-31). Les analyses effectuées sur ces zones riches en Zn et S suggèrent la phase ZnS ou $ZnSO_4$. Cette association est en accord avec les résultats de DRX puisque la sphalérite (ZnS) a été détectée dans la fraction < 2 µm.

Les diverses analyses ponctuelles effectuées sur la matrice des amas argileux indiquent que le rapport Si/Al est quasi constant (environ 2.5), contrairement au rapport Al/Fe. Le rapport Fe/Zn varie entre 3 et 5. Il n'est pas possible de savoir par cette technique si le fer se situe dans le réseau

cristallin des argiles ou s'il y a un mélange très intime d'oxyhydroxydes de fer et d'argiles. Dans ce contexte, il est difficile de savoir si le zinc est associé aux oxyhydroxydes de fer, aux argiles ou aux deux à la fois. Cela sera déterminée ultérieurement par spectroscopie EXAFS (paragraphe III.5).

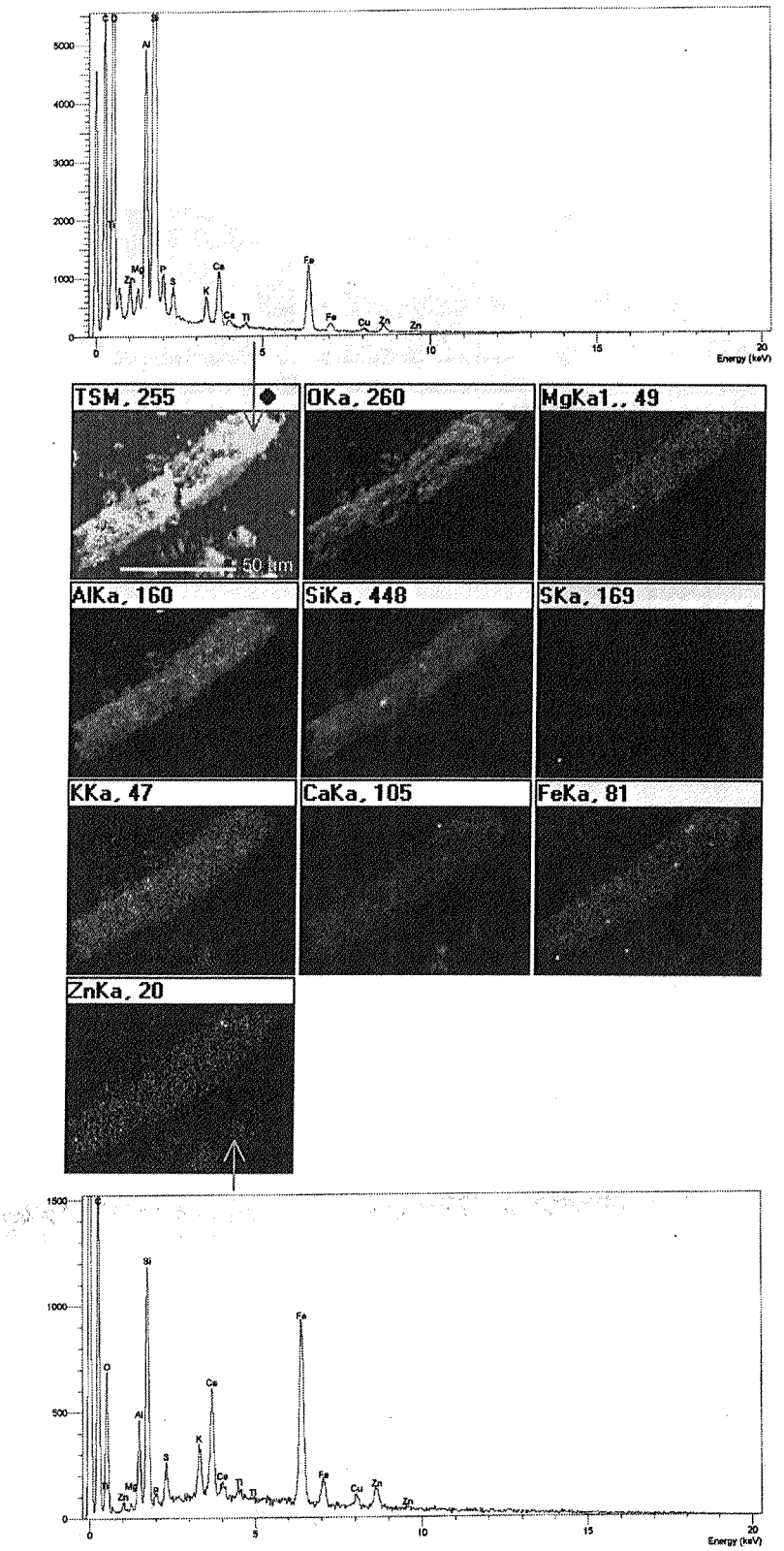


Figure III-30 : Cartes de répartition des éléments et spectres de fluorescence X de la fraction < 2 µm (déposée sur support carbone) obtenues par MEB-EDS.

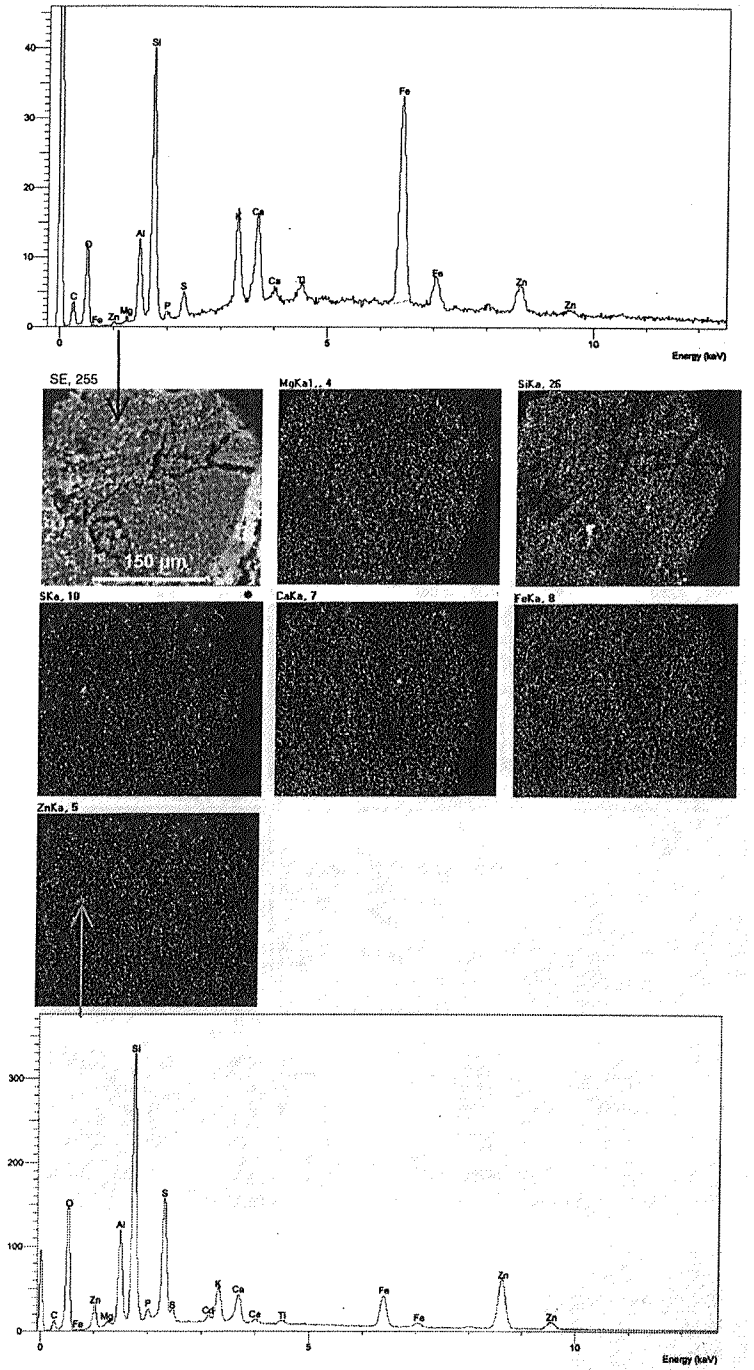


Figure III-31 : Cartes de répartition des éléments et spectres de fluorescence X de la fraction < 2 µm (déposée sur support carbone) obtenues par MEB-EDS.

- La fraction 2-20 µm

La fraction 2-20 µm se compose d'un mélange de grains bien individualisés de formes variables, dont certains rappellent les grains grossiers de la fraction 500-2000 µm, et d'agrégats diffus floconneux, peu brillants en électrons rétrodiffusés et d'aspect similaire à ceux observés dans la fraction < 2 µm (Figure III-32). La composition chimique de ces agrégats est identique à celle identifiée dans les amas de la fraction < 2 µm. Il s'agit vraisemblablement d'amas argileux. La Figure III-32 fait

également apparaître des structures sphériques lisses ou framboïdales dont la taille est inférieure à 12 µm, et qui sont nombreuses dans l'échantillon. L'analyse chimique de ces structures indique la prépondérance de S et Fe, avec dans certains cas, mais pas systématiquement, la présence de Zn. Ces structures rappellent les caractéristiques de la pyrite framboïdale, identifiée dans des sédiments en place par Wilkin et Barnes (1997) et Butler et Rickard (2000). L'analyse chimique effectuée sur d'autres grains indique que Fe est l'élément majoritaire avec O. Par exemple, la Figure III-33 A présente un spectre de fluorescence X qui fournit la composition suivante (en % atomique) : O : 62%, Al : 0.8%, Si : 3%, P : 1.2%, S : 0.5%, K : 0.1%, Ca : 1%, Fe : 30%, Zn : 1.3%, où Zn est probablement associé aux oxyhydroxydes de fer. Enfin, on distingue de petites particules composées essentiellement de Zn et S (Figure III-33 B).

Par la suite, nous avons choisi de focaliser notre étude sur la fraction 500-2000 µm et sur la fraction < 2 µm.

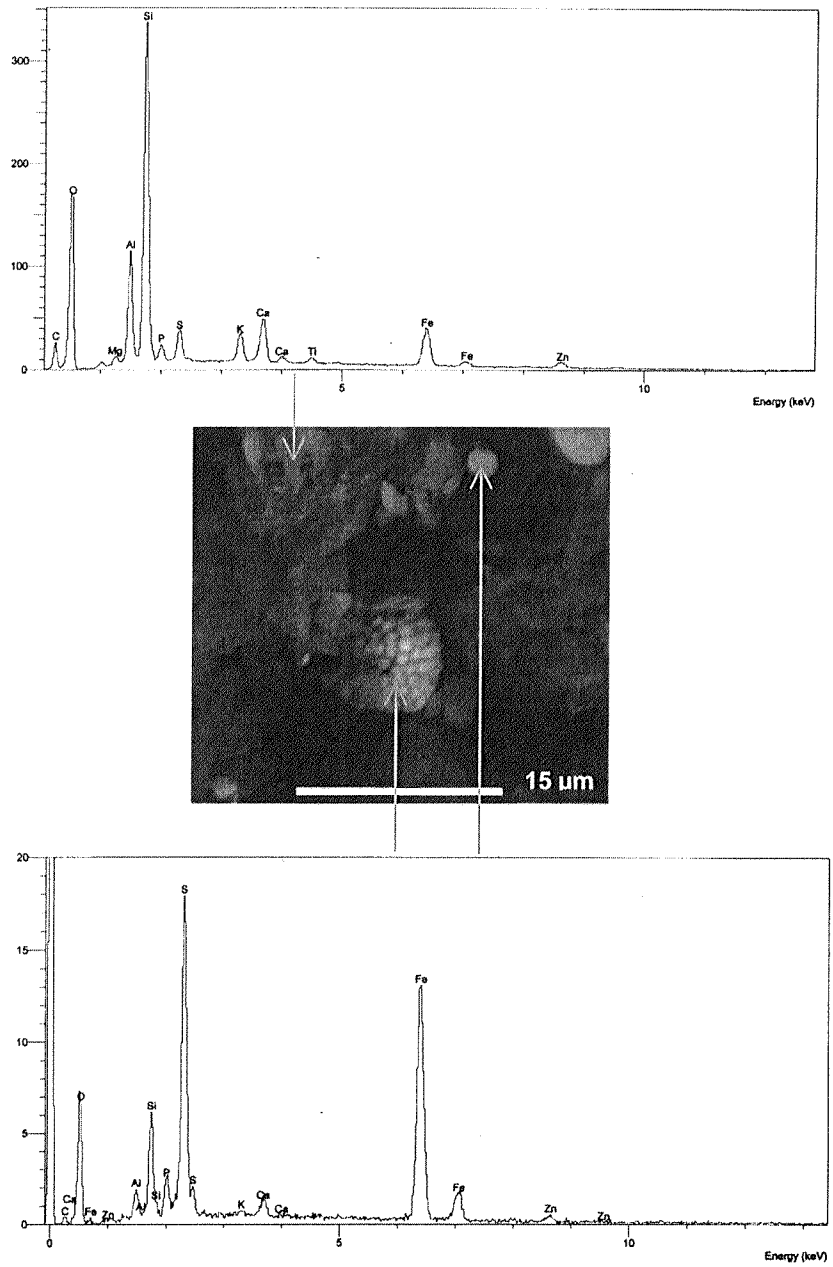


Figure III-32 : Image de la fraction 2-20 µm (déposée sur support carbone) obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés et spectres de fluorescence X.

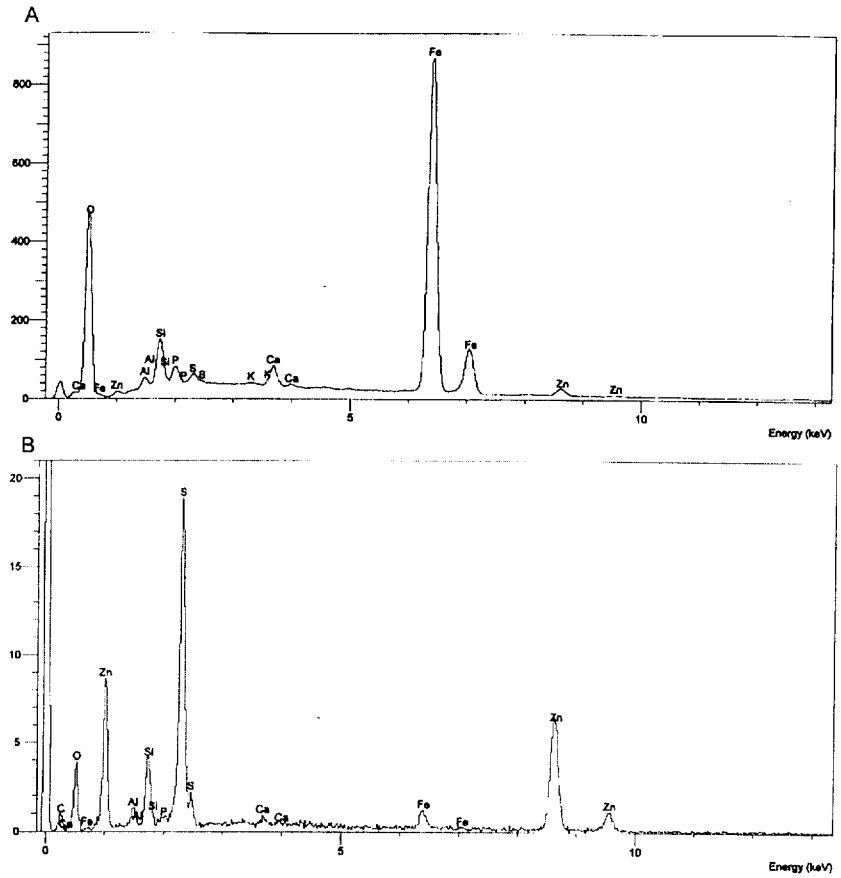


Figure III-33 : Spectres de fluorescence X obtenus sur des particules de la fraction 2-20 µm (déposée sur support carbone) par sonde EDS.

Le Tableau III-9 synthétise les résultats obtenus par MEB-EDS sur les différentes fractions granulométriques et grains grossiers du sédiments.

Tableau III-9 : Synthèse des résultats obtenus par MEB-EDS sur les fractions granulométriques et les grains grossiers du sédiment.

	Aspect	Associations géochimiques	Abondance des associations
Scories noires bulleuses	Poreux, stuctures fluidales de fusion	Zn/S	+++
		Zn/S/Fe	+
		Zn/O ?, Zn/C ?	+
Scories noires non bulleuses	Lisse, compact, traces fusion	Zn/S	+++
		Zn/O ?, Zn/C ?	+
Grains vitreux colorés	Lisse, traces fusion	Zn/S	+++
		Zn/O ?, Zn/C ?	+
		Zn/Fe	+
Grains rouges	Aspect grumeleux	Zn/Fe	++
	Aspect poreux à inclusion de quartz	Zn/O ?, Zn/C ?	+
2-20 µm	Grains individuels dont sphères et amas argileux	Zn/S	++
		Zn/Fe	+
		Zn/Fe/S (sphères)	++
		Zn/O ?, Zn/C ?	+
		Zn/Si ?	+
< 2 µm	Amas argileux et particules	Zn/S (particules)	+++
		Zn/Fe ou Zn/Si ?	++

En résumé de l'étude par MEB-EDS des grains grossiers, il ressort que les associations géochimiques du métal sont multiples au sein même des grains. L'association majoritaire de Zn est réalisée avec S sur les scories noires et les grains vitreux mais il est impossible, à partir de ces résultats, de trancher entre la présence de sulfure ou de sulfate de zinc. Toutefois, la sphalérite (ZnS) ayant été clairement identifiée par DRX dans la fraction < 2 µm et dans la fraction lourde du sédiment (composée en partie de scories), il est légitime de penser que c'est cette forme que l'on rencontre sur les scories au travers de l'association Zn/S.

Une association de Zn avec Fe a également été détectée à plusieurs reprises lors des analyses ponctuelles. Cependant, cette association n'a pu clairement être mise en évidence par les cartes de répartition élémentaire, probablement à cause des concentrations trop basses de Zn en ces endroits. Des zones très riches en Zn ont été détectées mais les autres éléments détectés ne sont pas en proportion suffisante pour se combiner avec le zinc : il est possible que l'on soit en présence d'oxyde de zinc ou de carbonate de zinc mais il est difficile de détecter les éléments légers C et O avec la configuration de la sonde EDS utilisée. Toutefois, on peut supposer qu'il s'agit, au moins en partie, de zincite (ZnO) puisque ce minéral a été identifié par DRX dans la fraction lourde. Il faut souligner que dans aucun des grains une association de Zn avec Si n'a été clairement mise en

évidence alors que de la willémite (Zn_2SiO_4) a été identifiée par DRX. Cependant, étant donné l'ubiquité de Si dans les grains (matrice, inclusions de quartz etc...), une telle association est difficile à identifier.

L'étude des fractions fines a permis d'identifier des associations géochimiques pour la plupart similaires à celles déterminées sur les grains grossiers. En effet, une association entre Zn et S a été identifiée sur de petites particules à la fois dans la fraction 2-20 µm et dans la fraction < 2 µm. Il s'agit très certainement de sphalérite détectée par DRX dans la fraction < 2 µm. Une association Zn/Fe/S a également été identifiée sur les grains sphériques de la fraction 2-20 µm, et les analyses suggèreraient qu'il s'agisse de pyrite, identifiée par ailleurs dans la fraction lourde du sédiment par DRX. Ces particules sphèriques sont probablement, en majeure partie, de la pyrite framboïdale. De même que dans les grains grossiers, on observe des zones où la teneur en Zn est prédominante et on peut légitimement penser qu'il s'agit de zincite puisqu'elle a été identifiée en DRX . L'association Zn/Fe a été également mise en évidence notamment dans la fraction 2-20 µm suggérant une association de Zn avec les oxyhydroxydes de Fe mais il n'est pas possible, à ce stade là de l'étude, de préciser la nature de la phase porteuse.

Enfin, dans les amas argileux des deux fractions fines, une association Zn/Si/Fe a été observée mais il n'est pas possible de préciser si Zn est associé aux argiles, aux oxyhydroxydes de Fe, ou aux deux à la fois.

III.3. Localisation 3D du zinc dans les grains grossiers par µ-PIXE et µ-RBS

Les résultats obtenus par MEB-EDS sur les scories noires bulleuses et non bulleuses ont montré que la distribution en surface du zinc est hétérogène et que l'association Zn-S est fréquemment rencontrée. Cependant, les analyses par MEB-EDS ne nous permettent pas de différencier les formes oxydées des formes réduites et donc de déterminer si le zinc est présent sous forme de sulfures ou de sulfates. Dans ce but, nous avons étudié les grains grossiers par µ-RBS à l'énergie de résonance de l'oxygène (3.05 MeV). Cette étude par µ-RBS offre également l'avantage de pouvoir déterminer la répartition du zinc en profondeur. Le µ-PIXE permet de déterminer les associations chimiques du zinc en surface des grains. La combinaison des deux techniques permet donc d'obtenir une information sur la répartition spatiale du zinc.

Les scories noires bulleuses et non bulleuses

Les cartes de répartition élémentaire obtenues par µ-PIXE sur les scories noires bulleuses montrent que la distribution de Zn, S et Fe est hétérogène (Figure III-34). De fortes concentrations en Zn et S sont observées sur des zones de quelques microns (point A, Figure III-34) alors que des concentrations plus modérées en Zn, associé au Fe, sont observées plutôt à la périphérie et de façon

assez diffuse (point B, Figure III-34). On observe également une zone sommitale (point C, Figure III-34) où Zn est majoritaire, suggérant la présence d'oxydes.

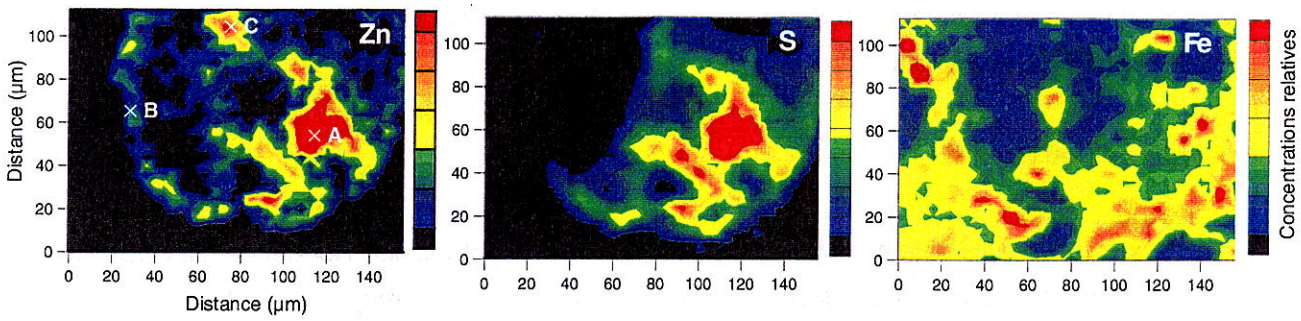


Figure III-34: Cartes de répartition élémentaire (Zn, S, Fe) d 'une scorie noire bulleuse obtenues par µ-PIXE. Concentrations mesurées en A: [Zn]=105000 ppm, [S]=86000 ppm, [Fe]=47000 ppm, et B: [Zn]=11500 ppm, [S]= non détecté [Fe]=29300 ppm, et C: [Zn]=44000 ppm, [S]=5600 ppm, [Fe]=21400 ppm.

Le spectre obtenu par µ-RBS au niveau des zones riches en Zn et S (analyse µ-PIXE Figure III-35 A) montre deux pics intenses de Zn et S, qui traduisent une répartition hétérogène de ces deux éléments avec la profondeur des grains (Figure III-35 B). Le pic d'oxygène peu intense comparé aux pics de Zn et S, indique que l'oxygène est minoritaire là où Zn et S sont prépondérants. La simulation du spectre µ-RBS a montré que le spectre expérimental est correctement reproduit par une succession de trois couches chimiquement différentes. La composition de la couche de surface a été simulée par S 38%, Zn 29%, O 10%, Fe 7%, Ti 6%, Ca 5%, C 4%, Cd < 1%, Pb <1% en % atomique. La faible teneur en oxygène par rapport au soufre et zinc confère à la phase un caractère réduit (sulfure de zinc). La couche intermédiaire, essentiellement composée de Si, O, et C ne contient plus que 10% de Zn et 15% de S. Dans la couche profonde, constituée de Si, O et C, la proportion en Zn et S est inférieure à 5%. Les teneurs en Zn et S décroient donc de la surface vers la profondeur des grains.

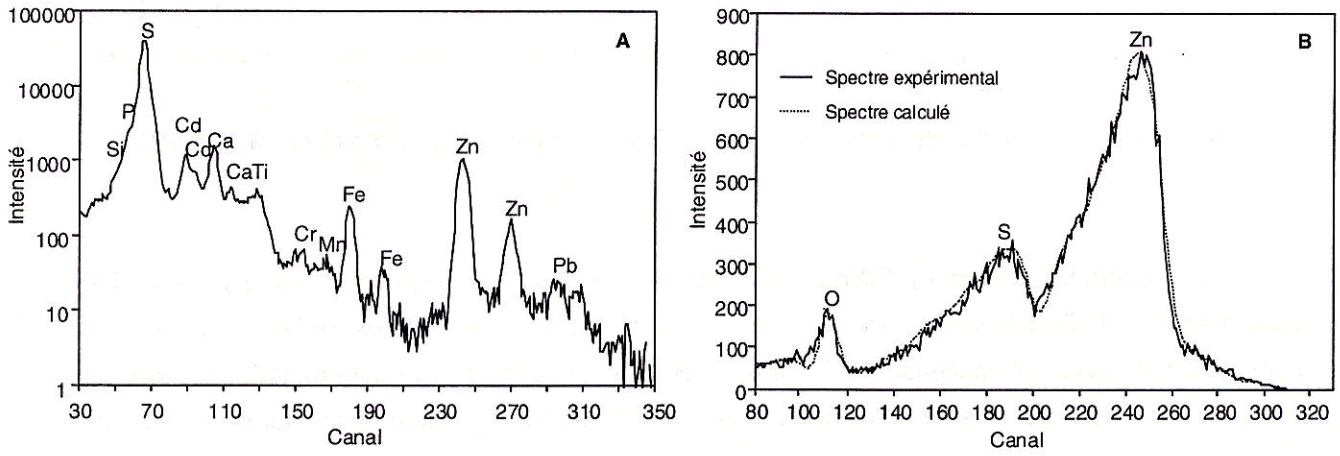


Figure III-35 : Spectres µ-PIXE (A) et µ-RBS (B) obtenus sur un grain des scories noires bulleuses ($^4He^+$, 3.05 MeV).

Les cartographies élémentaires obtenues par µ-PIXE sur les scories noires non bulleuses ont montré uniquement une association entre Zn et S, sur des zones très localisées de quelques microns (non présentés). Les spectres µ-RBS ont indiqué que Zn et S se trouvent sous forme réduite et sont localisés en surface des grains.

Les grains vitreux colorés

Les cartographies élémentaires obtenues par µ-PIXE ont indiqué l'existence d'associations Zn/S et Zn/Fe en surface des grains de façon analogue aux scories noires bulleuses (non présentées).

Sur le spectre µ-RBS enregistré sur une zone riche en Zn et S (spectre µ-PIXE Figure III-36 A), on observe la présence de pics Zn et S qui indiquent une répartition hétérogène de ces éléments avec la profondeur du grain (Figure III-36 B). Le plateau Si, Al observé sur le spectre indique au contraire que ces éléments sont répartis de façon homogène (Figure III-36 B). Le spectre expérimental a été correctement reproduit en considérant une couche de surface constituée de 20% Zn, 25% S, 10% O en pourcentage atomique (les autres éléments Si, Al, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Pb sont présents à des teneurs variant entre 0.1 et 10%). Le fait que la proportion d'oxygène n'atteigne que 10% indique que Zn et S sont associés sous forme de sulfure. Le cœur du grain est majoritairement composé de Si, Al et O.

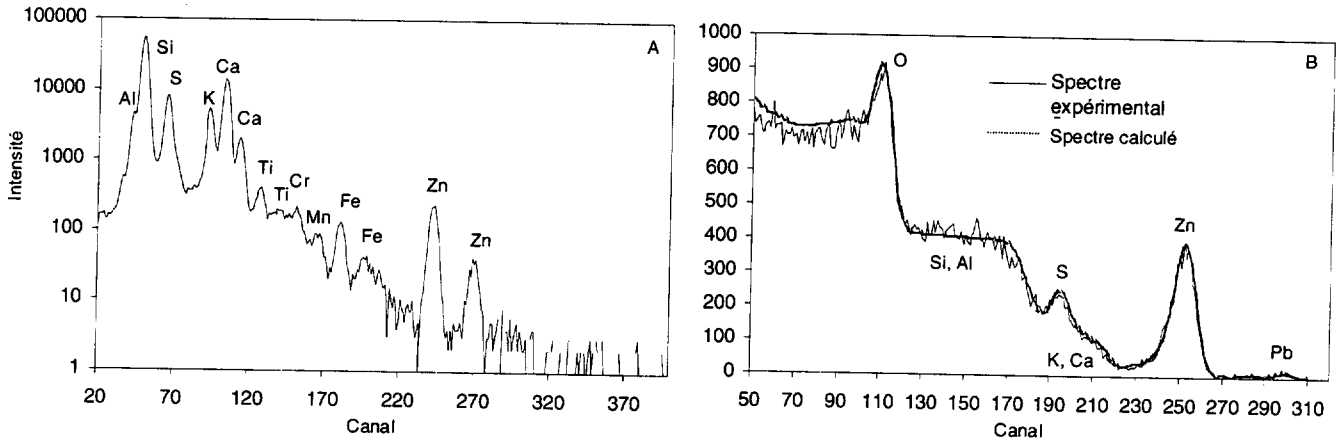


Figure III-36 : Spectres µ-RBS et µ-PIXE obtenus sur un grain vitreux coloré ($^4He^+$, 3.05 MeV)

En résumé, l'étude par µ-PIXE et µ-RBS a confirmé les association chimiques Zn/S et Zn/Fe observées par MEB-EDS sur les scories noires bulleuses et les grains vitreux, et l'association Zn/S sur les scories noires non bulleuses. L'étude par µ-RBS a surtout permis de déterminer que le zinc et le soufre sont associés sous forme de sulfures et non de sulfates, et sont localisés sur des zones de quelques microns en surface des grains.

III.4. Localisation et spéciation du zinc dans les grains grossiers et la fraction < 2 µm par µ-SXRF et µ-EXAFS

Les études par MEB-EDS, µ-PIXE et µ-RBS ont permis d'identifier des associations géochimiques du zinc avec le soufre et le fer. Nous avons cherché à identifier individuellement les formes structurales du zinc dans ces échantillons en couplant le µ-SXRF et le µ-EXAFS.

Les grains grossiers

Les cartographies de Zn, S et Fe obtenues par µ-SXRF sur les scories noires non bulleuses montrent une association Zn/S en bordure de grain (Figure III-37), confirmant ainsi la distribution de Zn et S en surface des grains mise en évidence par µ-RBS.

Le spectre µ-EXAFS enregistré sur ces zones riches en Zn et S (Figure III-37) a été correctement simulé par 108% ± 10% de sphalérite, indiquant que le zinc est uniquement sous cette forme dans ces zones. Il devrait être possible d'identifier de la même façon le zinc adsorbé sur les oxyhydroxydes de fer mais nous n'avons malheureusement pas pu réaliser cette investigation par manque de temps de faisceau.

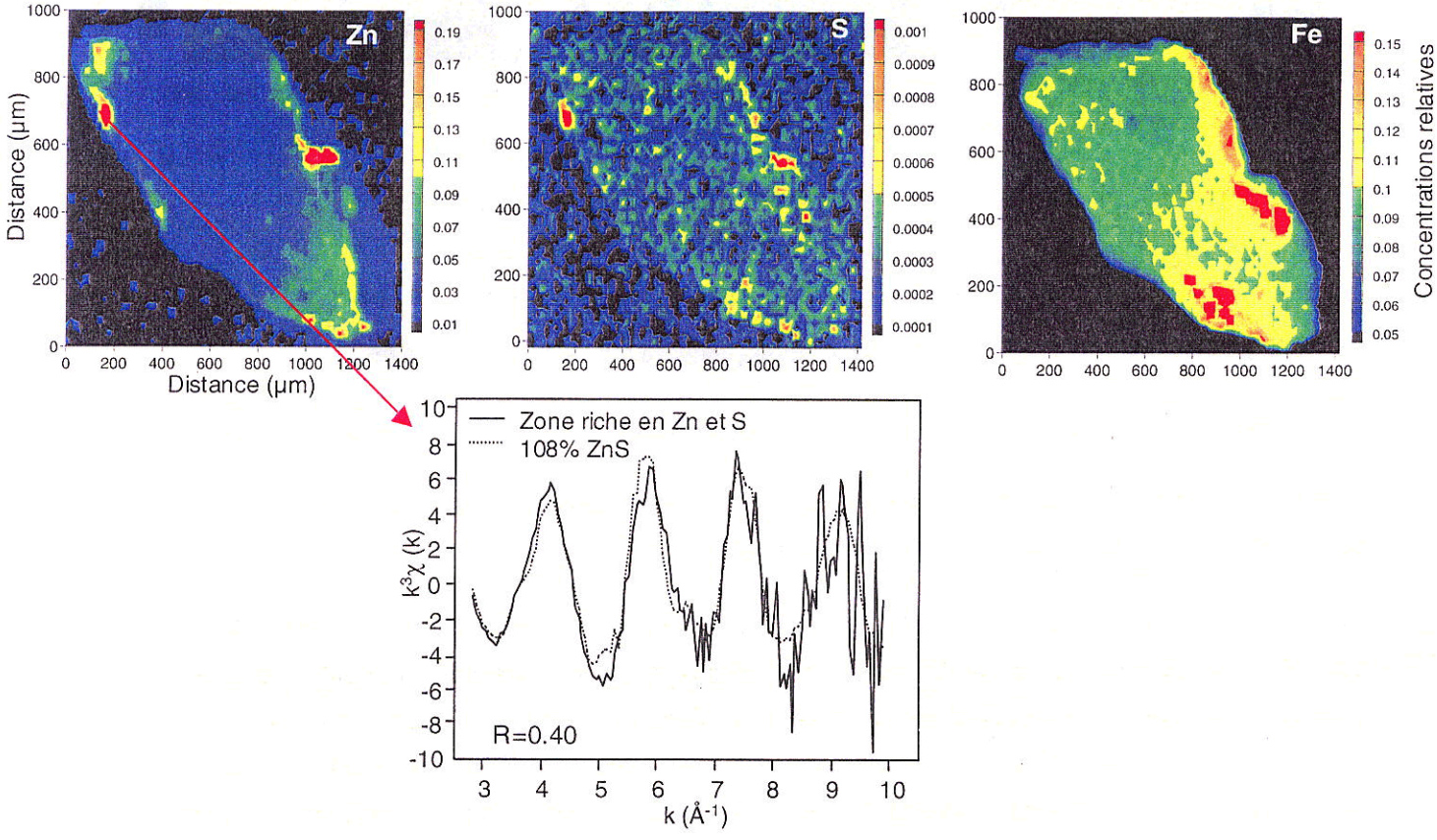


Figure III-37 : Cartes de répartition de Zn, S et Fe obtenues sur une scorie noire non bulleuse (incluse dans une lame mince) par micro-fluorescence X sur rayonnement synchrotron et spectre µ-EXAFS enregistré dans une zone riche en Zn et S.

La fraction <2 µm

Les cartographies élémentaires obtenues par µ-SXRF sur la fraction < 2 µm montrent que les concentrations les plus fortes en Zn sont associées à de fortes teneurs en S et Fe sur des grains de quelques microns (points A et B Figure III-38), et que les concentrations en Zn les plus modérées sont associées à Fe dans la matrice. L'existence de ces deux associations géochimiques du zinc est confirmée par les corrélations élémentaires établies à partir de chaque point d'analyse des cartes de répartition élémentaires (Figure III-38). La première association correspond aux points A et B sur les cartographies. Dans ces zones, Fe et S sont fortement corrélés et Zn et Fe, ainsi que Zn et S, le sont moins. Ces grains peuvent correspondre soit à une solution solide Zn-Fe-S soit à un mélange intime de pyrite et sphalérite, vu que ces deux espèces minérales ont été identifiées par DRX dans le sédiment. Le zinc est plus concentré au centre des grains, ce qui traduit une dissolution préférentielle.

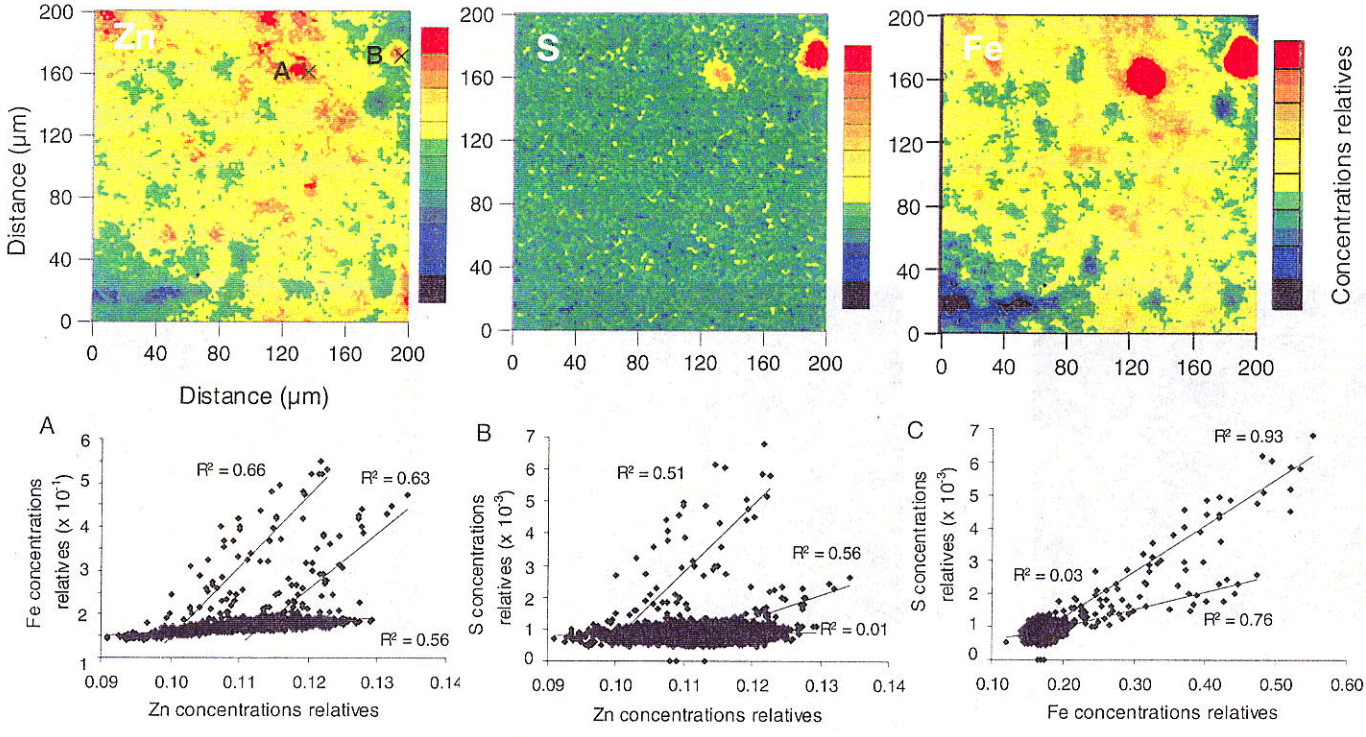


Figure III-38: Cartes de répartition élémentaire (Zn, S, Fe) de la fraction < 2 µm du sédiment obtenues par µ-SXRF et corrélations élémentaires correspondantes.

Le spectre enregistré en µ-EXAFS sur la matrice fine a été correctement simulé par 102% ± 10% de zinc adsorbé sur la ferrihydrite (ZnFh) (Figure III-39 A), pris comme modèle pour les oxyhydroxydes de fer mal cristallisés. Les spectres enregistrés dans des régions plus riches en soufre, tels que les points A et B des cartographies élémentaires de la Figure III-38, sont assez bien reproduits par 97% ± 10% de sphalérite (Figure III-39 B) mais la simulation est meilleure avec une combinaison linéaire de 87% ± 10% ZnS et 29% ± 10% ZnFh (Figure III-39 C). Les spectres sont assez bruités, ce qui explique que le résidu R soit élevé. Par conséquent, ce paramètre n'est pas un critère fiable pour justifier l'ajout d'une composante dans la simulation.

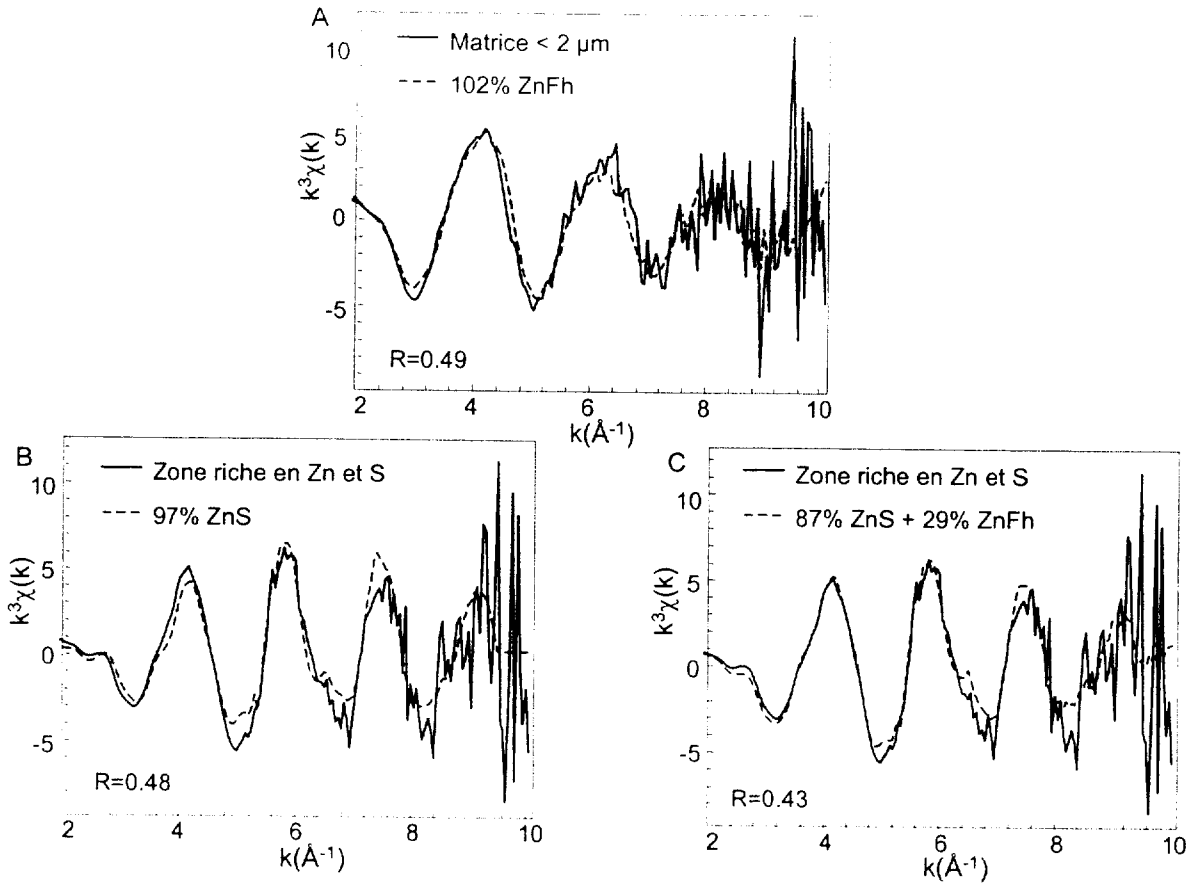


Figure III-39 : Comparaison avec des spectres de référence et simulations des spectres µ-EXAFS enregistrés dans la matrice (A) et dans des zones enrichies en (Zn, S) (B, C) de la fraction < 2 µm du sédiment.

En résumé, les cartographies µ-SXRF obtenues sur les scories noires non bulleuses à l'échelle des grains ont confirmé que Zn est associé à S et que cette association est localisée en périphérie des grains. Les cartographies ont permis de sélectionner des zones à l'échelle du micron, en vue d'une analyse structurale par µ-EXAFS. Ces analyses par µ-EXAFS ont permis d'identifier la sphalérite comme seule phase porteuse du zinc là où le zinc est concentré (pas de mélange de phases zincifères dans ces zones). Il devrait être possible d'identifier de la même façon les autres phases zincifères sur les différentes catégories de grains grossiers (scories noires bulleuses et grains vitreux) mais nous n'avons pu réalisé ces investigations par manque de temps de faisceau.

Les cartographies µ-SXRF obtenues sur la fraction < 2 µm ont mis en évidence deux associations chimiques du zinc, une association Zn/Fe/S et une association Zn/Fe. Les spectres µ-EXAFS ont montré que le zinc était associé à un oxyhydroxyde de fer dans la matrice, et était majoritairement sous forme de sphalérite dans les zones enrichies en Zn et S. La combinaison de ces deux techniques (µ-SXRF et µ-EXAFS) est donc très prometteuse pour identifier la nature des phases porteuses d'un élément métallique dans un système hétérogène.

Une partie des résultats de cette étude sur les scories obtenus par µ-PIXE, µRBS, µ-SXRF et µ-EXAFS est présentée dans l'article intitulé '**Characterisation of zinc in slags originated from a contaminated sediment by coupling µ-PIXE, µ-RBS, µ-EXAFS and powder EXAFS spectroscopy**'. Ce travail a fait l'objet d'une communication orale lors de la 7ème Conférence Internationale de Microsonde Nucléaire de Bordeaux (10-15 Septembre 2000). Cet article a été accepté pour publication dans la revue *'Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B'* (Décembre 2000).

ELSEVIER SCIENCE B.V. [DTD 4.1.0]
JOURNAL NIMB ARTICLE No. 15204
PAGES 1-5 DISPATCH 28 March 2001
NIMB 15204 A
PROD. TYPE: FROM DISK

ELSEVIER

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 000 (2001) 000–000

NIM B
Beam Interactions with Materials & Atoms

www.elsevier.nl/locate/nimb

UNCORRECTED PROOF

Characterisation of zinc in slags originated from a contaminated sediment by coupling μ-PIXE, μ-RBS, μ-EXAFS and powder EXAFS spectroscopy

M.P. Isaure [a,b,*], A. Laboudigue [a], A. Manceau [b], G. Sarret [b], C. Tiffreau [a], P. Trocellier [c]

[a] *Centre National de Recherche sur les Sites et Sols Pollués, BP537, 59505 Douai Cedex, France*
[b] *Environmental Geochemistry Group, LGIT-IRIGM, University of Grenoble, BP53, 38041 Grenoble Cedex 9, France*
[c] *CEA-CNRS, Laboratoire Pierre Süe, CE Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, Cedex, France*

Abstract

Depositing dredged sediments on soils is usual but it is a hazardous practice for the local environment when these sediments are polluted by heavy metals. This chemical hazard can be assessed by determining the speciation of metals. In this study, slags highly polluted with Zn and originated from a contaminated dredged sediment were investigated. Zn speciation was studied by spatially resolved techniques such as μ-particle induced X-ray emission (μ-PIXE), μ-Rutherford backscattering spectrometry (μ-RBS), μ-extended X-ray absorption fine structure (μ-EXAFS) and bulk analyses such as powder EXAFS spectroscopy. μ-PIXE and μ-RBS results showed that high concentrations of Zn were associated with S in localised areas at the surface of the slags while moderate amounts of Zn were mainly associated with Fe in the matrix. EXAFS results allowed to identify ZnS and Zn sorbed on ferrihydrite ($5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$), proxy for iron oxy-hydroxides, as the main Zn-bearing phases. The occurrence of this Zn–iron oxy-hydroxide is interpreted as a mobilisation of Zn released from ZnS oxidation. © 2001 Published by Elsevier Science B.V.

PACS: 89.60.+x; 82.80.y; 61.10.Ht
Keywords: μ-RBS; μ-PIXE; EXAFS; Zinc; Contaminated sediment

1. Introduction

Sediments accumulating in ship-canals are periodically dredged for maintenance and are generally deposited along banks. However, in industrial areas, these sediments are often polluted with heavy metals, and these practices are hazardous because metals can migrate to the environment. This chemical hazard depends on the mobility and bioavailability of the metals and can be assessed by determining their speciation [1–3].

The aim of our study was to identify the Zn speciation and distribution in the coarse slags

* Corresponding author. Tel.: +33-4-76-82-80-09; fax: +33-4-76-82-81-01.
E-mail address: mpisaure@obs.ujf-grenoble.fr (M.P. Isaure).

0168-583X/01/$ - see front matter © 2001 Published by Elsevier Science B.V.
PII: S0168-583X(01)00529-8

NIMB 15204

originated from a dredged contaminated sediment. Due to the highly heterogeneous nature of the sediment, bulk analyses should be completed by investigations at the micrometer scale to determine Zn partitioning. μ-particle induced X-ray emission (μ-PIXE) and μ-Rutherford backscattering spectrometry (μ-RBS) are well adapted to our study because (i) μ-PIXE gives information on lateral distribution of an element with $Z > 12$, (ii) μ-RBS allows to obtain the distribution of the elements with depth, with a good selectivity for thin heavy element layers deposited on a light matrix [4], (iii) both techniques present multielemental analytical capabilities and high sensitivity. These techniques have been used successfully for the characterisation of environmental samples for several years [5–8]. Bulk extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) and μ-EXAFS spectroscopy provide structural information on the studied element [3,9].

2. Materials and methods

2.1. Samples

The contaminated sediment (~6600 ppm of Zn) was dredged from the Scarpe canal in the north of France, a region highly polluted by smelting activities. Immediately after dredging and depositing on a soil, the sediment was collected, air dried and fractionated by sieving and sedimentation at 2 mm, 500, 200, 50, 20 and 2 μm. Chemical analyses performed by ICP-AES on each grain size fraction showed that the coarse one (2000–500 μm) was highly polluted with Zn (~8400 ppm). The observation with a binocular lens showed that this fraction was mainly composed of anthropogenic slags, related to surrounding smelting activities [10]. Among these slags, porous black slags (PBS) showed the highest Zn enrichment (~11,000 ppm) and were investigated by μ-RBS, μ-PIXE, μ-EXAFS and powder EXAFS.

2.2. Nuclear microprobe

Analyses were performed with 3.07 MeV $^4He^+$ using the Laboratoire Pierre Süe (LPS) nuclear microprobe facility in Saclay, France [11]. Using this beam allows a good mass resolution of RBS results and, as it corresponds to the resonance energy of oxygen, enhances its signal. PIXE spectra were collected using a Si(Li) X-ray detector having a 7 mm diameter aperture. RBS spectra were collected with an annular surface detector of 100 mm^2 active area and a thickness of 100 μm. A 18 μm Mylar film was positioned in front of the Si(Li) detector to shield the detector from the backscattered 3.07 MeV $^4He^+$. PIXE analyses were calibrated with a PIXE standard containing Al, Ti, Cr, Co, Ni and Mo, and RBS analyses with a standard constituted of 20 nm Au deposited on Al. The complementary techniques μ-PIXE and μ-RBS were used simultaneously to check the consistency of the results.

For mapping, samples were prepared in 30 μm thick thin sections embedded in epoxy resin. $^4He^+$ beam was focused to approximately 4 μm × 4 μm. Elemental maps were obtained by scanning beam over areas of 155 μm × 115 μm with an average current density of around a few pA/μm^2 and an accumulated charge of approximately 2 μC. Point analyses were also performed on thin sections and on individual grains of PBS stuck in Ag lacquer on indium. These former analyses were collected with a current of approximately 100–200 pA and an accumulated charge ranging from 0.1 to 0.4 μC. μ-PIXE spectra were analysed using the Gupix software [12] and RBS spectra using the SIMNRA software [13].

2.3. EXAFS

Powder EXAFS experiments were performed on the BM32 beamline at European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble, France. Zn K-edge fluorescence yield powder EXAFS spectra of PBS pellets were recorded with a multielement Ge solid-state detector (Canberra). Zn-μ-EXAFS spectra were collected in fluorescence mode on the 10.3.2 station at the advanced light source (ALS) in Berkeley, USA [14]. The beam was focused on 2 μm × 2 μm. Samples were prepared in 30 μm thick thin sections embedded in epoxy resin.

The speciation of Zn was determined using a linear combination of reference compounds in a

UNCORRECTED PROOF

NIMB 15204

least-square fitting of unknown spectra. The fractional contribution of each reference spectrum to the fit is directly proportional to the amount of Zn present in that form in the sample. A large database of reference Zn-containing minerals was generated in our laboratory including pure Zn minerals, Zn-substituted and Zn-sorbed references [3]. In the calculated spectra, the sum of percentage for Zn species was not always equal to 100% because a tolerance of ±20% was admitted. Errors on the quantification of Zn species were comprised between 10% and 20%.

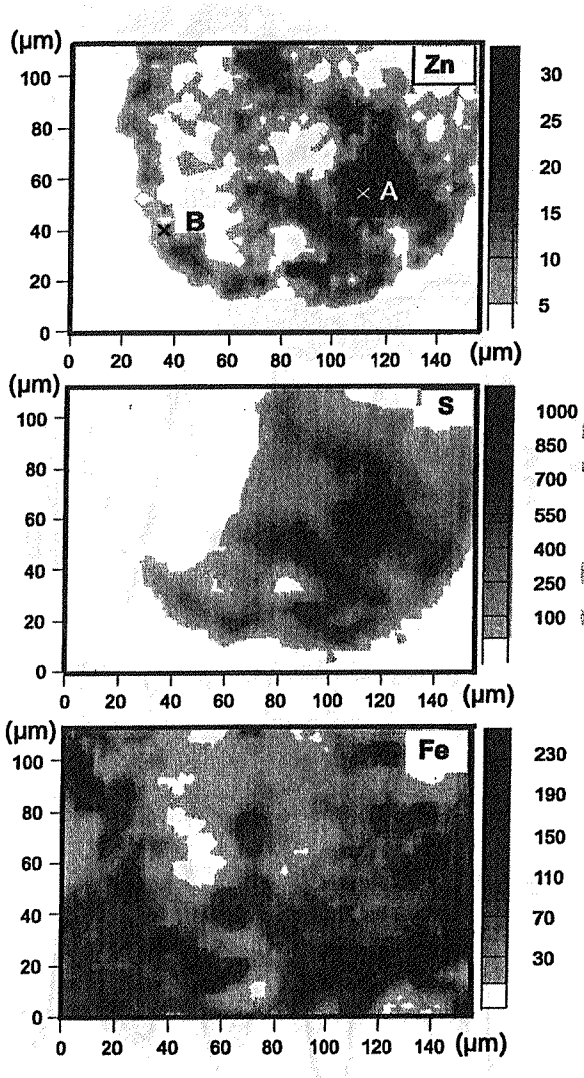


Fig. 1. μ-PIXE elemental maps showing the distribution of Zn, S and Fe in a PBS (scanning step: 20 μm, count time: 100 ms/pt). Concentrations measured in point A are: [Zn] ~105,000 ppm, [S] ~86,000 ppm and [Fe] ~47,000 ppm. Concentrations measured in point B are: [Zn] ~14,300 ppm, [S] ~320 ppm and [Fe] ~48,000 ppm.

3. Results and discussion

μ-PIXE elemental maps of a selected PBS grain showed a heterogeneous distribution of Zn, S and Fe (Fig. 1). The highest Zn concentrations were found in S-rich areas of several tens of micrometers. As an example, point analysis performed in point A indicated concentrations of ~10, 5 wt% for Zn and ~8, 6 wt% for S. μ-PIXE data contained in Fig. 1 were used to draw the plot of Zn vs S μ-PIXE intensities (Fig. 2). This plot confirms that Zn and S are strongly correlated (correlation coefficient $R = 0.80$) for the major proportion of points (group A). This group corresponds to (Zn, S)-enriched areas. However, Fig. 2 shows a second group of points (group B) in which Zn and S are less correlated. Indeed, a diffuse association between moderate concentrations of Zn and Fe could be observed in the elemental maps. Point analyses performed in these areas confirmed moderate concentrations of Zn and Fe, and the low S concentration. For instance, in point B (Fig. 1), ~14,300 ppm of Zn, ~48,000 ppm of Fe and ~320 ppm of S were measured.

μ-RBS analysis performed on individual grains of PBS showed two major peaks corresponding to Zn and S, indicating that their distribution

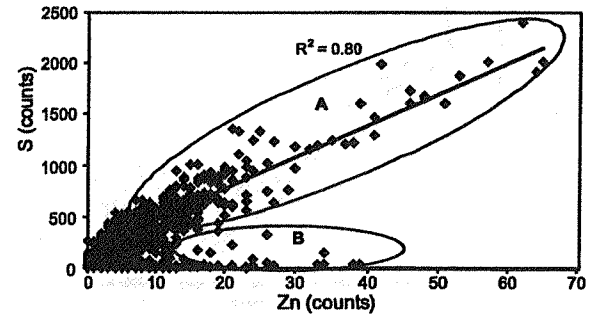


Fig. 2. Plot of μ-PIXE intensities showing the pattern of Zn–S relationship in the PBS grain shown in Fig. 1.

CORRECTED PROOF

NIMB 15204

changes with depth (Fig. 3(a)). Calculation performed with SIMNRA showed that the experimental spectrum could be fitted by assuming the presence of three layers, with decreasing Zn and S concentrations from the surface to the interior. The surface layer has the following composition, in atomic percentage: S 38%, Zn 29%, O 10%, Fe 7%, Ti 6%, Ca 5%, C 4%, Cd < 1%, Pb < 1%. Considering low amount of oxygen in this layer, a reduced (Zn, S) phase is suggested. In the intermediate layer, Zn and S concentrations are lower (10% and 15%) while Si, O, C, Ca, P and Fe constitute the major layer components. The deep layer is mainly composed of Si, O, Ca, Mg, Fe. μ-PIXE spectrum collected in the same point of analysis confirmed the dominance of S and Zn in this area (Fig. 3(b)).

μ-EXAFS spectrum collected in the (Zn, S)-enriched area of the slag could be reproduced by 108% ± 20% ZnS (sphalerite), indicating that sphalerite is the only Zn-bearing phase in this area (Fig. 4(a)). EXAFS spectrum recorded on the powder of PBS was not correctly fitted by considering only one Zn species. Adding a second Zn component improved the fit and the experimental spectrum was correctly fitted with a mixture of 82% ZnS + 36% Zn sorbed on ferrihydrite (Fig. 4(b)). These EXAFS results are consistent with the nuclear microprobe results which indicated a Zn/S association in a reduced form on localised area and a Zn/Fe association in a more diffuse area.

ZnS was thus identified as the main Zn component in PBS and is likely to originate from anthropogenic pollution. Indeed, ZnS was identified in dusts originating from smelting activities in the

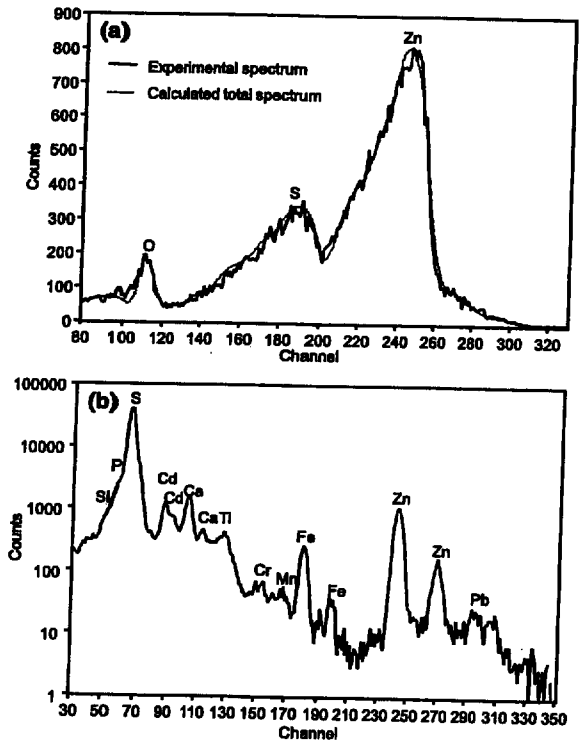


Fig. 3. μ-RBS spectrum and its simulation (a), and μ-PIXE spectrum (b) (3.07 MeV $^4He^+$), for a PBS grain.

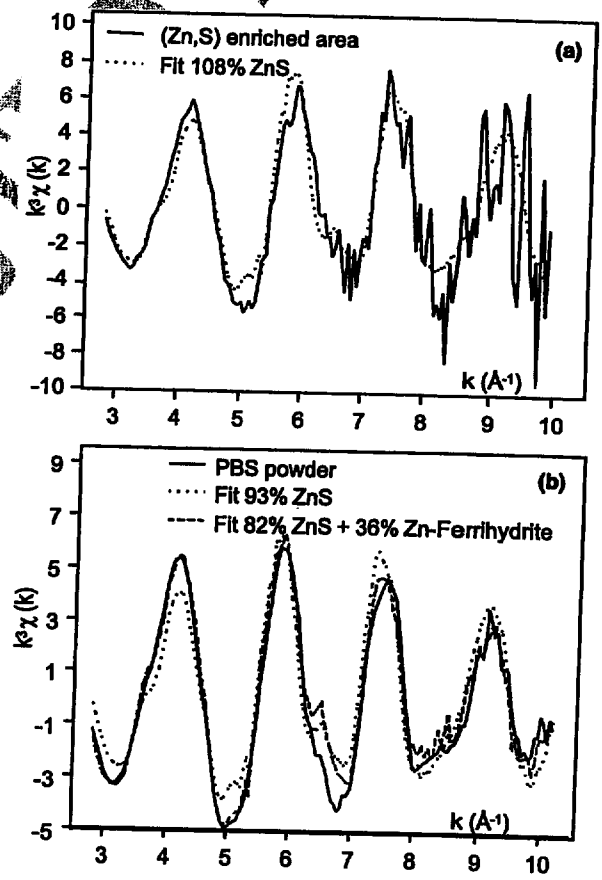


Fig. 4. μ-EXAFS and EXAFS spectra and their simulations of the (Zn, S)-enriched area for a PBS grain (a), and for the PBS powder (b).

NIMB 15204

same region [15]. Zn sorbed on ferrihydrite, proxy for iron oxy-hydroxides, was the minor Zn phase identified in PBS. This poorly crystallised iron oxide is relatively common in surface environment and easily transforms into more stable iron oxides as goethite or hematite [16]. Therefore, Zn-containing ferrihydrite formation is likely to be the youngest phase in PBS and its occurrence can be interpreted by the oxidation of ZnS and FeS_2 (identified elsewhere in the sediment).

4. Conclusion

In the studied PBS originated from a contaminated sediment, Zn is predominantly present as anthropogenic ZnS and, to a lesser extent, as Zn–iron oxy-hydroxide. ZnS is distributed on small areas at the surface of the grains whereas Zn–iron oxy-hydroxide is more diffuse. This secondary Zn–Fe species results from the diffusion in PBS of dissolved Zn released by the weathering of ZnS. Owing to the heterogeneity of natural samples, combined use of spatially resolved techniques such as μ-PIXE, μ-RBS and μ-EXAFS, and bulk techniques such as EXAFS proved complementary in the investigation of Zn partitioning and speciation.

Acknowledgements

The authors acknowledge J.L. Hazemann and O. Proux on the BM32 beamline at European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble, and G. Lamble and A. Celestre on the 10.3.2 beamline at the Advanced Light Source (ALS) in Berkeley, for their assistance in the collection of EXAFS and μ-EXAFS spectra, respectively. We also acknowledge L. Daudin and all staff of the Laboratoire Pierre Süe (LPS) in Saclay for their assistance in collecting nuclear microprobe results and their helpful advice. We are grateful to the ESRF, the ALS and the LPS for the provision of beamtime.

References

[1] A. Manceau, M.C. Boisset, G. Sarret, J.L. Hazemann, M. Mench, P. Cambier, R. Prost, Environ. Sci. Technol. 30 (1996) 1540.

[2] G. Morin, J. Ostergren, B. Juillot, N. Ildefonse, G. Calas, G.E. Brown Jr., Am. Mineral. 84 (1999) 420.

[3] A. Manceau, B. Lanson, M.L. Schlegel, J.C. Hargé, M. Musso, L. Eybert-Bérard, J.L. Hazemann, D. Chateigner, G. Lamble, Am. J. Sci. 300 (2000) 289.

[4] G. Revel, Anal. Chim. Fr. 19 (1994) 209.

[5] P. Cruvinel, E. Fiorchini, P. Artaxo, S. Crestana, P.S.P. Herrmann Jr., Nucl. Instr. and Meth. B 150 (1999) 478.

[6] J. Mesjasz-Przybyłowicz, K. Grodzinska, W. Przybyłowicz, R. Godzik, G.S. Lukaszewska, Nucl. Instr. and Meth. B 158 (1999) 306.

[7] I. Čelić, S. Zhang, Nucl. Instr. and Meth. B 150 (1999) 291.

[8] P. Trocellier, V. Badillo, N. Barre, L. Bois, C. Cachoir, J.P. Gallien, S. Guilbert, F. Mercier, C. Tiffreau, Nucl. Instr. and Meth. B 158 (1999) 511.

[9] B.K. Teo, EXAFS: Basic Principles and Data Analysis, Springer, Berlin, 1986, p. 349.

[10] M.P. Isaure, A. Laboudigue, A. Manceau, G. Sarret, C. Tiffreau, P. Lecomte, in: Seventh International Conference on Contaminated Soil, Leipzig, Germany, September 18–22, 2000.

[11] P. Trocellier, Microsc. Microanal. Microstruct. 7 (1996) 235.

[12] J.A. Maxwell, J.L. Campbell, W.J. Teesdale, Nucl. Instr. and Meth. B 43 (1989) 218.

[13] M. Mayer, SIMNRA User's Guide, Tech. Rep. IPP 9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, 1997.

[14] A. MacDowell, C. Chang, G. Lamble, R. Celestre, J. Patel, H. Padmore, in: Proceedings of the SPIE Conference on X-ray Microfocusing: Applications and Techniques, Vol. 3449, San Diego, California, 1998, p. 137.

[15] S. Sobanska, N. Ricq, A. Laboudigue, R. Guillermo, C. Brémard, J. Laureyns, J. Merlin, J. Wignacourt, Environ. Sci. Technol. 33 (1999) 1334.

[16] R.M. Cornell, U. Schwertmann, The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses, VCH Publishers, New York, 1996, p. 573.

UNCORRECTED PROOF

III.5. Spéciation du zinc dans le sédiment par spectroscopie EXAFS sur poudre

L'étude par µ-EXAFS de la fraction < 2 µm a permis d'identifier deux phases zincifères : la sphalérite et une forme associée à un oxyhydroxyde de fer. Cependant, la proportion de chacune de ces phases n'est pas connue alors qu'il s'agit d'un paramètre important pour estimer l'évolution du zinc au cours de la mise en dépôt du sédiment. En outre, la willémite et la zincite ont été identifiées par DRX mais pas par µ-EXAFS. La spectroscopie EXAFS sur poudre va nous permettre d'apporter des éléments d'information sur chacun de ces points.

III.5.1. Spéciation du zinc dans les fractions 500-2000 µm et < 2 µm par spectroscopie EXAFS et analyse en composantes principales

Les résultats de cette étude sont détaillés dans l'article intitulé **'Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by µ-PIXE, µ-SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis'**, situé à la fin de cette section. Ces résultats sont résumés dans les pages qui suivent.

Afin d'identifier et de quantifier les différentes formes physico-chimiques du zinc dans le sédiment, les spectres EXAFS du sédiment brut, des fractions 500-2000 µm, < 2 µm (traitée chimiquement et non traitée), < 0.2 µm, ainsi que des grains grossiers (scories noires bulleuses et non bulleuses, et grains vitreux) ont été enregistrés.

Rappelons que cette technique permet d'obtenir la spéciation moyenne de l'élément étudié et que, dans le cas d'échantillons hétérogènes, les phases minoritaires sont difficiles à identifier. Ce manque de sensibilité vis-à-vis des phases minoritaires individuelles a été contourné par des traitements chimiques dans le but de solubiliser certaines phases. Plusieurs traitements ont été appliqués sur la fraction < 2 µm dont on sait qu'elle peut contenir du zinc sous des formes difficilement différentiables, comme les phases argileuses et les oxyhydroxydes de fer. Les traitements ont consisté en une attaque à l'eau oxygénée (H_2O_2) destinée à oxyder la matière organique et les sulfures, en une attaque au CBD (traitement à base de dithionite en milieu tamponné et complexation des ions libérés par le citrate) visant à dissoudre les oxyhydroxydes de fer, et enfin en une attaque combinée H_2O_2+CBD ayant pour objectif d'éliminer à la fois les sulfures et les oxyhydroxydes de fer. Ces traitements chimiques ont permis d'accroître le signal des espèces non dissoutes telles que les argiles.

Le nombre et la nature des espèces présentes dans les échantillons traités et non traités, soit 13 échantillons au total, ont été déterminés par analyse en composantes principales, appliquée depuis peu à la spectroscopie EXAFS (Fay et al., 1992; Wasserman et al., 1999; Ressler et al., 2000). La proportion de chacune des formes du zinc a été ensuite déterminée par combinaisons linéaires des spectres expérimentaux par des composés modèles.

Outre les traitements chimiques, nous avons utilisé l'EXAFS polarisé en vue d'améliorer la sensibilité de l'EXAFS vis-à-vis des minéraux argileux. Cette technique a été appliquée aux fractions < 2 µm et < 0.2 µm dans le but de renforcer le signal des minéraux lamellaires tels que les phyllosilicates.

L'analyse en composantes principales a montré que quatre composantes indépendantes suffisaient à reconstruire l'ensemble des 13 spectres EXAFS. Quatre espèces chimiques ont été identifiées : la sphalérite (ZnS), la willémite (Zn_2SiO_4), un oxyhydroxyde de fer zincifère dont le spectre EXAFS a été modélisé par du zinc adsorbé sur la ferrihydrite ($5Fe_2O_3.9H_2O$) (ZnFh), et une argile zincifère dont le spectre EXAFS a été modélisé par la kérolite, une argile smectitique ($Si_4(Zn_{0.75}Mg_{2.25})O_{10}(OH)_2.nH_2O$) (ZnKer) (Figure III-40).

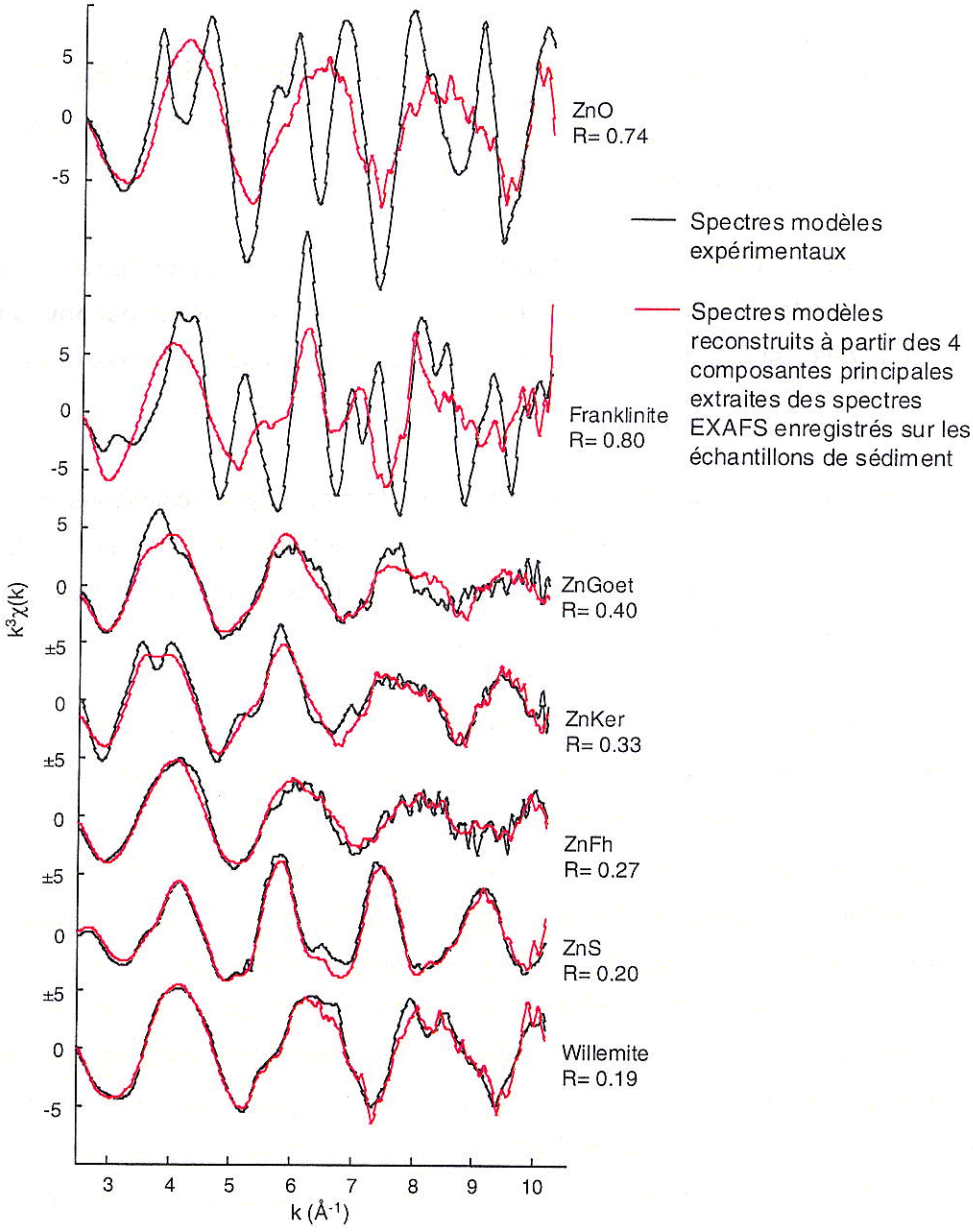


Figure III-40: Reconstruction par analyse en composantes principales de plusieurs composés modèles : willémite (Zn_2SiO_4), sphalérite (ZnS), Zn adsorbé sur la ferrihydrite ($5Fe_2O_3.9H_2O$) (ZnFh), kérolite-Zn $Si_4(Zn_{0.75}Mg_{2.25})O_{10}(OH)_2.nH_2O$) (ZnKer), goethite-Zn ($\alpha$(Fe,Zn)OOH) (ZnGoet), franklinite ($ZnFe_2O_4$) et zincite (ZnO).

Les combinaisons linéaires effectuées avec les quatre composés modèles identifiés ont montré que le sédiment brut était correctement simulé par 73 ± 10%ZnS + 40± 10%ZnFh.

La fraction 500-2000 µm a été correctement reproduite par 52%ZnS + 30%ZnFh + 20%willemite. ZnS est la seule espèce zincifère détectée dans les scories noires non bulleuses (Figure III-41 A) alors que ZnS (83%) est identifié avec ZnFh (36%) dans les scories noires bulleuses (Figure III-41 B), en accord avec les associations Zn-S et Zn-Fe établies par µ-PIXE. Les grains vitreux colorés peuvent être simulés par 51%ZnS + 36%ZnFh + 19%willemite (Figure III-41 C). La précision sur la proportion des espèces est d'environ 10%.

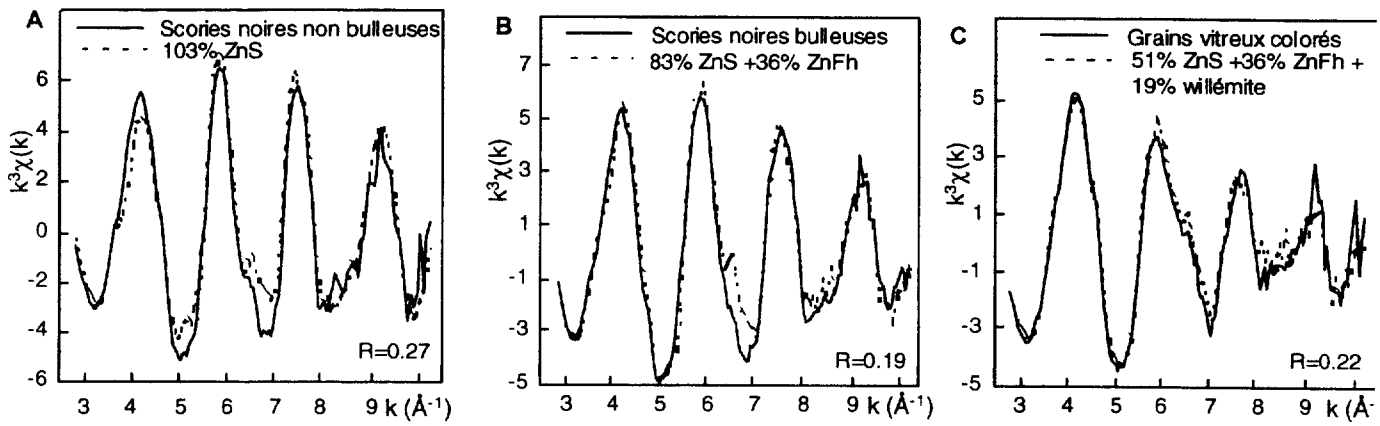


Figure III-41 : Simulation des spectres EXAFS des scories noires non bulleuses (A), des scories noires bulleuses (B) et des grains vitreux colorés (C). La précision sur la proportion des espèces est estimée à 10%.

La fraction < 2 µm a été correctement reproduite par 58%ZnS + 52%ZnFh, en accord avec les associations Zn-S et Zn-Fe mises en évidence par µ-SXRF et les formes identifiées par µ-EXAFS (Figure III-42 A). Ces deux espèces ont également été identifiées dans la fraction traitée CBD, avec une proportion moindre de ZnFh (Figure III-42 B). Dans la fraction H_2O_2+CBD, une simulation correcte a été obtenue avec 52%ZnFh + 50%ZnKer (Figure III-42 C). Ces deux constituants sont également les deux formes principales de la fraction < 0.2 µm, et l'absence de ZnS dans cette fraction ultrafine indique que les grains de ZnS ont une taille supérieure à 0.2 µm.

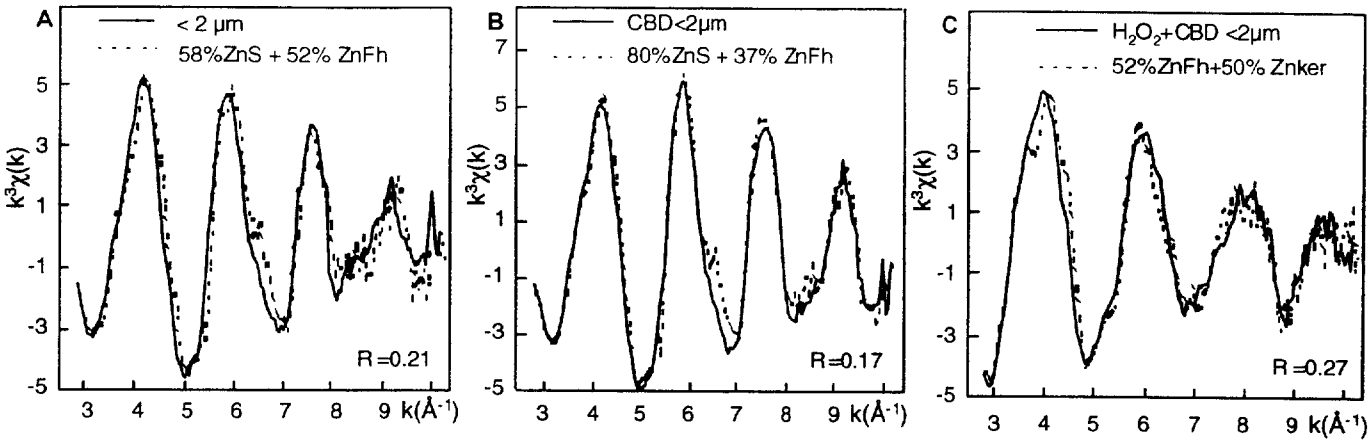


Figure III-42 : Simulation des spectres EXAFS de la fraction < 2 µm (A), de la fraction < 2 µm traitée CBD (B) et de la fraction < 2 µm traitée H_2O_2+CBD (C).

Aucune dépendance angulaire n'a été observée sur les fractions < 2 µm et < 0.2 µm par EXAFS polarisé.

La sphalérite est l'espèce zincifère majoritaire identifiée dans le sédiment et est notamment localisée dans des scories d'origine anthropique. Sobanska et al. (1999) et Thiry et van Oort (1999a) ont montré que les processus métallurgiques de production de zinc utilisés dans la région Nord produisent des scories très riches en zinc. Thiry et van Oort (1999a) signalent que les sulfures initialement présents peuvent ne pas être totalement oxydés durant l'opération de traitement, et que les sulfates peuvent également être réduits lors de la dernière étape du procédé pyrométallurgique. Cette dernière réaction expliquerait que ZnS soit localisé en surface des grains. Bien que les résultats montrent qu'une partie au moins de l'origine de ZnS peut être attribuée aux activités industrielles de la région (industrie de traitement de minerais non-ferreux en particulier), on ne peut exclure la possibilité de sphalérite diagénétique au sein du sédiment puisque le potentiel rédox mesuré dans le sédiment de curage est d'environ - 180 mV. La présence de sulfures de zinc diagénétique a notamment été mise en évidence par Webb et al. (2000) dans un sédiment de lac contaminé (Lac Depue, Illinois).

La présence de willémite (Zn_2SiO_4), minéral anhydre de haute température, et de zincite (ZnO) dans les grains grossiers confirme l'origine anthropique du zinc (Sobanska et al., 1999; Thiry et van Oort, 1999a; Manceau et al., 2000a).

Une fraction minoritaire du zinc est associée aux minéraux secondaires à savoir la ferrihydrite, modèle pour les oxyhydroxydes de fer, et les phyllosilicates. Bien que la nature de l'oxyhydroxyde de fer n'ait pu être déterminée avec précision, la présence de zinc substitué au fer dans les d'oxyhydroxydes bien cristallisés tels que la franklinite et la goethite peut être écartée car les spectres EXAFS sont différents (Manceau et al., 2000a). De plus, la ferrihydrite est l'oxyhydroxyde de fer qui se forme généralement lors de l'oxydation de la pyrite (Cornell et Schwertmann, 1996), et elle possède une forte capacité de sorption vis-à-vis des métaux (Davis et Kent, 1990; Spadini et al., 1994; Cornell

et Schwertmann, 1996; Martinez et McBride, 1998). La faible porosité des scories noires non bulleuses peut expliquer l'absence de ferrihydrite zincifère dans ces grains encore peu altérés.

Le phyllosilicate zincifère a été identifié uniquement dans la fraction < 2 µm traitée par H_2O_2 et CBD et dans la fraction < 0.2 µm. Puisque ces fractions représentent respectivement 5% et moins de 0.1% de la masse du sédiment et que le phyllosilicate n'a pas été identifié dans la fraction < 2 µm non traitée ni dans aucun autre échantillon de sédiment, on peut dire que le phyllosilicate zincifère est minoritaire dans le sédiment. L'absence de dépendance angulaire en EXAFS polarisé indique que les particules argileuses n'ont pas développé de structure bidimensionnelle marquée, comme c'est le cas lors de la formation d'enrobage autour de grains ou de particules. Ce constat suggère que le zinc a précipité avec la silice en solution pour former un phyllosilicate faiblement cristallisé.

La spectroscopie EXAFS conventionnelle, combinée à un traitement statistique par analyse en composantes principales, et à la combinaison linéaire de spectres de référence, a permis de déterminer le nombre, la nature et la proportion des différentes formes du zinc dans le sédiment de curage. Certaines de ces espèces chimiques ont été validées de façon directe par µ-PIXE, µ-SXRF et µ-EXAFS. L'analyse en composantes principales, utilisée ici pour la première fois pour l'étude de la spéciation d'un élément métallique dans des échantillons naturels s'est avérée très performante et donne un fondement statistique rigoureux pour désommer les spectres EXAFS d'échantillons multi-composants.

Cette étude montre comment il est possible, en couplant différents types de fractionnements et différentes techniques d'analyse complémentaires, d'accéder aux formes cristallochimiques majoritaires des éléments traces dans une matrice contaminée chimiquement et structuralement hétérogène.

Article intitulé **'Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by µ-PIXE, µ-SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis'**, soumis pour publication dans la revue *Geochimica and Cosmochimica Acta*, Avril 2001.

QUANTITATIVE ZN SPECIATION IN A CONTAMINATED DREDGED SEDIMENT BY μ-PIXE, μ-SXRF, EXAFS SPECTROSCOPY AND PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS

ISAURE Marie-Pierre[1,2], LABOUDIGUE Agnès[1], MANCEAU Alain[2*], SARRET Géraldine[2], TIFFREAU Christophe[1], TROCELLIER Patrick[3], LAMBLE Géraldine[4], HAZEMANN Jean-Louis[2], CHATEIGNER Daniel[5]

1-CNRSSP, 930 boulevard Lahure, BP537, 59505 Douai Cedex, France

2-Environmental Geochemistry Group, LGIT, University J. Fourier and CNRS, BP53, 38041 Grenoble Cedex 9, France

3-Laboratoire Pierre Süe, CEA-CNRS, Centre d'Etudes de Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France

4- Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, California 94720

5-LPEC, Université du Maine-Le Mans, av. O. Messiaen, BP535, 72085 Le Mans Cedex, France

ABSTRACT

Dredging and disposal of sediments onto agricultural soils is a common practice in industrial and urban areas that can be hazardous for the environment when the sediments contain heavy metals. This chemical hazard can be assessed by evaluating the mobility and speciation of metals after sediment deposition. In this study, the speciation of Zn in the coarse (500-2000 μm) and fine (< 2 μm) fractions of a contaminated sediment, dredged from a ship canal in northern France and deposited on an agricultural soil, was determined by physical analytical techniques on raw and chemically treated samples. Zn partitioning between coexisting mineral phases and its chemical associations were first determined by micro-particle induced X-ray emission (μ-PIXE) and micro-synchrotron-based X-ray radiation fluorescence (μ-SXRF). Zn-containing mineral species were then identified by X-ray diffraction (XRD) and powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy (EXAFS, P-EXAFS). The number, nature, and proportion of Zn species were obtained by a coupled principal component analysis (PCA) and least-squares fitting (LSF) procedure, applied herein for the first time to qualitatively (number and nature of species) and quantitatively (relative proportion of species) speciate a metal in a natural system.

The coarse fraction consists of slag grains originating from nearby Zn smelters. In this fraction Zn is primarily present as sphalerite (ZnS), and to a lesser extent as willemite (Zn_2SiO_4), Zn-containing ferric (oxyhydr)oxides and zincite (ZnO). In the fine fraction, ZnS and Zn-containing Fe (oxyhydr)oxides are the major forms, and Zn-containing phyllosilicate is the minor species. Weathering of ZnS, Zn_2SiO_4 and ZnO under oxidizing conditions after the sediment disposal accounts for the uptake of Zn by Fe (oxyhydr)oxides and phyllosilicates. Two geochemical processes can explain the retention of Zn by secondary minerals, uptake on pre-existing minerals and precipitation with dissolved Fe and Si. The second process likely occurs because dissolved Zn and Si are supersaturated with respect to Zn phyllosilicate. EXAFS spectroscopy, in combination with PCA and LSF, is shown to be a meaningful approach to quantitatively determine the speciation of trace elements in sediments and soils.

1. INTRODUCTION

Due to physical and chemical erosion of rocks, sediments, and soils, and to urban and industrial wastes, waterways generally silt up and require periodic dredging. Dredged sediments are usually deposited on soils along adjacent banks. When sediments contain heavy metals, this practice is hazardous because toxic elements can migrate to the underlying soil and groundwater. The chemical risk resulting from the presence of heavy metals depends on their mobility and bioavailability, and therefore on their electronic structure (e.g. oxidation state) and crystal chemistry. The speciation of metals in solids is evaluated classically by chemical extraction procedures (Tessier et al., 1979; Quevauviller et al., 1994; Singh et al., 1998). However, it is now widely recognized that this indirect and operational approach should be complemented by physical techniques, which allow direct

identification of metal forms. Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) spectroscopy is of value for this purpose, owing to its element specificity, sensitivity to short-range ordering, and low detection limit (a few tens of ppm for Zn) (Manceau et al., 1996; Hesterberg et al., 1997; O'Day et al., 1998; Ostergren et al., 1999; Manceau et al., 2000; O'Day et al., 2000). However, a major obstacle in using EXAFS is its lack of species selectivity (the obtained signal is a weighted average of all metal forms) and sensitivity to minor forms, which can be the most toxic. In this study, these limitations were circumvented for the first time by combining (i) chemical selective-extraction procedures, (ii) elemental mapping by micro-particle induced X-ray emission (μ-PIXE) (Mesjasz-Przybylowicz et al., 1999; Xenophontos et al., 1999) and micro-synchrotron-based X-ray radiation fluorescence (μ-SXRF) (Bertsch et al., 1997; Manceau et al., 2000), and (iii) rigorous statistical analysis of EXAFS spectra using principal component analysis (PCA) (Wasserman, 1997; Wasserman et al., 1999; Ressler et al., 2000). In soils, metals are often bound to phyllosilicates containing low-Z elements and to Fe and Mn (oxyhydr)oxides. Consequently, the EXAFS signal from phyllosilicates is generally obscured by the intense scattering of Fe and Mn atoms (Manceau et al., 2000). This difficulty was overcome by enhancing the signal from layered minerals using polarized EXAFS (P-EXAFS) measurements on self-supporting films of the clay fraction from the sediment (Manceau et al., 1998; Schlegel et al., 1999; Manceau et al., 2000; Schlegel et al., 2000). The studied sediment was dredged from the Scarpe canal near the city of Douai in northern France. The contamination by Zn results from past non-ferrous smelting activities, which released high amount of dusts and residues to the environment.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Samples

The contaminated sediment was collected with a drill and immediately deposited on a soil and sampled as described in Tiffreau et al. (1999). Samples were air-dried and wet-sieved in deionized water at 2 mm, 500 μm, 200 μm, 50 μm, and 20 μm. The clay fraction (< 2 μm) was isolated by sedimentation of the < 20 μm fraction, and the fine fraction (< 0.2 μm) was separated by ultracentrifuging the < 2 μm fraction. Macroscopic observation of the coarse fraction (500-2000 μm) showed that it is highly heterogeneous (Fig. 1). It consists of nonporous black slags (NPBS, 20 wt. %), porous black slags (PBS, 40 wt. %), colored vitreous grains (CG, 27 wt. %), white grains (WG, 8 wt. %) composed mainly of quartz and shell fragments (carbonates), red grains (RG, 4 wt. %) composed mainly of brick residues, and organic particles (OP, 1 wt. %). The NPBS, PBS, and CG grains show evidence of gas cavities and fluidal morphological textures. Consequently, at least 87% of the coarse particles present in the sediment are anthropogenic. Each class of grains was separated under a binocular microscope for determining Zn speciation. All fractions and classes of grains were finely dry-ground in an agate mortar for bulk chemical analyses. The 500-2000 μm fraction was also wet-ground in a mechanical agate grinder to evaluate how fast some mineral phases may oxidize.

2.2. Chemical analyses

Sediment samples were digested by adding 9 mL of HF and 1 mL of HNO_3 to 0.5 g of solid in a teflon bomb, and heating at 200°C for 1h in a microwave oven. After evaporation of the solution, 3 mL of 6 N HCl was added to the residue for final dissolution. Element concentrations were measured by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES).

2.3. Chemical treatments

Chemical treatments, aimed at selectively dissolving Zn species, but not phyllosilicates, were applied to the < 2 µm fraction. Oxidation-sensitive species, i.e., organic matter and sulfides, were extracted with H_2O_2 following the procedure described in Jackson (1985). Fe (oxyhydr)oxides were removed with a dithionite-citrate solution buffered with sodium bicarbonate (CBD) (pH = 7.3) (Mehra and Jackson, 1960). This reducing treatment was applied only one time to prevent dissolution of other mineral phases. The oxidative and reductive treatments were applied either separately or successively in order to remove all redox-sensitive species. The percentages of elements extracted by these chemical treatments were determined from their concentrations in the solid and extracted solutions as measured by ICP-AES.

2.4. X-ray diffraction

Mineral identifications was performed using a Siemens D501 powder diffractometer with Co Kα radiation (40 kV and 37.5 mA). X-ray powder diffraction patterns of the non-clayey fraction were recorded over 5° to 90° 2θ with a 0.04° 2θ step and a 20 s counting time per point. Clay fractions were prepared as oriented slides and X-ray diffraction patterns were recorded for both air-dried and ethylene-glycol saturated states from 2° to 50° 2θ at a 0.04° 2θ interval using a 6 s counting time per point.

2.5. Microprobe analyses

µ-PIXE and µ-SXRF analyses were performed on coarse particles (500-2000 µm) and the clay fraction (< 2 µm), respectively. µ-SXRF was preferred over µ-PIXE for the fine fraction analyses because of its better lateral resolution. The µ-PIXE measurements were carried out at the nuclear microprobe facility of the Pierre Süe Laboratory in Saclay, France (Trocellier, 1996) on nonporous black slags (NPBS), porous black slags (PBS) and colored grains (CG) prepared as 30 µm-thick thin sections embedded in epoxy resin. Elemental maps were recorded using a 3.07 MeV $^4He^+$ beam and samples were rastered in a 4 µm step through a 4 µm × 4 µm sized focused beam with a typical beam

current of 200 pA and a cumulated charge of 2.5 μC. Selected Kα fluorescence radiations for Zn, Fe and S were collected using a Si(Li) solid state detector with a 100 ms counting time per point. Elemental concentrations of selected points on the chemical map were calculated using the Gupix software (Maxwell et al., 1989). The μ-SXRF maps were recorded on the 10.3.2. beamline at the Advanced Light Source (ALS) in Berkeley, USA (McDowell et al., 1998). They were measured on clay fractions prepared as oriented slides scanned with a 2 μm step through a 2 μm × 2 μm sized focused X-ray beam. Selected Kα fluorescence radiations for Zn, Fe and S were collected using a solid state detector, and a 4 s counting time per point.

2.6. EXAFS spectroscopy

Pressed pellets from the dry-ground raw sediment (Raw), the dry-ground (DGC) and wet-ground (WGC) whole coarse fraction, and the dry-ground NPBS, PBS, and CG fractions were prepared for bulk EXAFS measurements. EXAFS spectra of individual grains for nonporous black slags, porous black slags and colored grains (NPBSg1, NPBSg2, PBSg and CGg) prepared as thin sections were also recorded. Samples of the two finest fractions, including the raw (Raw<2μm), the CBD treated (CBD<2μm), the H_2O_2 and CBD treated (H_2O_2+CBD<2μm) and the < 0.2 μm fractions (<0.2μm), were prepared as self-supporting films for P-EXAFS. The orientation distributions of basal planes of clay minerals within self-supporting films were determined by quantitative texture analysis (i.e., texture goniometry) as described elsewhere (Manceau et al., 1998; Manceau et al., 2000). As an illustration, the radial distribution of the orientation densities of c* axes off the film normal for the H_2O_2+CBD<2μm sample is presented in Figure 2. In a random powder, in which crystallites are distributed over all possible orientations, the diffracted intensity is independent of the tilt angle ρ and has a density value of 1 m.r.d. (multiple of a random distribution). Instead, Figure 2 shows an evolution of the orientation density, reaching a maximum of 7.2 m.r.d. perpendicular to the film plane (ρ = 0) and a minimum of 0 m.r.d. near ρ=80°. The full width at half maximum (FWHM) of the distribution is 58.9°, which is significantly larger than the 23.1° to 39.9° values reported by Manceau et al. (2000) on soil clay fractions. Nevertheless, theoretical calculations (Manceau and Schlegel, 2001) showed that the texture of this film is still high enough to observe a polarization dependence of EXAFS spectra if Zn is bound to phyllosilicates. The texture goniometry patterns of the films for Raw<2μm, CBD<2μm and <0.2μm samples were not recorded, but these films are assumed to have a similar texture strength because they were prepared in the same manner.

Zn K-edge X-ray absorption spectra were measured at room temperature on the BM32 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble, France. The X-ray absorption of samples was measured either in transmission detection mode with photodiodes or in fluorescence-yield mode with a 30-element Ge solid-state detector (Canberra), depending on Zn concentration. X-ray absorption spectra of the NPBSg1, NPBSg2, PBSg and CGg individual grains were collected using a 100 μm × 40 μm sized X-ray beam (Hazemann et al., 1995). Measurements on powdered samples

were performed at the magic angle (Manceau et al., 1990) to get rid of the possible preferential orientation of layered minerals in the pellets. Polarized measurements were carried out by mounting self-supporting films on an (X,Y)-goniometer stage. In-plane and out-of-plane X-ray absorption spectra were measured by orienting the plane of the film parallel ($\alpha = 0°$) and perpendicular (grazing incidence, $\alpha \sim 90°$) to the electric field vector of the X-ray beam, respectively.

The EXAFS functions ($\chi(k)$) were derived from X-ray absorption spectra by modelling the post-edge atomic absorption with a spline function and normalizing the signal amplitude to the jump of the sample X-ray absorption. The kinetic energy (E_k) of the photoelectron was converted to wavevector (k) value by taking the energy origin (E_k=0) at the half-height of the K-edge absorption jump. Radial structure functions (RSFs) were obtained by Fourier transforming $k^3\chi(k)$ functions apodized with a Kaiser function (Manceau and Combes, 1988). The abscissae of RSFs graphs ($R + \Delta R$) correspond to interatomic distances uncorrected for phase shift (Teo, 1986).

The EXAFS spectra were analyzed in a two-step procedure. The first step consisted in a principal component analysis (PCA) of the whole set of EXAFS spectra (Fay et al., 1992; Wasserman, 1997; Wasserman et al., 1999; Ressler et al., 2000). The PCA allows determination of the number of independent components contained in a set of spectra, which corresponds to the number of Zn species (i.e., Zn spectra) statistically meaningful to quantitatively reproduce the series of experimental data. Of course, the total number of metal species has to be lower than the number of spectra, a requirement that was met in the present study. An operation, called target transformation, evaluates whether a reference spectrum is a likely principal component of the system. This is the case whenever the transformed reference spectrum and the reference spectrum are similar. A large spectral database of Zn-containing mineral species (Manceau et al., 2000) was screened to identify Zn species. The second step consisted of least-squares fitting of experimental EXAFS spectra to the combination of reference spectra previously identified by PCA. The fractional contribution of each model spectrum to the fit is directly proportional to the amount of Zn present in that form in the sample. The best-fit criterion was defined as:

$$R = \Sigma|(k^3\chi_{exp}-k^3\chi_{model})| \,/\, \Sigma|k^3\chi_{exp}|$$

Uncertainty in the proportion of individual Zn species was estimated from a variation of R amounting to ~15%. This value corresponds to the precision on an individual compound of ~ 10%.

3. RESULTS

3.1. Chemical analyses

Results from chemical analyses indicate that Zn is preferentially concentrated in the 500-2000 μm, 2-20 μm, and < 2 μm fractions, which contain about 8400 ppm, 11,200 ppm and 16,700 ppm Zn, respectively (Table 1). The amount of zinc in the bulk sample and in the size-fractions is well correlated with sulfur ($R^2 = 0.88$) and not with any other element (for example, $R^2 = 0.1$ for Zn-Fe).

Within the coarse grain fraction (500-2000 μm), Zn concentration varies from about 1800 ppm in organic particles (OP) to about 11,000 ppm in the porous black slags (PBS) (Table 2). S concentration amounts to 2000 ppm in white grains (WG), 7000-12,000 ppm in colored grains (CG) and black slags (NPBS, PBS), up to 110000 ppm in OP. The highest Fe concentrations are measured in CG (~ 23,000 ppm) and red grains (RG, ~ 49,500 ppm). All grains contain large amounts of Ca, with concentrations up to ~ 10.7% and 29 weight % in nonporous black slags and white grains, respectively. Therefore, variability in chemical composition corresponds to the variability in shape and color of sediment grains. The 2-20 μm fraction is composed of a mixture of clay aggregates and grains similar to coarse grains. Consequently, only the 500-2000 μm and the < 2 μm fractions were investigated in detail. The < 2 μm fraction is enriched in Zn (~ 16,700 ppm), Fe (~46,500 ppm), S (~ 21,000 ppm), P (~9500 ppm), Al (61,000 ppm) and Mg (~ 6000 ppm) compared to the bulk sediment. The mass proportion of Zn in each fraction was calculated from the relative mass of this fraction and its Zn concentration (Fig. 3A, B). Results show that the coarse fraction (500-2000 μm) contains 11% of total Zn, the 2-20 μm fraction 55%, and the < 2 μm fraction 12% (Fig. 3C).

3.2. Chemical extractions

As much as 82% of S and 76% of Zn were removed from the < 2 μm fraction by H_2O_2 (Table 3), suggesting a possible Zn-S association as already inferred from bulk chemical analysis. This treatment also removed a significant part of the Ca (45%) and Mn (14%). The removal of Ca likely results from the dissolution of $CaCO_3$ at the low pH (~ 2-3) of this extraction procedure as also reported by Shuman (1978). Only 56% of the Fe was removed by the CBD treatment, which is consistent with one cycle of treatment. This treatment extracted also 34% of Zn, 65% of P, 48% of Ca, and 27% of Mn. Simultaneous extraction of Zn and Fe suggests that Zn is partly bound to Fe (oxyhydr)oxides and the parallel extraction of Zn and P could arise from the dissolution of an iron phosphate constituent. The complexation of Ca^{2+} by citrate in solution could explain the high amount of extracted Ca (Stumm and Morgan, 1996). The relatively high amount of Mn extracted by the CBD treatment likely results from the reductive dissolution of manganese oxides, indicating that this treatment is not Fe-specific. The sum of Zn separately extracted by H_2O_2 and CBD amounted to ~ 110%, compared to ~89% when the two extractants were applied successively to the same sample, indicating that the two procedures are almost conservative. In conclusion, chemical extractions by H_2O_2, CBD, and H_2O_2+CBD treatments suggest that Zn is associated predominantly with S and, to a lesser extent, with oxidized Fe or Mn mineral species.

3.3. X-ray diffraction

Characteristic XRD patterns from the coarse and clay fractions are presented in Fig. 4 and minerals identified by this technique are listed in Tables 1 and 2. Quartz and calcite are predominantly present in the coarse fraction,

admixed with minor amounts of albite, microcline, hematite, willemite (Zn_2SiO_4) and sphalerite (ZnS). The XRD pattern shows a broad maximum between 28° – 33° 2θ (3.14 - 4.13 Å) originating from diffusion by amorphous material. In addition to the dominant quartz and calcite, sphalerite, calcium iron oxide, albite, illite, chlorite, kaolinite, and smectite were also detected in the < 2 μm fraction. XRD patterns of intermediate size fractions could be described as a mix of the two previous end member patterns. In summary, two Zn-bearing phases were identified by XRD: willemite and sphalerite.

3.4. μ-PIXE and μ-SXRF

3.4.1. Characterization of Zn-bearing coarse particles

μ-PIXE elemental maps of PBS grains showed that Zn, S, and Fe are irregularly distributed in the grains. The highest Zn concentrations were observed in sulfur-containing localized areas several tens of micrometers across (105,000 ppm Zn, 86,000 ppm S and 47,000 ppm Fe at point A in Fig. 5), whereas smaller Zn concentrations were observed in Fe rich zones (14,300 ppm Zn, 300 ppm S and 48,000 ppm Fe at point B in Fig. 5). In these two point analyses, moderate concentrations of Si (51,000 – 96,000 ppm), Ca (10,000-35,200 ppm), and tiny amounts of the other elements (Mg, K,...) were measured. At point C in Fig. 5, moderate concentrations of Zn and Fe were measured (44,000 ppm, and 21,000 ppm, respectively) with low S, Si and Ca amounts (5600 ppm, 1800 ppm and 9000 ppm, respectively), indicating that Zn is not just associated with Fe and S.

The presence of at least two predominant Zn species in PBS grains was shown in the plot of S vs. Zn intensities by two groups of points, one in which Zn and S are strongly correlated ($R^2 = 0.80$), and a second in which they are not (Fig. 6). No strong correlation was observed between S and Fe and between Zn and Fe (plots not shown). These findings extend to colored grains (CG), whereas only the Zn-S association was detected in nonporous black slags (NPBS) (data not shown).

3.4.2. Characterization of Zn-bearing fine particles

μ-SXRF elemental maps of the < 2 μm fraction showed that Zn, S and Fe are heterogeneously distributed (Fig. 7). High Zn concentrations were found in (S,Fe)-rich grains several micrometers in diameter (points A and B in Fig. 7), but Zn and Fe were also associated in larger and more diffuse areas of the clay matrix. The existence of two Zn chemical associations was confirmed by the plots of μ-SXRF intensities (Fig. 8). The first type of association corresponds to the group of points labelled I and II in Figure 8. In these two groups Fe and S are strongly correlated (Fig. 8C, $R^2 = 0.76$-0.93) and Zn and Fe ($R^2 = 0.63$-0.66), and Zn and S ($R^2 = 0.51$-0.56), are less (Fig. 8A, B). Group I in Fig. 8 corresponds to point A in Fig. 7, and group II to point B in Fig. 7. Because they lack other major elements, these grains could correspond to a Zn-Fe-S solid solution or to an intimate mixture of pyrite (FeS_2) and sphalerite, and then the two observed correlations (I and II) to a different pyrite/sphalerite

ratio. Figure 7 shows that Zn is concentrated preferentially in the center of the grains and Fe in the outer region. This chemical differentiation may result from the initial precipitation of a (Fe,Zn) sulfide solid solution during the smelting process followed by the precipitation of FeS_2 after all the Zn was depleted from the melt. As these sulfide grains are clearly not authigenic but inherited from the smelting process, another explanation is the preferential leaching of Zn from the (Fe,Zn) sulfide grains after their formation. According to this alternative, these grains would have dissolved incongruently because Fe in FeS_2 and Zn in ZnS have the same solubility (logKs,ZnS =-10.9, Dyrssen and Kremling, 1990; logKs,FeS_2= -16.4, Davison, 1991). The preferential leaching of Zn may have happened in nature or during the sample preparation. These sulfur grains are clearly bigger than 2 μm and, consequently, their presence in the clay fraction stems from an imperfect grain-size separation of the < 2 μm fraction. However, similar grains, but of a smaller size (< 2 μm), were observed by Scanning Electron Microscopy (SEM) (data not shown), supporting their pervasive presence. The second type of Zn association corresponds to the points that lack S and are reasonably well correlated to Fe (Fig. 8A, R^2 = 0.56). In summary, μ-SRXF suggests the existence of two Zn species in the < 2 μm fraction of the sediment, one containing S and Fe and present as individualized grains, and a second containing Fe, but no S, distributed throughout the clay matrix.

3.5. Powder EXAFS spectroscopy

Figures 9 and 10 show Zn K-edge EXAFS spectra and RSFs for the raw sediment (Raw), the various size fractions (WGC, DGC, NPBS, PBS, CG, Raw <2 μm, CBD <2 μm, H_2O_2+CBD <2 μm and <0.2 μm), and some individual grains (NPBSg1, NPBSg2, PBSg, CGg) together with two reference compounds, sphalerite and zincite (ZnO). The CGg spectrum is clearly much different from all others, and its phase, amplitude and shape were satisfactorily simulated by 62% of ZnO (Fig. 9A). Therefore, this grain contains ZnO as the major Zn species, and the 38% decrease in amplitude compared to the reference is likely due to a self-absorption effect (Troger et al., 1992; Castaner and Prieto, 1997), since the grains are clearly heterogeneous and locally can contain high Zn concentrations. As will be shown below, spectra of the other samples are not affected by this phenomenon.

Significant differences are observed among other EXAFS spectra. For instance, the PBS spectrum has a notable higher frequency and amplitude than the <0.2μm spectrum. Spectra could be classified in three groups on the basis of the position of first RSF peak (Fig. 9B, 10A and 10B). Samples of the first group include Raw, PBS, PBSg, NPBS, NPBSg1, NPBSg2, Raw<2μm and CBD<2μm and have their first peak centered at R+ΔR = 1.96 Å, as ZnS (Fig. 9B). Samples of the second group encompass CGg, WGC, H_2O_2+CBD<2μm and <0.2μm and have their first peak at R+ΔR = 1.59 Å as ZnO (Fig. 10A). DGC and CG comprise the third group and are characterized by a split of the first peak with maxima at R+ΔR = 1.59 Å and R+ΔR = 1.96 Å (Fig. 10B). Considering that the ΔR value is about -0.3 to -0.4

Å (Teo, 1986), a R+ΔR value of 1.96 Å is typical of the Zn-S bond length (2.34 Å in ZnS). Likewise, the R + ΔR = 1.59 Å value matches the Zn-O bond length (1.96 Å in ZnO).

For the fine fractions (Raw<2μm, CBD<2μm, H_2O_2+CBD<2μm and <0.2μm) no angular dependence of EXAFS spectra was observed. Since texture goniometry indicated that clay particles are significantly oriented in the film plane, this result could be interpreted by the absence of Zn-containing phyllosilicates. However, clear evidence will be given below that Zn is partly bound to phyllosilicates, and the absence of polarization effect suggests that the Zn-clay particles are not aligned in the film plane for a specific reason.

3.5.1. Identification of Zn species

For a given number of principal components, the higher the number of experimental spectra, the more accurate is the metal species determination. For this reason, PCA analysis was performed on the whole set of spectra except CGg because preliminary analysis indicated that the ZnO species was only present in CGg.

Figures 11 and 12 show experimental spectra reconstructed using a combination of the first two, three, and four principal components. The first two components satisfactorily reproduced the majority of sample spectra, except WGC (R = 0.42), DGC (R = 0.22), CG (R = 0.28), H_2O_2+CBD < 2 μm (R = 0.39) and < 0.2 μm (R = 0.28) in the 2.5-10.0 $Å^{-1}$ range (Fig. 11). The WGC (R = 0.10) and H_2O_2+CBD (R = 0.09) spectra were well reproduced with the three first components, but this model still failed to account for DGC (R = 0.13), CG (R = 0.18) and < 0.2 μm (R = 0.13) in the 7.0 – 8.7 $Å^{-1}$ interval, in the 6.3 - 7.8 $Å^{-1}$ interval, and in the 5.8 – 7.5 $Å^{-1}$ interval, respectively (Fig. 12A). Finally, adding the fourth and last component improved the simulation of DGC (R = 0.12), CG (R = 0.17) and < 0.2 μm (R = 0.07) spectra (Fig. 12B). As is evident from a visual inspection of Figure 12B, this four-component model yielded a better match of the phase in the 7.0 – 8.7 $Å^{-1}$ interval for DGC, in the 6.3 - 7.8 $Å^{-1}$ interval for CG, and in the 5.8 – 7.5 $Å^{-1}$ interval for < 0.2μm. This improvement of the spectral match did not result in a substantial reduction of the fit residual R factor because the difference between the experimental and the simulated spectra is comparable to the noise level. Consequently, three, and probably four, independent EXAFS spectra (i.e. Zn species) are necessary and sufficient to describe quantitatively the thirteen experimental EXAFS spectra. Additional support for the existence of a fourth component will be provided by the least-squares fitting procedure.

The four most likely Zn species were then identified by target transformation of reference spectra in our Zn database. The best spectral match was obtained with willemite, sphalerite, Zn-sorbed ferrihydrite (ideally $5Fe_2O_3.9H_2O$) (ZnFh) used as a proxy for Zn bound to Fe (oxyhydr)oxides, and the trioctahedral smectite Zn-kerolite ($Si_4(Zn_{0.75}Mg_{2.25})O_{10}(OH)_2.nH_2O$) (Znker) used as a proxy for Zn-containing phyllosilicates (Fig. 13). The spectral agreement is good for willemite (R = 0.19), ZnS (R = 0.20) and ZnFh (R = 0.27), with all features correctly reproduced, and fair for ZnKer (R = 0.33). The reliability of this Zn species determination is assessed in Figure 13 by comparing the experimental

and recalculated spectra for zincite (R = 0.74), franklinite ($ZnFe_2O_4$, R = 0.80) and Zn-containing goethite (α(Fe,Zn)OOH, R = 0.40). The presence of willemite and sphalerite in the samples is in agreement with XRD results. The Fe (oxyhydr)oxide and phyllosilicate Zn species were not detected by XRD, but are positively identified by EXAFS owing to its metal specificity and sensitivity to short-range ordering. Note that these two additional species are consistent with the μ-SXRF maps of the < 2μm fraction, which showed that Zn is tightly associated with Fe throughout the clay matrix at the micron scale (natural phyllosilicates generally contain Fe).

3.5.2. Quantification of Zn species

The proportion of each Zn species in the various samples was then determined by least-squares fitting of the experimental EXAFS spectra with linear combinations of the reference spectra. Simulations were performed using, successively, one, two, three and four Zn species, and a given fit was retained if the factor of merit R decreased significantly (more than 20%) in comparison to the previous simulation. Best-fit calculations along with the experimental spectra are shown in Figures 14 and 15 and in Table 4. For example, the one-component fit for the raw sediment was clearly unsatisfactory (Fig. 14A, R = 0.40), and its EXAFS spectrum could be correctly simulated (R = 0.18) by assuming a combination of ZnS and ZnFh. Adding a third component did not improve the fit (R = 0.18, not shown). The frequency between 6.2 and 7.0 $Å^{-1}$ is not reproduced correctly by the simulation because the ZnS reference presents a narrow feature at this energy. The absence of this feature in the sediment spectrum likely originates from a lower crystallinity of ZnS, leading to a loss of higher distance atomic shell correlations and, accordingly, to a decrease of higher frequency wave contributions. Apart from CGg, in which Zn is speciated as ZnO, three Zn species were identified in the coarse fraction : ZnS, ZnFh and willemite (Fig. 14, Table 4). The distribution of Zn species in the wet-ground coarse fraction (WGC, 22% ZnS + 42% ZnFh + 40% willemite) differed from the one found in the dry-ground coarse fraction (DGC, 52% ZnS + 30% ZnFh + 20% willemite), indicating that wet grinding partly dissolved ZnS, thus enhancing the sensitivity of EXAFS to residual phases, namely Fe (oxyhydr)oxides and willemite. The powder (NPBS) and individual grains (NPBSg1 and NPBSg2) of nonporous black slags contain only ZnS (Fig. 14D, E and F), whereas both ZnS and ZnFh are present in porous black slags (PBS and PBSg, Fig. 14G and 14H). This result is in agreement with μ-PIXE, which showed only a Zn-S association in NPBSs (data not shown) and a Zn-S and Zn-Fe association in PBSs (Fig. 5). The powder and individual grains of each black slag fraction have similar proportion of Zn species, which indicates that Zn speciation is homogenous from one grain to another. In contrast, the colored grain powder (CG) could be described by a combination of 51% ZnS + 36% ZnFh + 19% willemite (Fig. 14I), whereas only ZnO was detected in the studied individual grain (CGg). Therefore, the colored grain chosen for EXAFS analysis was not representative of the CG fraction, and ZnO is thought to amount to less than 10% of total Zn in this fraction. This finding points out the difficulty in sampling heterogeneous systems, and the necessity of combining bulk and

individual grains or laterally resolved analyses to evaluate the representativity of a particular species. In the present case, the proportion of ZnO in the whole sediment is likely less than a few percent. Given that the majority of Zn in the coarse fraction is contained in NPBS, PBS and CG (87%, Table 2), the Zn speciation in NPBS + PBS + CG , weighted by the Zn concentration in each class of grains, should be conservative with that in the coarse fraction (DGC). The relative amount of Zn species calculated for NPBS + PBS + CG is 69% ZnS + 20% ZnFh + 3% willemite (Table 4) compared to 52% ZnS + 30% ZnFh + 20% willemite for DGC. This calculation overestimates ZnS (+17%) and underestimates ferrihydrite (-10%) and willemite (-17%). This discrepancy can be attributed to the omission of the other types of grains (red grains, white grains, and organic particles), which represent 13% of total Zn, and to an underestimation of the proportion of colored grains, which are the richest in willemite. Indeed, grey grains have been classified as NPBS, but they may have a CG-like composition. In conclusion, in the coarse fraction, Zn is partitioned between three major phases, ZnS, Fe (oxyhydr)oxides, and willemite, the proportion of which amounts to about 52%, 30%, and 20%, respectively.

Two components were sufficient to fit EXAFS spectra of the clay (< 2µm) and fine (<0.2 µm) fractions (Fig. 15). The Raw<2µm fraction was correctly fitted with 58% ZnS and 52% ZnFh. These two species were also identified in CBD<2µm, but the amount of ZnFh was lower as expected owing to the partial dissolution of Fe (oxyhydr)oxides during the CBD treatment (Fig. 15B). In these two samples, the narrow feature between 6.2 and 7.0 $Å^{-1}$ was again not correctly reproduced by the simulation, probably because of a lower crystallinity of ZnS in the sediment, as mentioned previously for sample Raw. In H_2O_2+CBD<2µm, there was no ZnS left and, consequently, the minor ZnKer component was revealed together with ZnFh (Fig.15C). Likewise, the untreated <0.2µm sample contained only ZnKer and ZnFh, indicating that the size of ZnS grains in the sediment is larger than 0.2µm. ZnFh represents the major pool of Zn in the <0.2µm fraction (71%, Fig. 15D). Since the fine fraction does contain Zn-bearing phyllosilicates, this species was added to the simulation of Raw<2µm, but this three-species model (ZnS + ZnFh + ZnKer) failed to improve the two-species model (ZnS + ZnFh). Therefore, the Zn-phyllosilicate species firmly identified in the chemically treated and size fractionated sediment samples likely represents less than about 10-20% of total Zn in the clay fraction, and even less in the raw sediment. This explains why this species went undetected in the analysis of the Raw sample (Fig. 14A).

4. DISCUSSION

4.1. Speciation of Zn in the coarse fraction

In the coarse fraction, sphalerite, willemite, zincite and Zn-containing Fe (oxyhydr)oxide were identified by EXAFS spectroscopy. Sphalerite, the presence of which was suggested by µ-PIXE, and detected by XRD and quantified by EXAFS spectroscopy, is the major Zn species of this fraction and

is localized in smelting residues (black slags and colored vitreous grains). Thiry and van Oort (1999) showed that in the pyrometallurgical process, up to 20% of zinc can be lost due to incomplete oxidation of ZnS, generating ZnS-containing slags. This mineral was also positively identified by XRD and SEM in dusts emitted by a smelter processing zinc and lead sulfide ores located nearby our sampling site (Sobanska et al., 1999). Although our results unambiguously demonstrate that ZnS arises primarily from anthropogenic activities, ZnS precipitation in the anoxic sediment cannot be dismissed because the measured potential of the dredged sediment was ~180mV. The occurrence of diagenetic ZnS was also reported by Webb et al. (2000) in Zn contaminated sediment from Lake DePue, Illinois. ZnS particles were also identified recently by chemical extractions, XRD, and SEM in a stream sediment near a gold mining site in South Korea (Song et al., 1999), and by EXAFS spectroscopy in an anoxic sediments near a mining area in Anglesey, Wales (Parkman et al., 1996) and in estuary sediments contaminated by military and industrial activities in the San Francisco Bay, California (O'Day et al., 2000).

Willemite was identified by XRD in the coarse fraction, and by EXAFS spectroscopy in the coarse fraction and colored grains. No Si-Zn correlation was observed by μ-PIXE in colored grains because of the overwhelming presence of Si in quartz and other silicates (Table 2). Willemite is a high temperature anhydrous silicate that originates from the smelting processes. This Zn species was detected in smelter-impacted soils by XRD (Thiry and van Oort, 1999), and by XRD and EXAFS (Manceau et al., 2000). The third high temperature mineral identified in this study is zincite. It is clearly not of paramount importance because it was detected in only one specimen of colored grain (CG) and not in the powdered coarse grain fraction. This chemical heterogeneity is consistent with the large range of colors exhibited by sediment grains spanning from light blue, green and grey to darker colors. ZnO is the product of ZnS oxidation in smelters and it was identified by Sobanska et al. (1999) in smelter dusts and by Thiry and van Oort (1999) in soils located near a Zn foundry. Therefore, ZnO identified in this study most likely originates from the nearby (Zn,Pb) smelters. Additional evidence for the anthropogenic origin of zincite, willemite and sphalerire is the occurrence of mullite in PBS and CG grains as indicated by XRD. Indeed, mullite is also a high temperature mineral which was identified in smelter-impacted soils (Thiry and van Oort, 1999) and in industrial alumino-silicate ashes (Hammade, 2000).

Zn-sorbed ferrihydrite-like species were pervasive in all coarse particles except NPBS using μ-PIXE and EXAFS spectroscopy. Though EXAFS allows neither firm identification of the nature of the Fe (oxyhydr)oxide Zn is bound to, nor determination of its uptake mechanism (e.g., adsorption, lattice substitution), the presence of well-crystallized Zn-substituted Fe (oxyhydr)oxides can be dismissed because it has a distinctly different EXAFS spectrum (Fig. 13 and Manceau et al., 2000). Since ferrihydrite is the most common ferric phase formed during the oxidative dissolution of pyrite (FeS_2) (Cornell and Schwertmann, 1996; Bigham et al., 1996), and given its high metal sorption capacity (Davis and Kent, 1990; Spadini et al., 1994; Cornell and Schwertmann, 1996; Martinez and McBride, 1998), it is the most probable Zn-containing ferric phase. The weak porosity of NPBS accounts for the

absence of secondary phases, such as Zn-sorbed ferrihydrite, in these grains. This Zn species was reported in the bed sediment from an acid mine drainage system (Hochella et al., 1999), in mine tailings containing sphalerite and pyrite, and in contaminated sediments (Song et al., 1999).

4.2. Speciation of Zn in the clay fraction

In the fine fraction of the sediment, three Zn species were identified : sphalerite, Zn-sorbed ferrihydrite and Zn-containing phyllosilicate. Size fractionation coupled with μ-SXRF and EXAFS showed that ZnS occurs in grains larger than 0.2 μm. This finding is consistent with the identification by EXAFS spectroscopy, electron microscopy, and secondary ion mass spectrometry of sphalerite grains smaller than 1 μm in sediments from a mine drainage area in the Tri-State Mining District (Kansas, Missouri, Oklahoma) (O'Day et al., 1998). As in the coarse fraction, Zn-sorbed ferrihydrite is thought to result from the weathering of iron and zinc sulfides. The Zn-containing phyllosilicate was readily detected in the < 0.2 μm fraction, but only after dissolving ZnS and ZnFh in the <2 μm fraction. In this dredged sediment, Zn released by the weathering of primary minerals (ZnS, willemite) is essentially taken up by poorly-crystallized secondary Fe (oxyhydr)oxides and, to a lesser degree, by phyllosilicates, which amounts to less than about 10-20 % in the fine fraction. The lack of angular dependence observed for raw and chemically treated fine fractions, including H_2O_2+CBD < 2 μm in which about half the Zn is bound to phyllosilicates, suggests that the Zn-containing phyllosilicates either occur as surface coatings on other grains or as extremely fine, gel-like, neoformed clay particles. This finding suggests that this Zn pool coprecipitated with dissolved silica to form poorly crystallized clay particles and did not sorb on pre-existing phyllosilicate particles.

4.3. Fate of Zn

The anthropogenic Zn grains found in this sediment can have several origins. The metalliferous particles may have been transported in air from the chimneys of the nearby foundries to their resting place in the surrounding soils and rivers, as suggested by Sobanska (1999). This is probably the case for the fine grains because 70% of particles emitted from chimney stacks are less than 10μm in size (Sobanska et al., 1999). Coarse grains likely result from the erosion of the nearby slag tailings (Loyaux-Lawniczak, 1999; Sobanska, 1999) or from ore and slag shipping in canals. When dredged sediments are deposited on soils, the oxidation of ZnS releases soluble Zn, and this process constitutes a potential hazard because Zn can migrate to aquifers or be taken up by plants (Sarret et al., 1998; Salt et al., 1999; Marseille et al, 2000). The sorption of dissolved Zn by soil constituents, such as Fe (oxyhydr)oxides and phyllosilicates, or its precipitation with other solutes can decrease this hazard. In terrestrial waters silica concentrations range from 10 ppm to 80 ppm, and this worldwide homeostasis is largely controlled by the solubility of quartz (11 ppm; Rimstidt, 1997) and amorphous silica (116 ppm; Rimstidt and Barnes, 1980). In this context, solutions percolating in Zn-contaminated soils are

supersaturated or near saturation with respect to Zn-phyllosilicate, and this constituent can readily precipitate, for instance on quartz surfaces (Manceau et al, 1999; Manceau et al., 2000), thereby reducing the mobility of Zn. Dissolved Zn and Si concentrations and the pH value measured after equilibrating our sediment for 24 hours in deionized water were 1.2 ± 0.12 mg/L, 5.2 ± 0.22 mg/L and 7.2, respectively. Placing these values in the $[Zn]_{aq}$ = f(pH) equilibrium diagram for Zn phyllosilicate (Fig. 26 in Manceau et al., 2000) confirmed that dissolved Zn was actually saturated with respect to phyllosilicates. In addition to quartz and amorphous silica, which are overwhelmingly present in soils and can provide enough dissolved silica to immobilize Zn, contaminated sediments or wastes often contain pyrite. Under oxidizing conditions, pyrite releases ferric iron which precipitates as hydrous (oxyhydr)oxides having a high surface reactivity and affinity for metals. This study suggests that these two physico-chemical processes (i.e., Zn-Si precipitation and Zn sorption on ferrihydrite) operate in the present sediment and contribute to reduce Zn mobility.

5. CONCLUSION

In this study we succeeded to speciate qualitatively and quantitatively Zn-bearing mineral phases in a smelter-impacted sediment. Three Zn minerals released in the environment by smelting plants were identified, sphalerite, willemite, and zincite, in decreasing order of abundance. Zinc released by the weathering of these primary minerals is bound predominantly to Fe (oxyhydr)oxides and, to a lesser extent, to phyllosilicates. Identifying trace metal species in natural matrices is complex and requires the combined use of structural and chemical techniques. In this work, EXAFS spectroscopy, complemented by a rigorous mathematical analysis of EXAFS spectra using a principal component analysis and least-squares fitting procedure, was employed in combination with size-fractionation, chemical treatments, and laterally resolved techniques, namely μ-PIXE and μ-SXRF. This meaningful and multitechnique study provides a baseline for further quantitative studies on the speciation of metals in dilute and multi-component systems of environmental relevance.

Acknowledgments. The authors acknowledge O. Proux on BM32 at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble, and A. McDowell and R. Celestre on 10.3.2 at the Advanced Light Source (ALS) in Berkeley, for their assistance in the collection of X-ray absorption spectra. We also acknowledge L. Daudin and the staff of the Laboratoire Pierre Süe (LPS) for their assistance in collecting and treating PIXE data. We are grateful to the ESRF, the ALS and the LPS for the provision of beamtime.

REFERENCES

Bertsch P. M., Hunter D. B., Nuessle P. R., and Clark S. B. (1997) Molecular characterization of contaminants in soils by spatially resolved XRF & XANES spectroscopy. *J. Phys. IV* **C2**, 817-818.

Bigham J. M., Schwertmann U., Traina S. J., Winland R. L., and Wolf M. (1996) Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2111-2121.

Castaner R. and Prieto C. (1997) Fluorescence detection of extended X-ray absorption fine structure in thin films. *J. Phys. III* **7**, 337-349.

Cornell R. M. and Schwertmann U. (1996) *The iron oxides, structure, properties, reactions, occurrence and uses*. VCH Publishers. New-York, USA.

Davis J. A. and Kent D. B. (1990) Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In *Reviews in mineralogy vol 23 : Mineral-water interface geochemistry* (ed. MF Hochella Jr and AF White), Mineral. Soc. Am.., Washington, USA. pp. 177-260.

Davison W. (1991) The solubility of iron sulfides in synthetic and natural waters at ambient temperatures. *Aquat. Sci.* **53/54**, 309-329.

Dyrssen D. and Kremling K. (1990) Increasing hydrogen sulfide concentration and trace metal behavior in the anoxic baltic waters. *Mar. Chem.* **24**, 143-153.

Fay M. J., Proctor A., Hoffmann D. P., Houalla M., and Hercules D. M. (1992) Determination of the Mo surface environment of Mo/TiO_2 Catalysts by EXAFS, XANES and PCA. *Mikrochim. Acta* **109**, 281-293.

Hammade N. V. (2000) Caractérisation et valorisation des déchets et sous-produits industriels dans le domaine du génie civil et en technique routière. Ph. D. thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, France.

Hazemann J.L., Nayouf K. and De Bergevin F. (1995) Modelisation by finite elements of sagittal focusing. *Nucl. Instrum. Methods* **B97**, 547-550.

Hesterberg D., Sayers D. E., Zhou W., Plummer G. M., and Robarge W. P. (1997) X-ray absorption spectroscopy of lead and zinc speciation in a contaminated groundwater aquifer. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2840-2846.

Hochella M. F., Moore J. N., Golla U., and Putnis A. (1999) A TEM study of samples from acid mine drainage systems: metal-mineral association with implications for transport. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3395-3406.

Jackson M. L. (1985) Soil chemical analysis - Advanced course. *2nd edition, 11th printing. Published by the author, Madison, USA .53705.*

Loyaux-Lawniczak S. (1999) Mécanismes d'immobilisation du chrome dans les sols : diagnostic de la pollution d'une friche industrielle et réactivité des ions chromates vis-à-vis du fer divalent. Ph. D. thesis, Université Henri Poincaré, Nancy I, France.

McDowell A. A., Lamble C. M., Celestre R. S., Patel J. R., and Padmore H. A. (1998) Progress towards sub-micron hard x-ray imaging using elliptically bent mirrors and its implications. *SPIE Conference on X-ray microfocusing : applications and techniques, San Diego, California, July 1998* **3449**, 137-144.

Manceau A., Boisset M. C., Sarret G., Hazemann J. L., Mench M., Cambier P., and Prost R. (1996) Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1540-1552.

Manceau A., Bonnin D., Stone W. E. E., and Sanz J. (1990) Distribution of Fe in the octahedral sheet of trioctahedral micas by polarized EXAFS. Comparison with NMR results. *Phys. Chem. Minerals* **17**, 363-370.

Manceau A., Chateigner D., and Gates W. P. (1998) Polarized EXAFS, distance-valence least-squares modeling (DVLS), and quantitative texture analysis approaches to the structural refinement of Garfield nontronite. *Phys. Chem. Minerals* **28**, 347-365.

Manceau A. and Combes J. M. (1988) Structure of Mn and Fe oxides and oxyhydroxides : a topological approach by EXAFS. *Phys. Chem. Minerals* **15**, 283-295.

Manceau A., Lanson B., Schlegel M. L., Hargé J. C., Musso M., Eybert-Bérard L., Hazemann J. L., Chateigner D., and Lamble G. M. (2000) Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Am. J. Sci.* **300**, 289-343.

Manceau A. and Schlegel M.L. (2001) Texture effect on polarized EXAFS amplitude. *Phys. Chem. Minerals* **28**, 52-56.

Manceau A., Schlegel M.L., Nagy K.L., and Charlet L. (1999) Evidence for the formation of trioctahedral clay upon sorption of Co^{2+} on quartz. *J. Colloid Interface Sci.* **220**, 181-197.

Marseille F., Tiffreau C., Laboudigue A., and Lecomte P. (2000) Impact of vegetation on the mobility and bioavailability of trace elements in a dredged sediment deposit : a greenhouse study. *Agronomie* **20**, 547-556.

Martinez C. E. and McBride M. B. (1998) Solubility of Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} and Zn^{2+} in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxides. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 743-748.

Maxwell J. A., Campbell J. L., and Teesdale W. J. (1989) The Guelph PIXE software package. *Nucl. Instrum. Methods* **B43**, 218-230.

Mehra O. P. and Jackson M. L. (1960) Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Proceedings of the Seventh National Conference on Clays and Clay Minerals, Clays Clay Miner., London, Pergamon Press*, 317-327.

Mesjasz-Przybylowicz J., Grodzinska K., Przybylowicz W. J., Godzik B., and Lukaszewska G. S. (1999) Micro-PIXE studies of elemental distribution in seeds of silene vulgaris from a zinc dump in Olkusz, southern Poland. *Nucl. Instrum. Methods* **B 58**, 306-311.

O'Day P. A., Carroll S. A., Randall S., Martinelli R. E., Anderson S. L., Jelinski J., and Knezovich J. P. (2000) Metal speciation and bioavailability in contaminated estuary sediments, Alameda Naval Air Station, California. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3665-3673.

O'Day P. A., Carroll S. A., and Waychunas G. A. (1998) Rock-water interactions controlling zinc, cadmium, and lead concentrations in surface waters and sediments, US Tri-State Mining District. 1 : Molecular identification using X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 943-955.

Ostergren J. D., Brown Jr G. E., Parks G. A., and Tingle T. N. (1999) Quantitative speciation of lead in selected mine tailings from Leadville, CO. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1627-1636.

Parkman R. H., Curtis C. D., Vaughan D. J., and Charnock J. M. (1996) Metal fixation and mobilisation in the sediments of Afon Goch estuary - Dulas Bay, Anglesey. *Appl Geochem.* **11**, 203-210.

Quevauviller P., Rauret G., Muntau H., Ure A. M., Rubio R., Lopez-Sanchez J. F., Fiedler H. D., and Griepink B. (1994) Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius J. Anal. Chem.* **349**, 808-814.

Ressler T., Wong J., Roos J., and Smith I. L. (2000) Quantitative speciation of Mn-bearing particulates emitted from autos burning (methylcyclopentadienyl) manganese tricarbonyl-added gasolines using XANES spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 950-958.

Rimstidt J. D. (1997) Quartz solubility at low temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 2553-2558.

Rimstidt J.D., and Barnes H. L. (1980) The kinetics of silica-water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1683-1699.

Salt D. E., Prince R. C., Baker A. J. M., Raskin I., and Pickering I. J. (1999) Zinc ligands in the metal hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* as determined using X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 713-717.

Sarret G., Manceau A., Cuny D., VanHaluwyn C., Déruelle S., Hazemann J. L., Soldo Y., Eybert-Bérard L., and Menthonnex J. J. (1998a) Mechanisms of lichen resistance to metallic pollution. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3325-3330.

Schlegel M. L., Manceau A., Charlet L., Chateigner D., and Hazemann J. L. (2000) Sorption of metal ions on clay minerals. III. Nucleation and growth of Zn phyllosilicate on the edges of hectorite. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, submitted

Schlegel M. L., Manceau A., Chateigner D., and Charlet L. (1999) Sorption of metal ions on clay minerals. I.Polarized EXAFS evidence for the adsorption of Co on the edges of hectorite particles. *J. Colloid Interface Sci.* **215**, 140-158.

Shuman L. M. (1978) Zinc, manganese, and copper in soil fractions. *Soil Sci.* **127**, 10-17.

Singh S. P., Tack F. M., and Verloo M. G. (1998) Heavy metal fractionation and extractability in dredged sediment derived surface soils. *Water Air Soil Pollut.* **102**, 313-328.

Sobanska S. (1999) Etude de la spéciation du plomb et du zinc dans des poussières industrielles et dans un sol contaminé. Ph. D. thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, France.

Sobanska S., Ricq N., Laboudigue A., Guillermo R., Brémard C., Laureyns J., Merlin J. C., and Wignacourt J. P. (1999) Microchemical investigations of dust emitted by a lead smelter. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1334-1339.

Song Y., Wilson M. J., Moon H. S., Bacon J. R., and Bain D. C. (1999) Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particle size fractions of some wastes, sediments and soils in Korea. *Appl. Geochem.* **14**, 621-633.

Spadini L., Manceau A., Schindler P. W., and Charlet L. (1994) Structure and stability of Cd^{2+} surface complexes on ferric oxides. *J. Colloid Interface Sci.* **168**, 73-86.

Stumm W. and Morgan J. J. (1996) *Aquatic chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters*. Wiley interscience. New York, USA.

Tessier A., Campbell P. G. C., and Bisson M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51**, 844-851.

Thiry M. and van Oort F. (1999) Les phases minérales majeures et mineures d'une friche industrielle de métallurgie des métaux non-ferreux : état d'altération, évolution géochimique et devenir des métaux polluants du site de Mortagne-du-Nord. In *Spéciation des métaux dans le sol*, Publications Ecrin, Paris, France. pp. 108-135.

Tiffreau C., Marseille F., Isaure M. P., Lors C., Laboudigue A., Branchu P., and Lecomte P. (1999) Impact of contaminated dredged sediment deposits on clean soils: an interdisciplinary study of the mobility and bioavailability of the metallic pollution. *4th Conference on Characterisation And Treatment of Sediments (CATS), Antwerpen, Belgium, September 15-17, Eds De Schutter G*, 243-252.

Trocellier P. (1996) Theoretical and practical aspects of nuclear microprobe analysis of solid surfaces and bulk solids. *Microsc. Microanal. Microstruct.* **7**, 235-254.

Troger L., Arvanitis D., Baberschke K., Michaelis H., Grimm U., and Zschech E. (1992) Full correction of the self-absorption in soft-fluorescence extended x-ray-absorption fine structure. *Phys. Rev. B* **46**, 3283-3289.

Wasserman S. R. (1997) The analysis of mixtures : application of principal component analysis to XAS spectra. *J. Phys. IV* **7**, 203-205.

Wasserman S. R., Allen P. G., Shuh D. K., Bucher J. J., and Edelstein N. M. (1999) EXAFS and principal component analysis : a new shell game. *J. Synchrotron Rad.* **6**, 284-286.

Webb S.M., Leppard G.G., and Gaillard J.F. (2000) Zinc speciation in a contaminated aquatic environment: characterization of environmental particles by analytical electron microscopy. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1926-1933.

Xenophontos L., Stevens G., and Przybylowicz W. J. (1999) Micro-PIXE elemental imaging of pyrites from the Bulawayan-Bubi Greenstone Belt, Zimbabwe. *Nucl. Instrum. Methods* **B150**, 496-501.

Table 1. Average concentration of major and trace elements and mineralogy of the sediment.

Size fraction (µm)	Bulk	500-2000	200-500	50-200	20-50	2-20	< 2	< 0.2
Weight %		9	25	14	13	34	5	<0.1
				Elemental concentrations (ppm)				
Na	3100	3500	1800	2000	6700	3000	1700	1600
Mg	3700	6000	1200	1000	3300	4600	6200	9200
Al	28500	39300	10500	10500	36100	48700	61000	85900
P	3600	1700	380	1000	2700	6400	9300	1700
S	12800	7700	2000	4600	7000	17000	20600	940
K	9500	13200	4600	6800	13700	10600	12000	17100
Ca	50000	85900	19600	20800	15000	58400	34400	9000
Mn	270	480	120	130	260	390	530	420
Fe	18400	16100	4100	4800	17800	36300	46300	61700
Zn	6600	8400	2400	1300	5500	11200	16700	910
Pb	770	1000	300	210	780	1600	1900	2900
				Mineralogy				
	Quartz	Quartz	Quartz	Quartz	Quartz	Quartz	Quartz	Quartz
	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Microcline	Calcite	Calcite	
	Albite	Albite		Albite		Albite	Albite	
	Microcline	Microcline				Microcline	Microcline	
	Hematite	Hematite				Hematite	Sphalerite	
		Willemite					Calcium	
		Sphalerite					iron oxide	
							Illite	Illite
							Smectite	Smectite
							Kaolinite	Kaolinite
							Chlorite	Chlorite

Table 2. Average concentration of major and trace elements and mineralogy of grains from the coarse fraction of the sediment.

	NPBS	PBS	CG	RG	WG	OP
Weight %	20	40	27	4	8	1
			Elemental concentrations (ppm)			
Na	3800	4700	4600	5000	750	<dl*
Mg	5900	2900	8800	6800	1100	<dl*
Al	27100	31100	62200	79100	5100	<dl*
P	200	530	170	1300	610	150000
S	10500	12000	7000	3600	2000	110000
K	12700	14100	20500	28300	2000	3900
Ca	107000	13500	60600	29100	236000	36300
Mn	330	360	930	450	340	150
Fe	13500	14300	23100	49500	2500	6700
Zn	7700	11000	5000	5100	1900	1800
Pb	820	1400	650	600	120	70
			Mineralogy			
	Quartz Calcite Albite Iron phosphate	Quartz Calcite Mullite Albite	Quartz Calcite Mullite Albite	Quartz Calcite Hematite Microcline	Quartz Calcite Aragonite	na$^{\$}$

*<dl : under detection limit

$^{\$}$na : not analyzed

Table 3. Percentage of elements removed by chemical extractions from the < 2 µm fraction of the sediment.

	H_2O_2	CBD	H_2O_2+CBD
Mg	5	5	5
Al	2	4	8
P	0	65	69
S	82	na*	na*
K	7	15	18
Ca	45	48	73
Fe	1	56	49
Mn	14	27	14
Zn	76	34	89
Pb	2	23	27

*na : not analyzed

Table 4. Nature and proportion of Zn species in sediment samples.

Samples	ZnS (%)	ZnFh (%)	Willemite (%)	ZnKer (%)	ZnO (%)	R*
Raw sediment	73	40				0.18
Powder from coarse fraction						
DGC	52	30	20			0.20
WGC	22	42	40			0.25
NPBS	103					0.27
PBS	83	36				0.19
CG	51	36	19			0.22
NPBS+PBS+CG$^{\$}$	69	20	3			
Individual grains from coarse fraction						
NPBSg1	115					0.24
NPBSg2	115					0.24
PBSg	77	30				0.19
CGg					62	0.23
Fine fractions						
Raw<2µm	58	52				0.21
CBD<2µm	80	37				0.17
H_2O_2+CBD<2µm		52		50		0.27
<0.2µm		71		32		0.28

*R is the best-fit criterion : $R = \Sigma|(k^3\chi_{exp}-k^3\chi_{model})| / \Sigma|k^3\chi_{exp}|$

The precision on the proportion of Zn species is ~ 10 %.

$^{\$}$: Sum of the three types of grain weighted by the proportion of Zn.

FIGURES

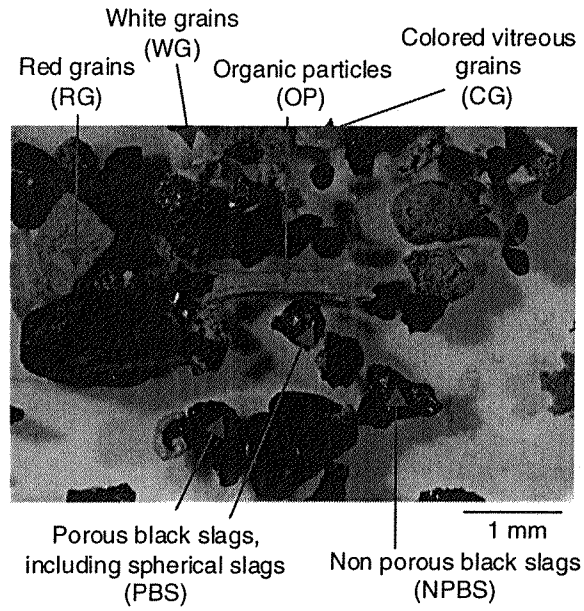


Figure 1: Coarse fraction (500-2000 μm) of the sediment observed with a binocular microscope.

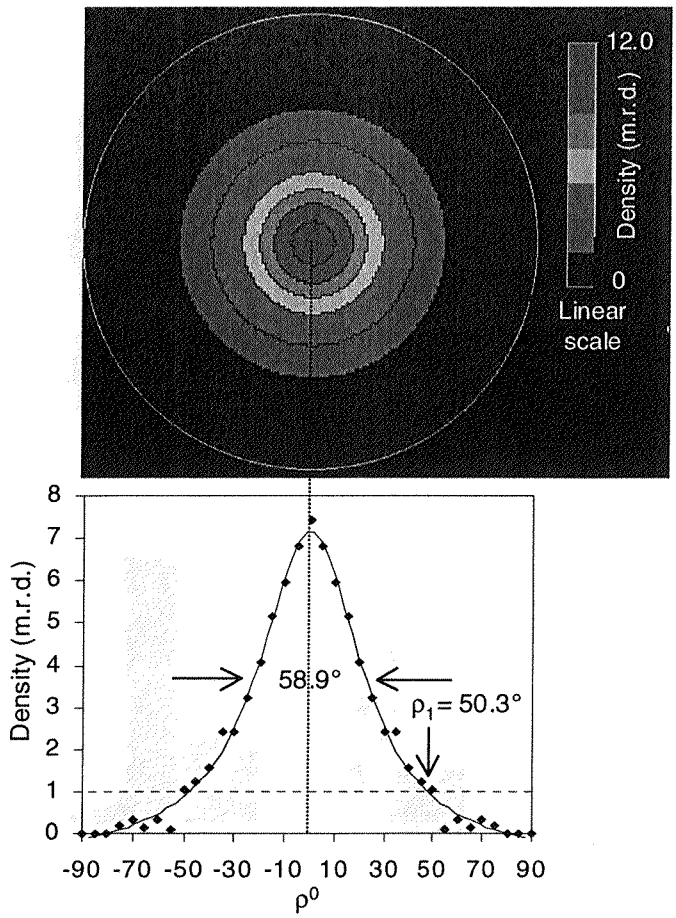


Figure 2: (001) pole figure and radial orientation distribution densities (ρ scan) of the dispersion of crystallite platelets off the film plane for the H_2O_2 + CBD< 2μm sample. The strong density maximum at the center of the (001) pole figure (ρ = 0°) indicates that the film has a [001]* fiber texture. Linear density scale and equal area projection are used for the pole figure. The pole density is expressed in multiple of a random distribution (m.r.d.). Points : experimental values, solid line : fit with a Lorentzian function.

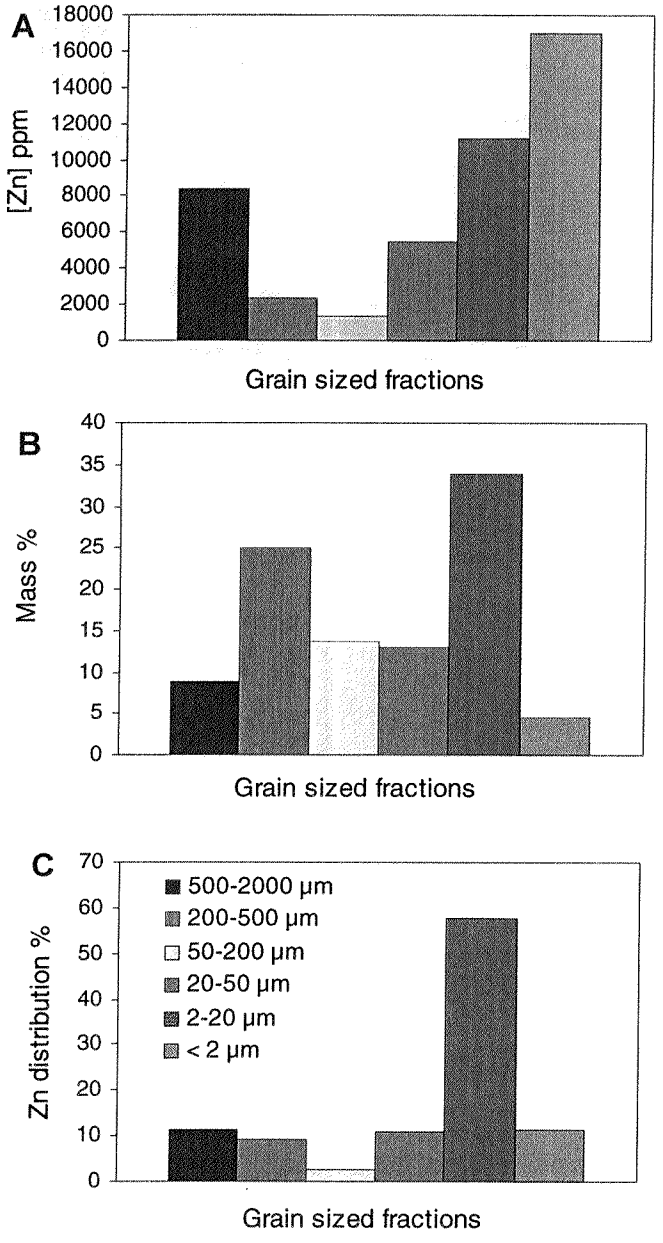
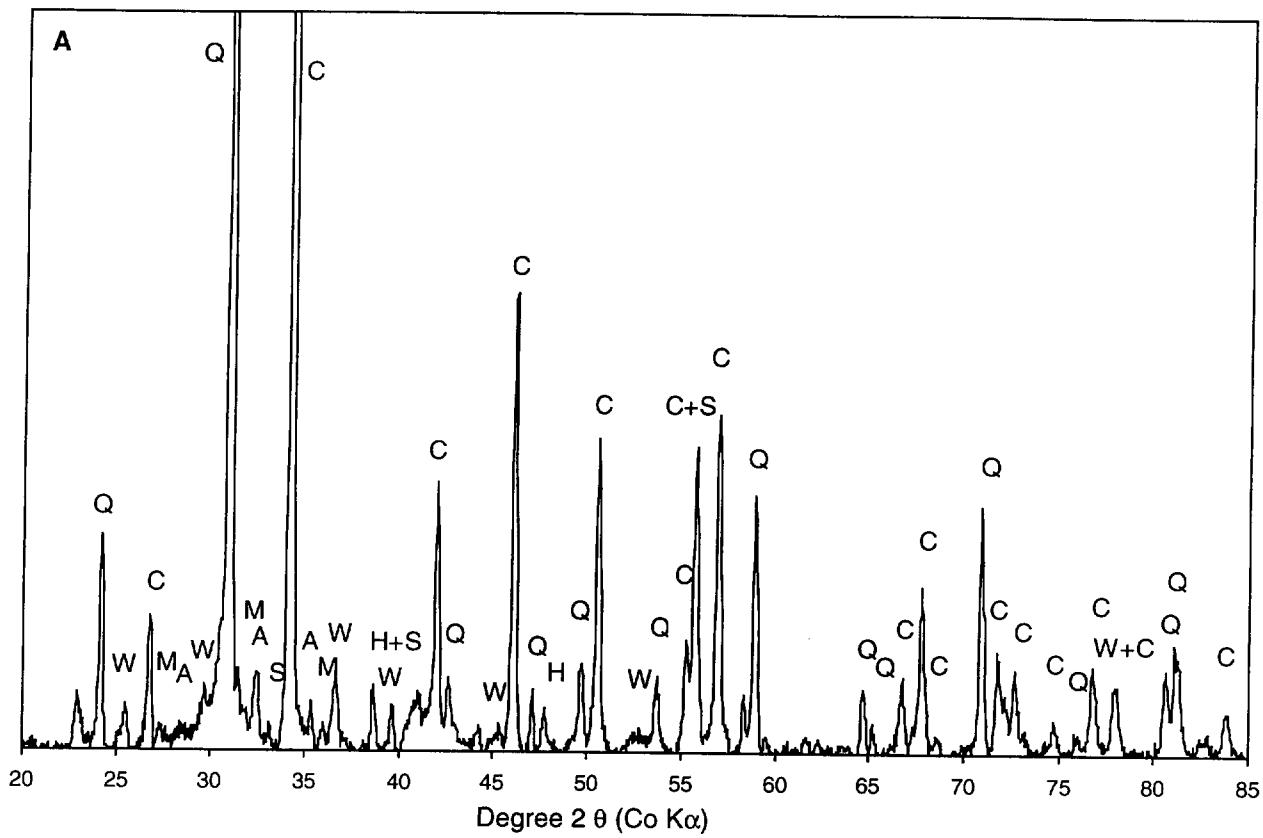


Figure 3: Concentration of Zn in grain-size fractions (A), weight percent of grain-size fractions (B), and proportion of Zn in grain-size fractions (C).



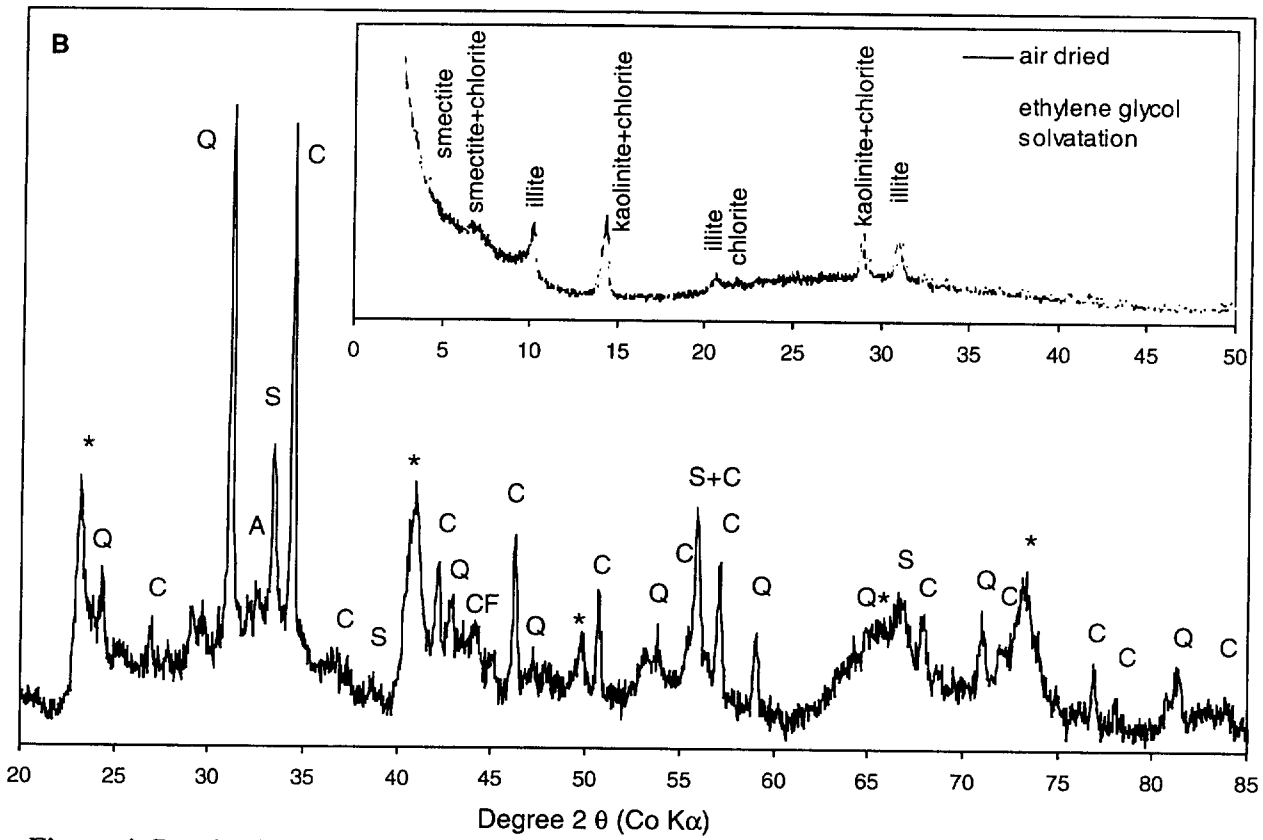


Figure 4: Powder X-ray diffraction patterns for the coarse (A) and clay (B) fractions of the sediment. Detected phases in (A) are: Q : quartz, C : calcite, A : albite, M : microcline, H : hematite, S: sphalerite, and W : willemite. Detected phases in (B) are: Q : quartz, C : calcite, A : albite, CF : calcium iron oxide, S : sphalerite, and * : phyllosilicates.

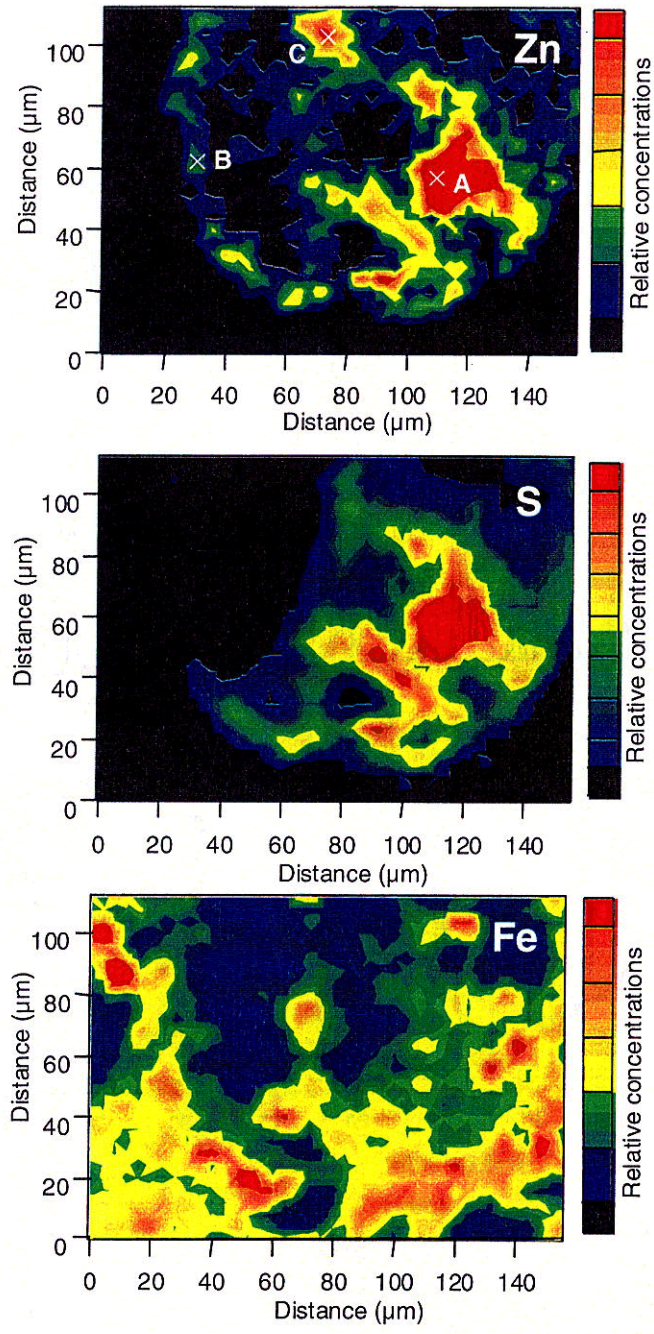


Figure 5: Zn, S and Fe µ-PIXE maps of a porous black slag (PBS). Scanning step: 4 µm, count time: 100 ms/pt. Concentrations measured in point A are: [Zn] ~105,000 ppm, [S] ~ 86,000 ppm and [Fe] ~ 47,000 ppm. Concentrations measured in point B are: [Zn] ~ 14,300 ppm, [S] ~ 300 ppm and [Fe] ~ 48,000 ppm. Concentrations measured in point C are: [Zn] ~ 43,900 ppm, [S] ~ 5600 ppm and [Fe] ~ 21,400 ppm.

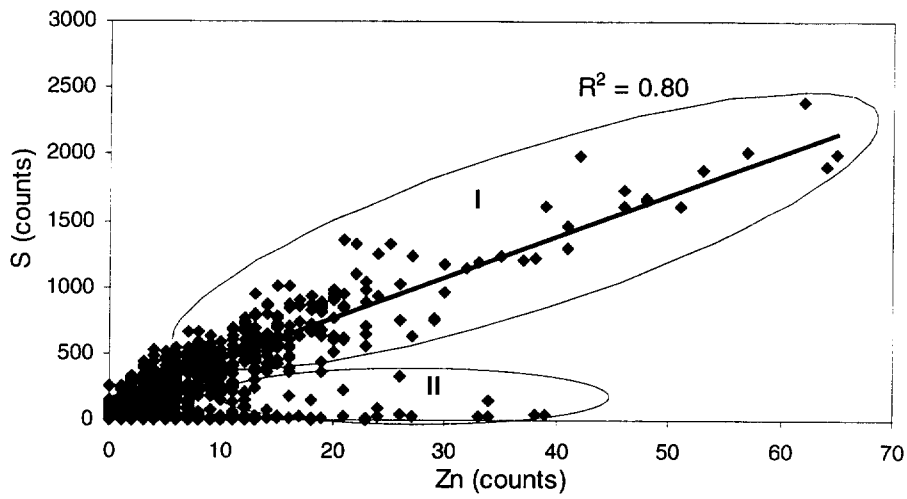


Figure 6: Plot of S *vs.* Zn μ-PIXE intensities for nonporous black slags (NPBS). Points in group I correspond to (Zn,S)-rich regions such as point A in Fig. 5 ($R^2 = 0.80$). Points in group II correspond to the rest of the matrix ($R^2 < 0.005$).

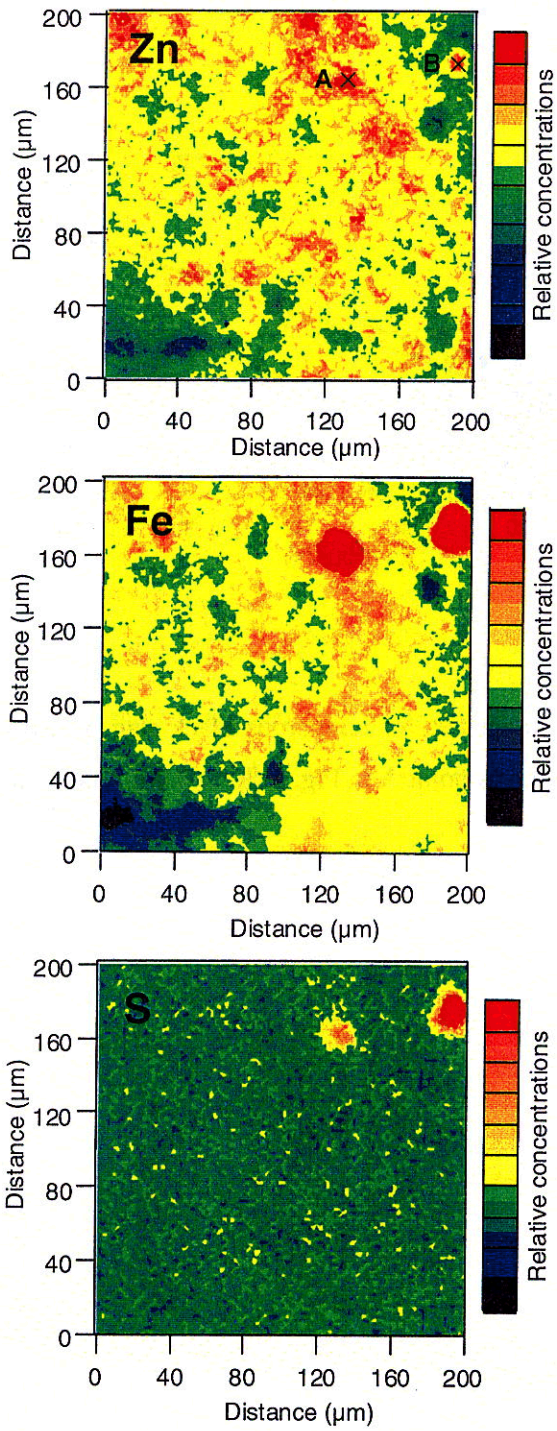


Figure 7: Zn, S and Fe µ-SXRF maps of the < 2 µm fraction of the sediment. Scanning step: 2µm, count time: 4s/pt. Points A and B correspond to (Fe,S)-rich grains.

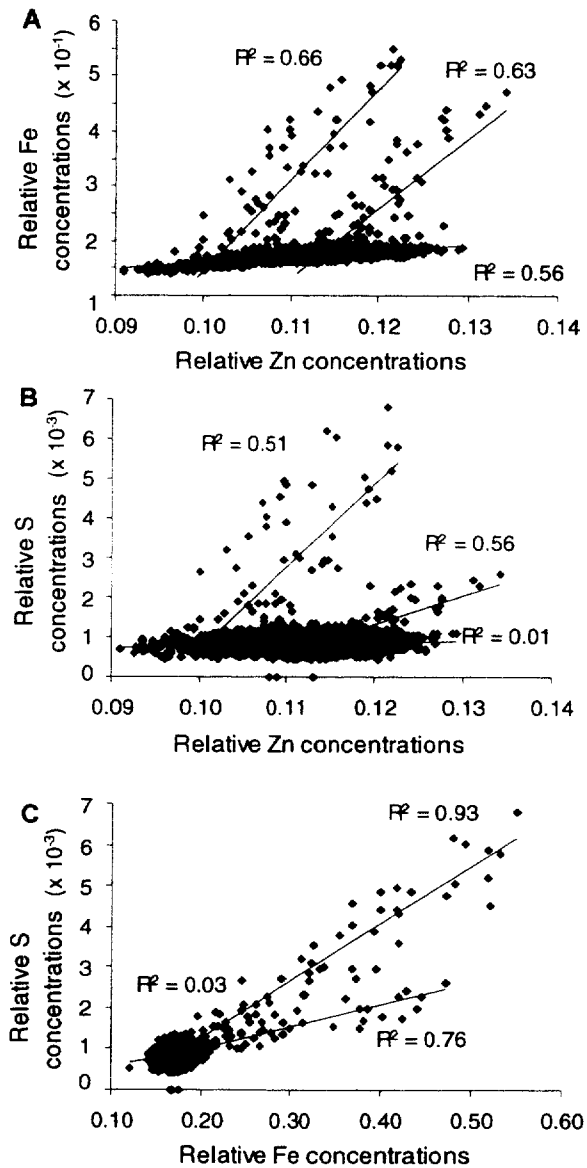


Figure 8: Plots of Zn, Fe and S normalized μ-SXRF intensities for the < 2 μm fraction. Points of groups I and II correspond to (Fe,S)-rich regions such as points A and B in Fig. 7 (R^2 = 0.76 and 0.93).

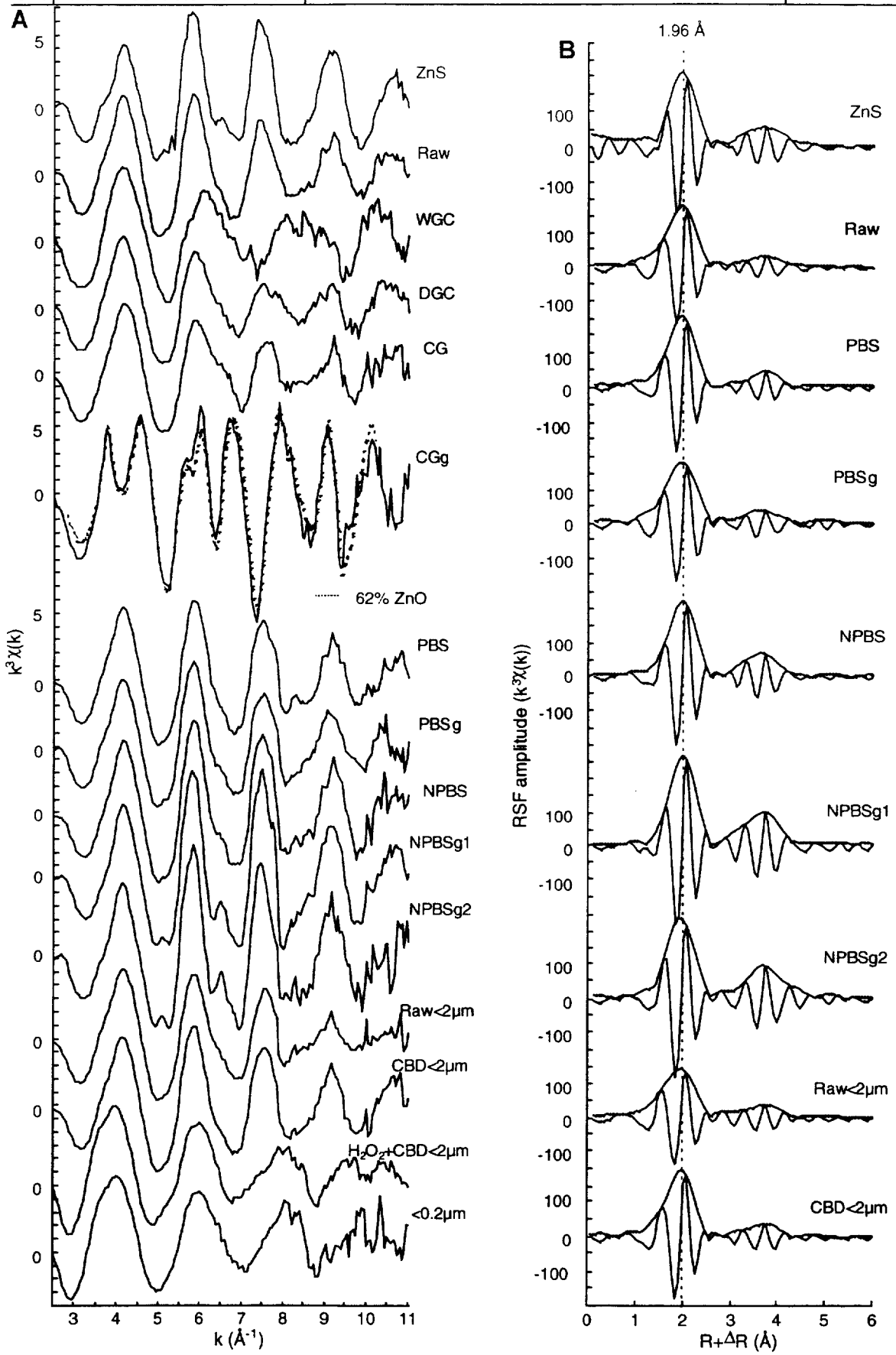


Figure 9: A) Zn K-edge EXAFS spectra of the series of samples. B) Radial structure functions (RSFs) for samples having their first RSF peak at R+ΔR = 1.96 Å.

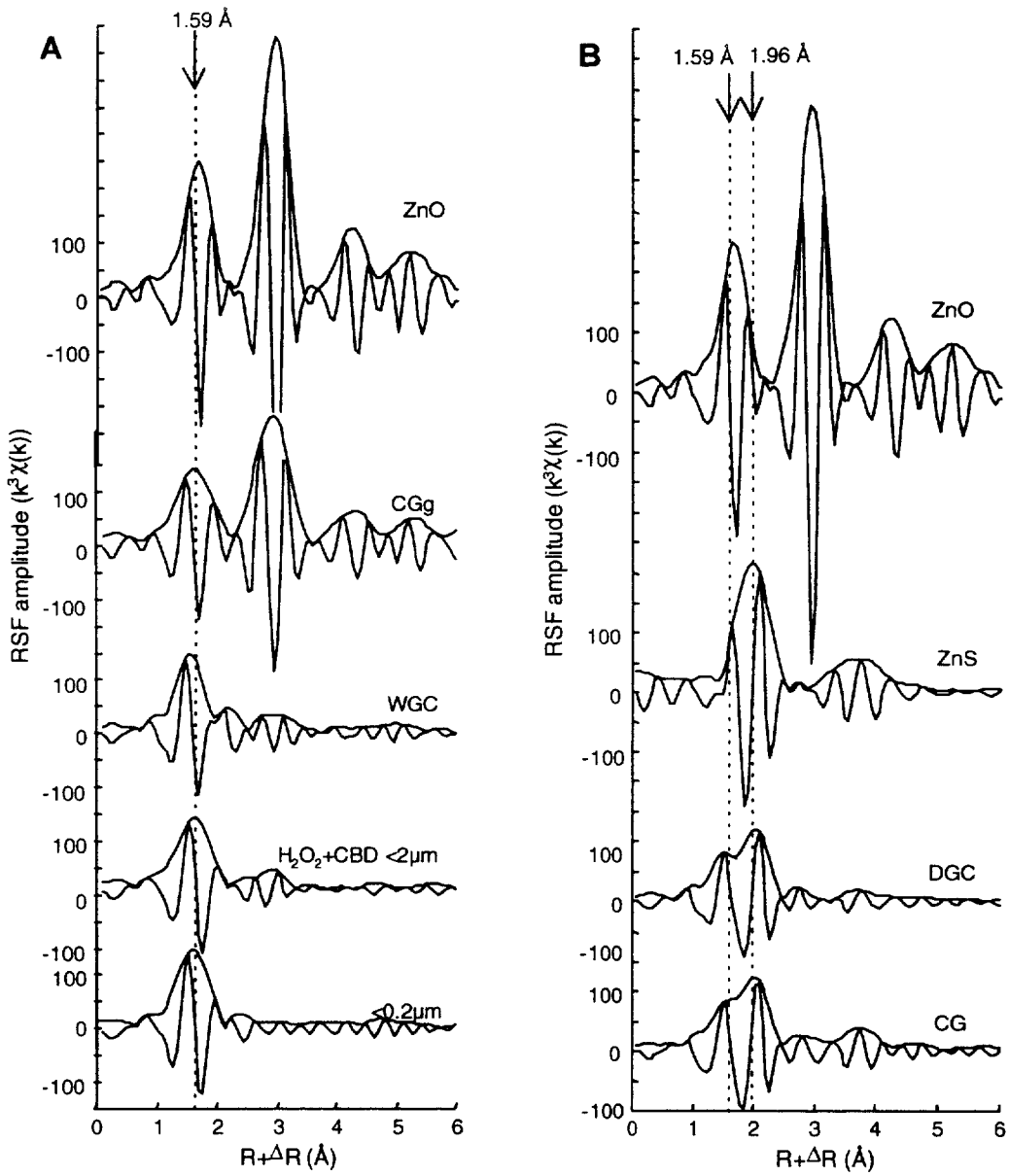


Figure 10: Radial structure functions (RSFs) for samples having their first RSF peak at R+ΔR = 1.59 Å (A), and at R+ΔR = 1.96 Å with a shoulder 1.59 Å (B).

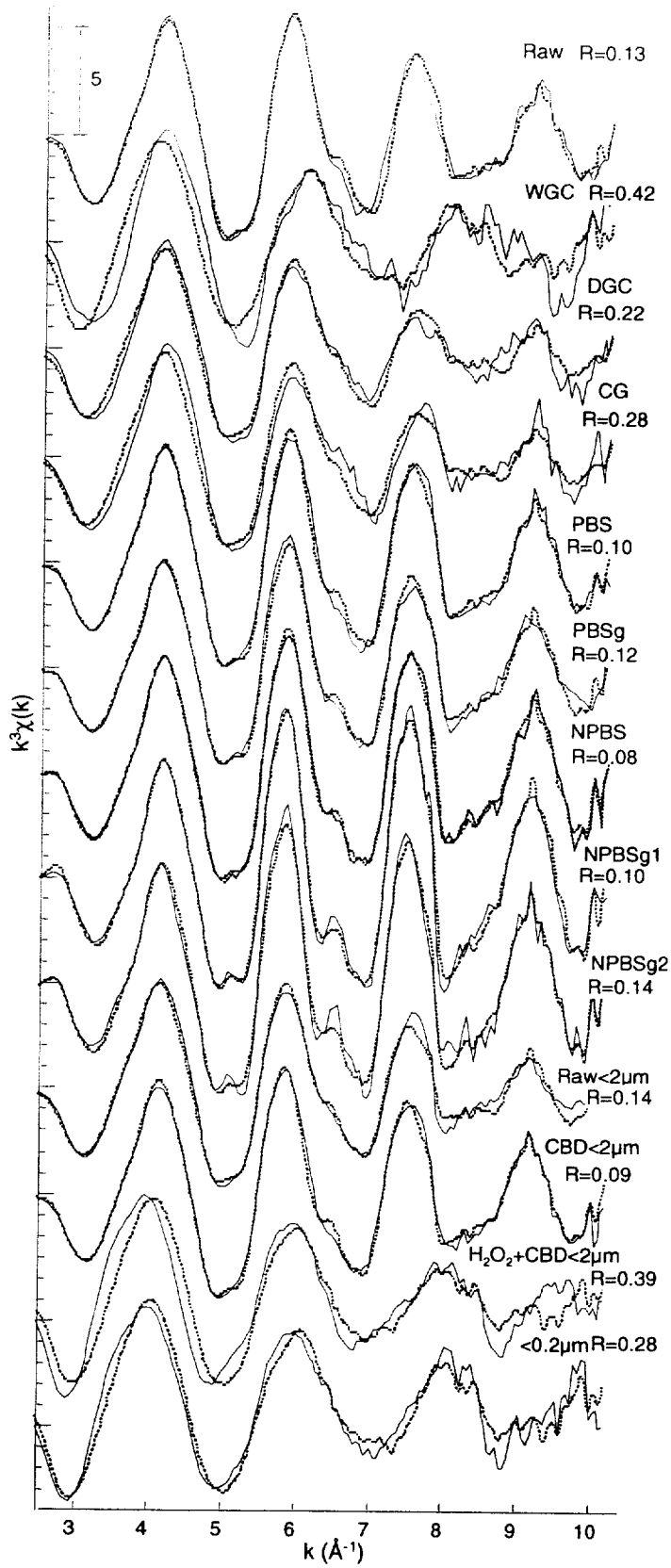


Figure 11: Experimental Zn K-edge EXAFS spectra (solid lines) and two-component reconstructed

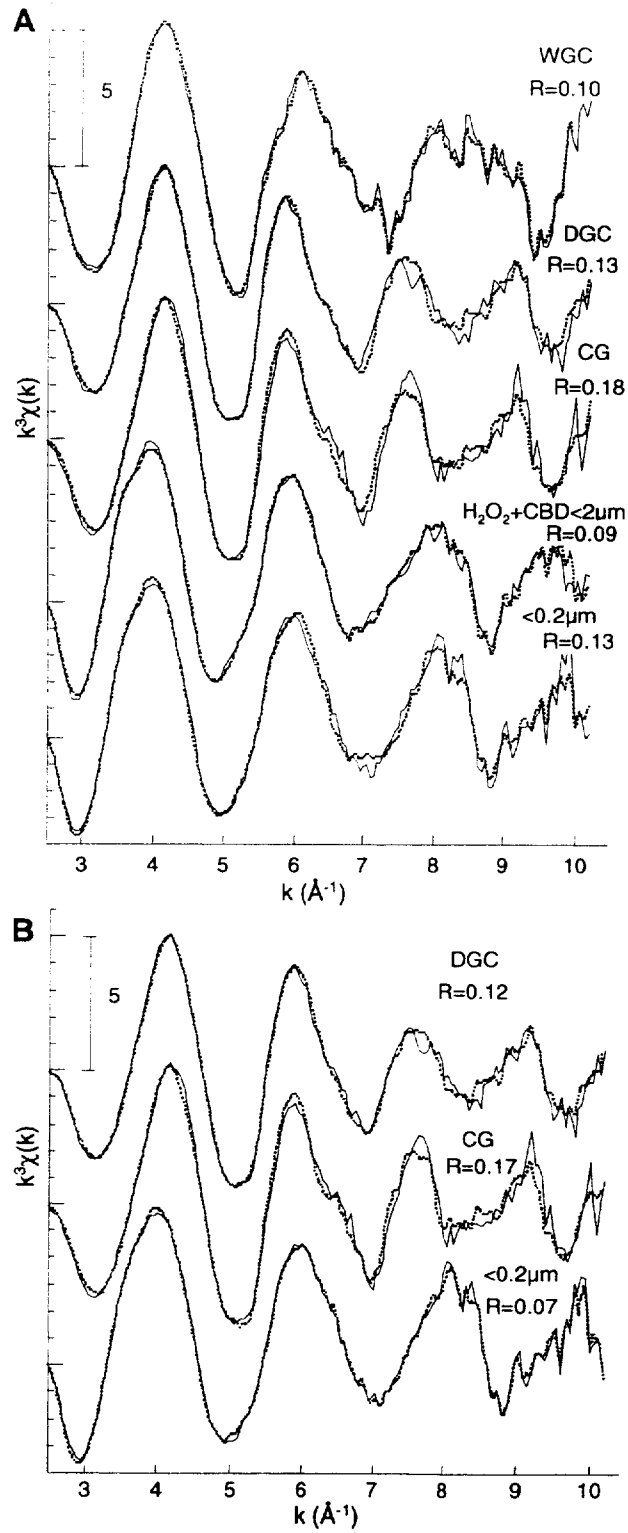


Figure 12: Experimental Zn K-edge EXAFS spectra (solid lines) and three-component (A) or four-component (B) reconstructed spectra (dotted lines) for a selection of samples.

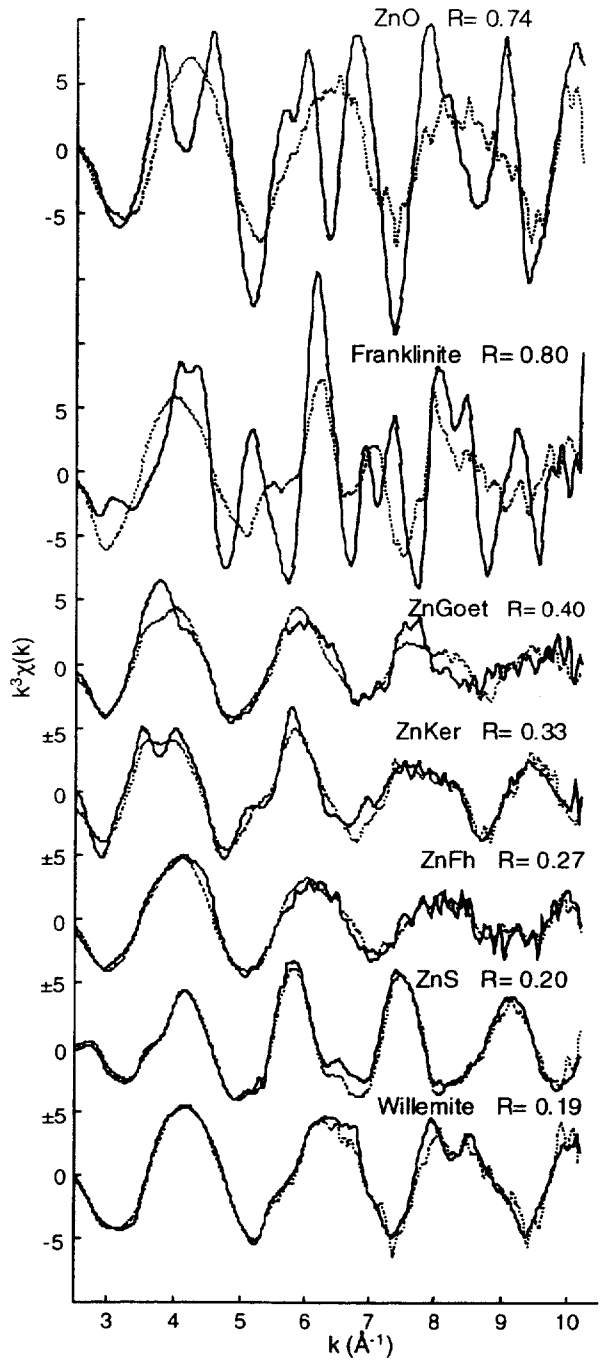
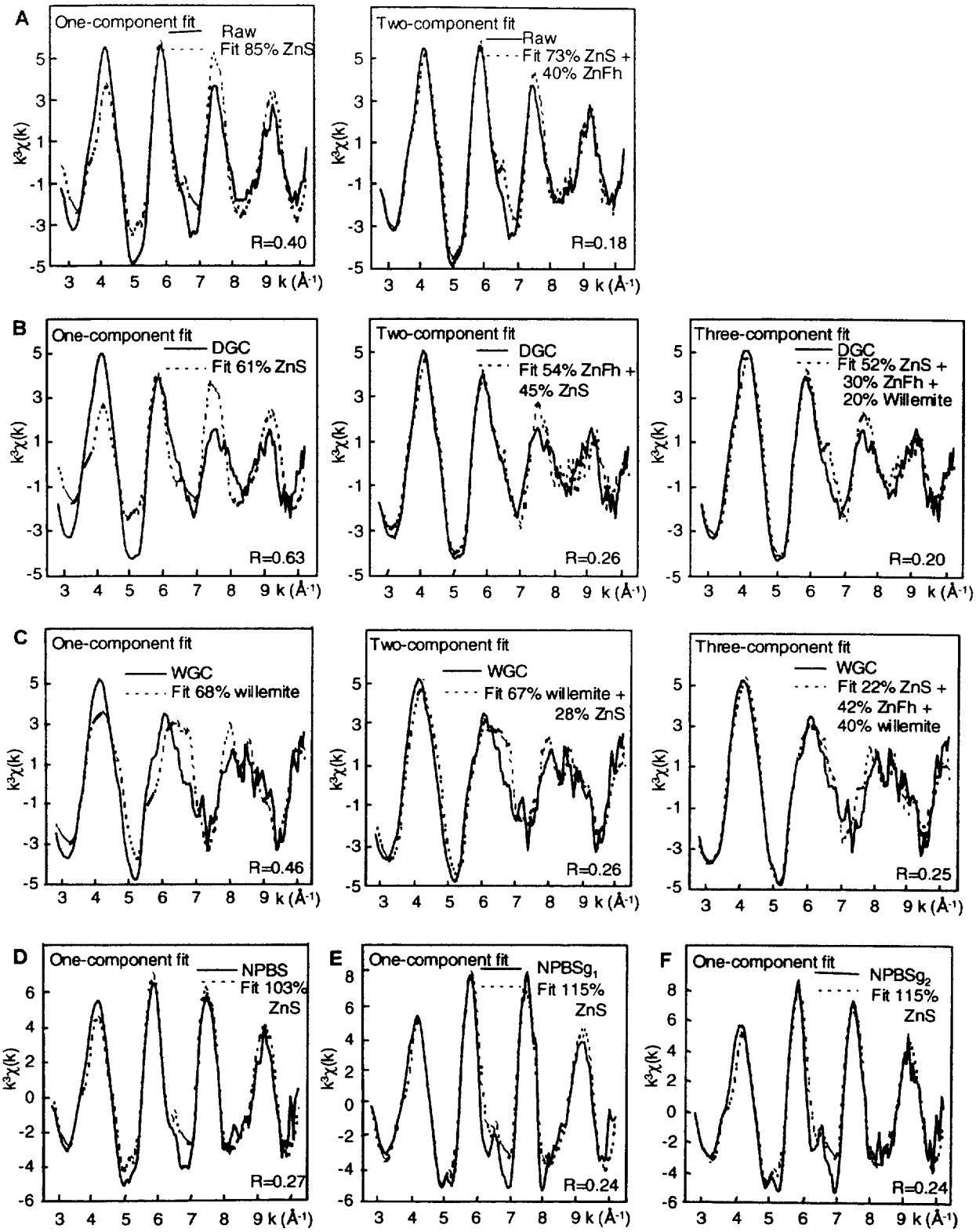


Figure 13: Target transformation of Zn K-edge EXAFS spectra for several Zn references : willemite (Zn_2SiO_4), sphalerite (ZnS), Zn-sorbed ferrihydrite ($5Fe_2O_3.9H_2O$, ZnFh), Zn-substituted kerolite ($Si_4(Zn_{0.75}Mg_{2.25})O_{10}(OH)_2.nH_2O$, ZnKer), Zn-containing goethite (α(Fe,Zn)OOH, ZnGoet), franklinite ($ZnFe_2O_4$) and zincite (ZnO). Solid line: experimental spectra, dotted line : target transformed spectra.


A
One-component fit
Raw
Fit 85% ZnS
R=0.40
Two-component fit
Raw
Fit 73% ZnS + 40% ZnFh
R=0.18
B
One-component fit
DGC
Fit 61% ZnS
R=0.63
Two-component fit
DGC
Fit 54% ZnFh + 45% ZnS
R=0.26
Three-component fit
DGC
Fit 52% ZnS + 30% ZnFh + 20% Willemite
R=0.20
C
One-component fit
WGC
Fit 68% willemite
R=0.46
Two-component fit
WGC
Fit 67% willemite + 28% ZnS
R=0.26
Three-component fit
WGC
Fit 22% ZnS + 42% ZnFh + 40% willemite
R=0.25
D
One-component fit
NPBS
Fit 103% ZnS
R=0.27
E
One-component fit
NPBSg1
Fit 115% ZnS
R=0.24
F
One-component fit
NPBSg2
Fit 115% ZnS
R=0.24
k³χ(k)
9 k (Å⁻¹)

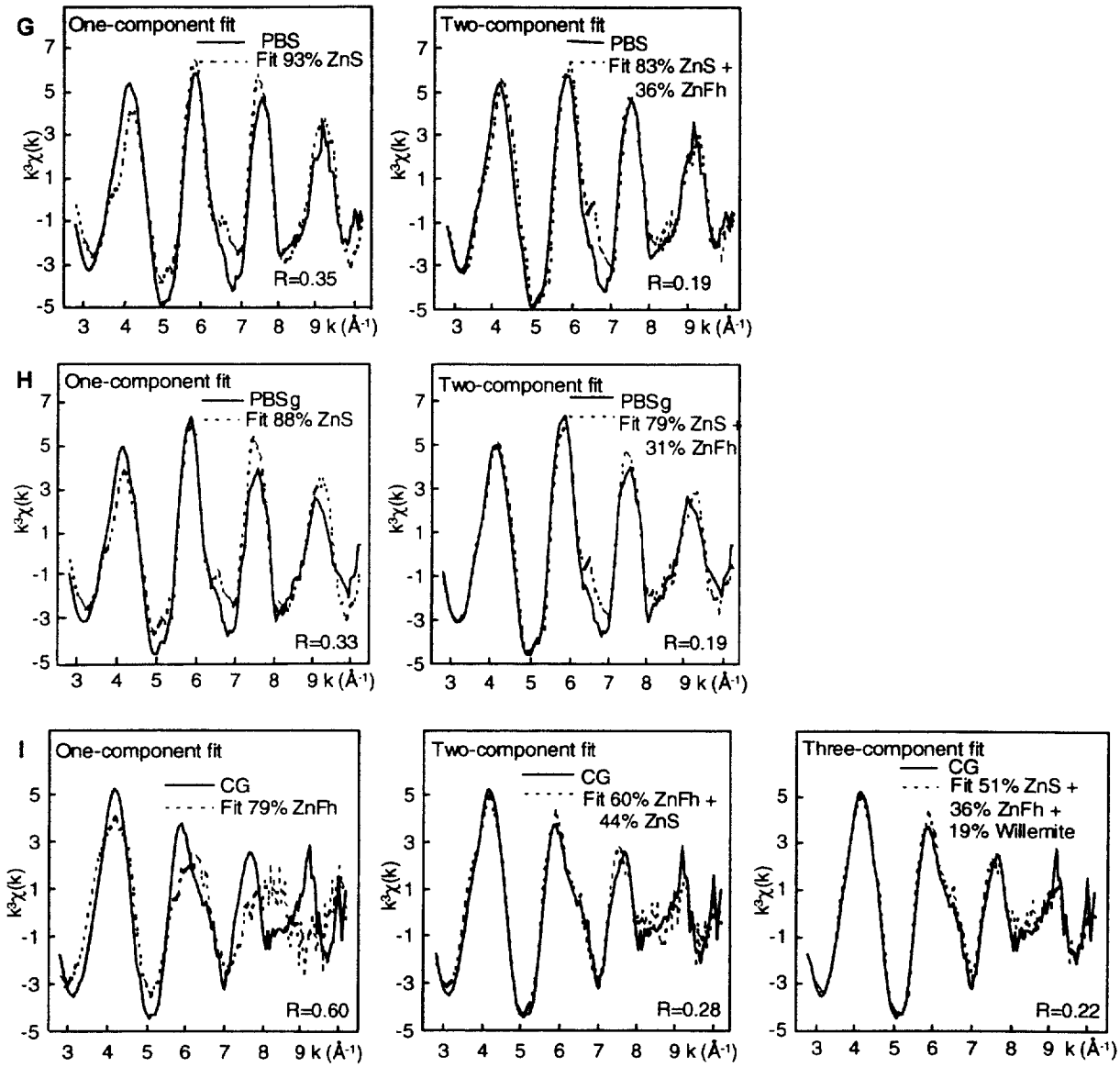


Figure 14: Least-squares fit of EXAFS spectra for samples from the coarse fraction with one, or a combination of two or three, Zn references (ZnS, ZnFh and willemite).

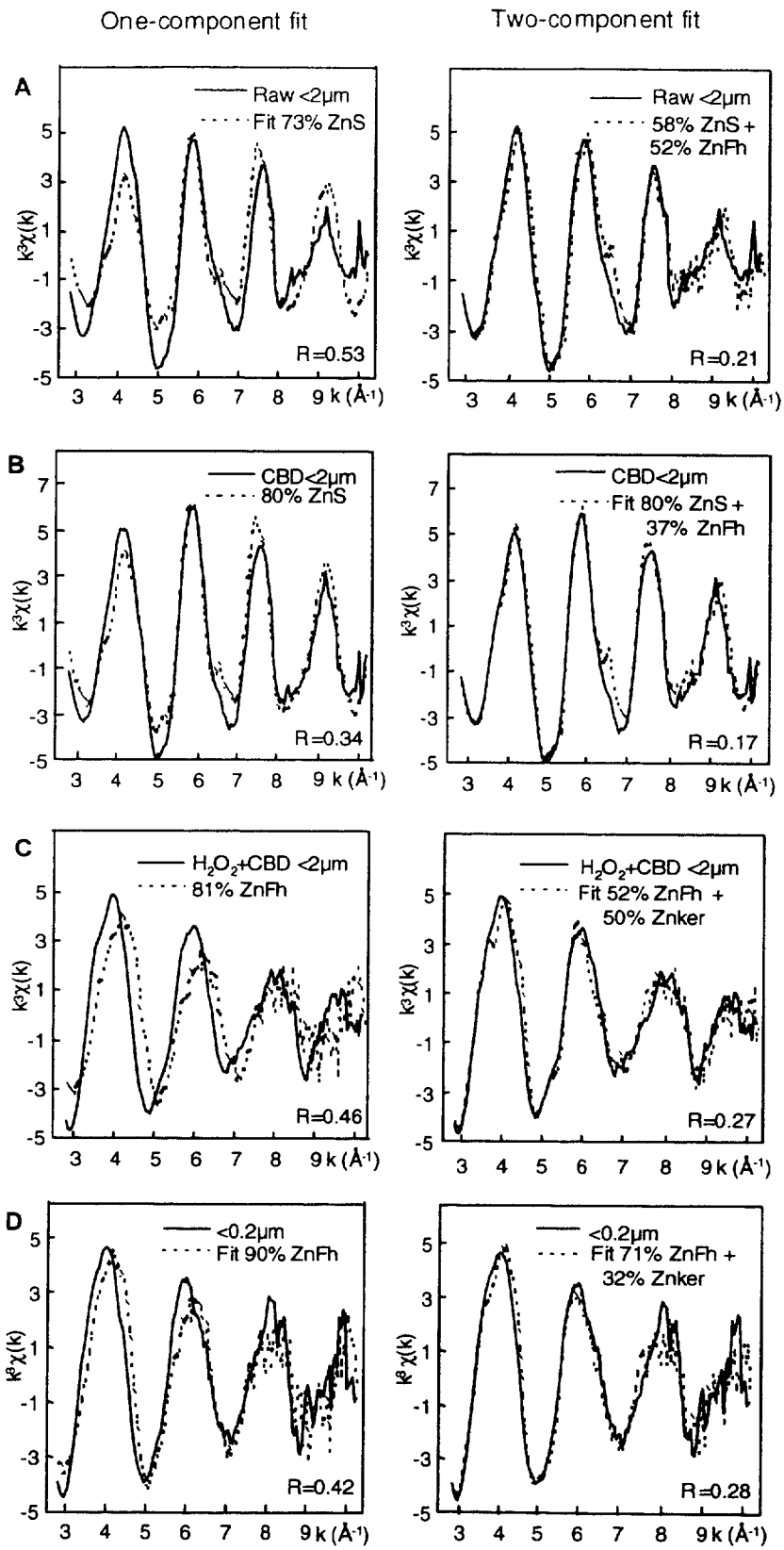


Figure 15: Least-squares fit of EXAFS spectra for samples from the clay and fine fraction with one, or a combination of two or three, Zn references (ZnS, ZnFh and ZnKer).

III.5.2. Spéciation du zinc dans la fraction 2-20 µm par spectroscopie EXAFS

L'étude par MEB-EDS de la fraction 2-20 µm, fraction granulométrique la plus représentée dans le sédiment, a montré que cette dernière était constituée d'un mélange d'agrégats argileux similaires à la fraction < 2 µm et de grains individuels ressemblant aux grains grossiers. Après avoir identifié la spéciation du zinc dans les fractions grossière (500-2000 µm) et fine (< 2 µm), nous avons cherché à vérifier que les formes du zinc présentes dans la fraction 2-20 µm étaient bien les mêmes que celles identifiées dans les deux dernières fractions.

Le spectre EXAFS (Figure III-43) a été correctement simulé par un mélange de 70% ± 10% ZnS et 40% ± 10% ZnFh, deux espèces précédemment identifiées dans les fractions 500-2000 µm et < 2 µm. Ce résultat confirme donc qu'aucune espèce zincifère majoritaire du sédiment n'avait été omise lors de l'étude des fractions grossière et fine.
De même que pour les fractions grossière et fine, le caractère très peu marqué de l'épaulement vers 6.5 $Å^{-1}$ dans le spectre expérimental par rapport à la simulation est attribué à une faible cristallinité de ZnS dans l'échantillon par rapport à la sphalérite de référence.

La fraction 2-20 µm peut être considérée comme représentative du sédiment brut global (73% ± 10% ZnS + 40% ± 10% ZnFh) puisque la spéciation du zinc dans ces deux échantillons est qualitativement et quantitativement très proche.

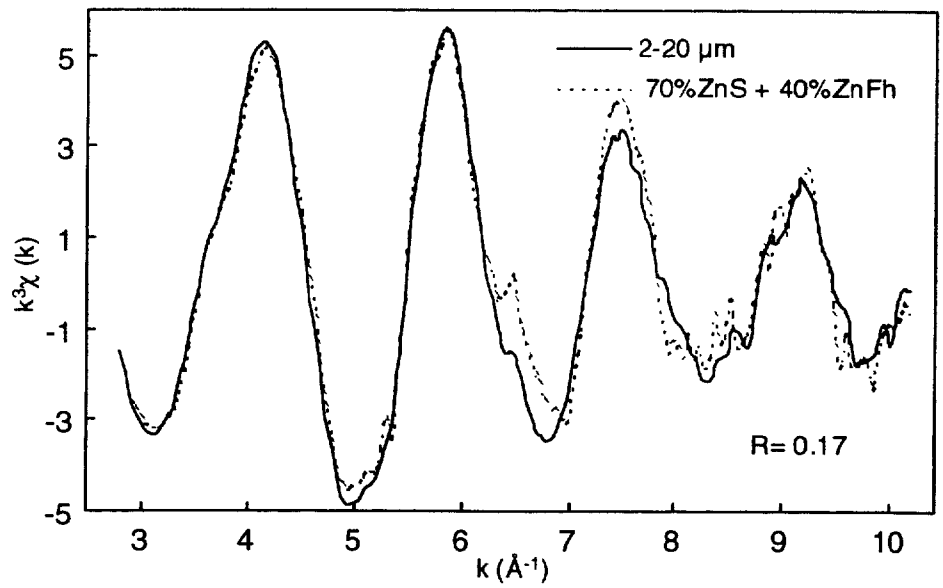


Figure III-43: Simulation du spectre EXAFS de la fraction 2-20 µm du sédiment

III.5.3. Environnement atomique moyen du zinc obtenu par simulation numérique des spectres EXAFS

Le principe de la simulation numérique des spectres EXAFS qui consiste en un ajustement des paramètres structuraux est détaillé en annexe 1.

L'information structurale obtenue par EXAFS est une information moyennée sur tous les atomes de zinc présents dans l'échantillon. Ainsi, il est difficile d'appliquer la méthode de la simulation numérique à des systèmes multiphasiques pour deux raisons essentielles. D'une part, le nombre de paramètres à ajuster est grand. D'autre part, le fait que le zinc occupe plusieurs types de sites, équivaut à un désordre structural, et l'hypothèse d'harmonicité de la distribution des distances peut ne plus être valable. Dans ce cas, le nombre de voisins atomiques N déterminé par simulation numérique est inférieur au nombre réel de voisins, et la distance R peut être erronée (Manceau et al., 1996). Ces difficultés liées à l'hétérogénéité du système sont cependant limitées dans le cas du zinc car il possède un environnement structural relativement simple ; il est le plus fréquemment en coordinence tétraédrique ou octaédrique, plus rarement en coordinence 5. Lorsque le zinc se trouve en coordinence tétraédrique, les distances Zn-O sont généralement comprises entre 1.90 et 2.00 Å (Sarret et al., 1998b). Lorsqu'il se trouve en coordinence octaédrique, les distances Zn-O sont généralement comprises entre 2.00 et 2.20 Å (Sarret et al., 1998b). Il est donc possible de déterminer la coordinence du zinc uniquement sur la base des distances Zn-O sans connaître le nombre de voisins N.

Comme dans un système désordonné les 2^{eme} et 3^{eme} sphères de coordination sont complexes à simuler, nous avons cherché à voir s'il était possible, uniquement grâce à la simulation de la 1^{ere} sphère de coordination, de distinguer les différentes contributions Zn-S, Zn-O octaédrique, Zn-O tétraédrique et si celles-ci étaient cohérentes avec les proportions de ZnS, ferrihydrite-Zn, kérolite-Zn, et willémite déterminées par combinaisons linéaires. Dans des systèmes multiphasiques comparables, la précision a été estimée à environ 20% sur N et à 0.02 Å sur R, pour la première sphère de coordination du zinc (Hesterberg et al., 1997; O'Day et al., 1998).

Les résultats des simulations sont présentés dans le Tableau III-10.

Dans un premier temps, la première sphère de coordination du zinc des composés identifiés par PCA a été simulée. La sphalérite, la willémite et la zincite ont été simulées par les fonctions d'amplitude et de déphasage des fonctions théoriques calculées avec FEFF7 (Rehr et al., 1992) pour ces structures. Dans la sphalérite (Figure III-44 A), Zn est en coordinence tétraédrique avec d<Zn-S> = 2.34 ± 0.02 Å (Skinner, 1959; Yeh et al., 1992). Le zinc est tétracoordonné par des atomes d'oxygène dans la willémite (Figure III-44 B) avec d<Zn-O> = 1.95 ± 0.02 Å. Dans la zincite, Zn est lié à quatre O (Figure III-44 C) et d<Zn-O> = 1.97 ± 0.02 Å. On peut aisément distinguer visuellement les liaisons Zn-S, Zn-O tétraédrique et Zn-O octaédrique sur les parties imaginaires des transformées de Fourier (Figure III-45).

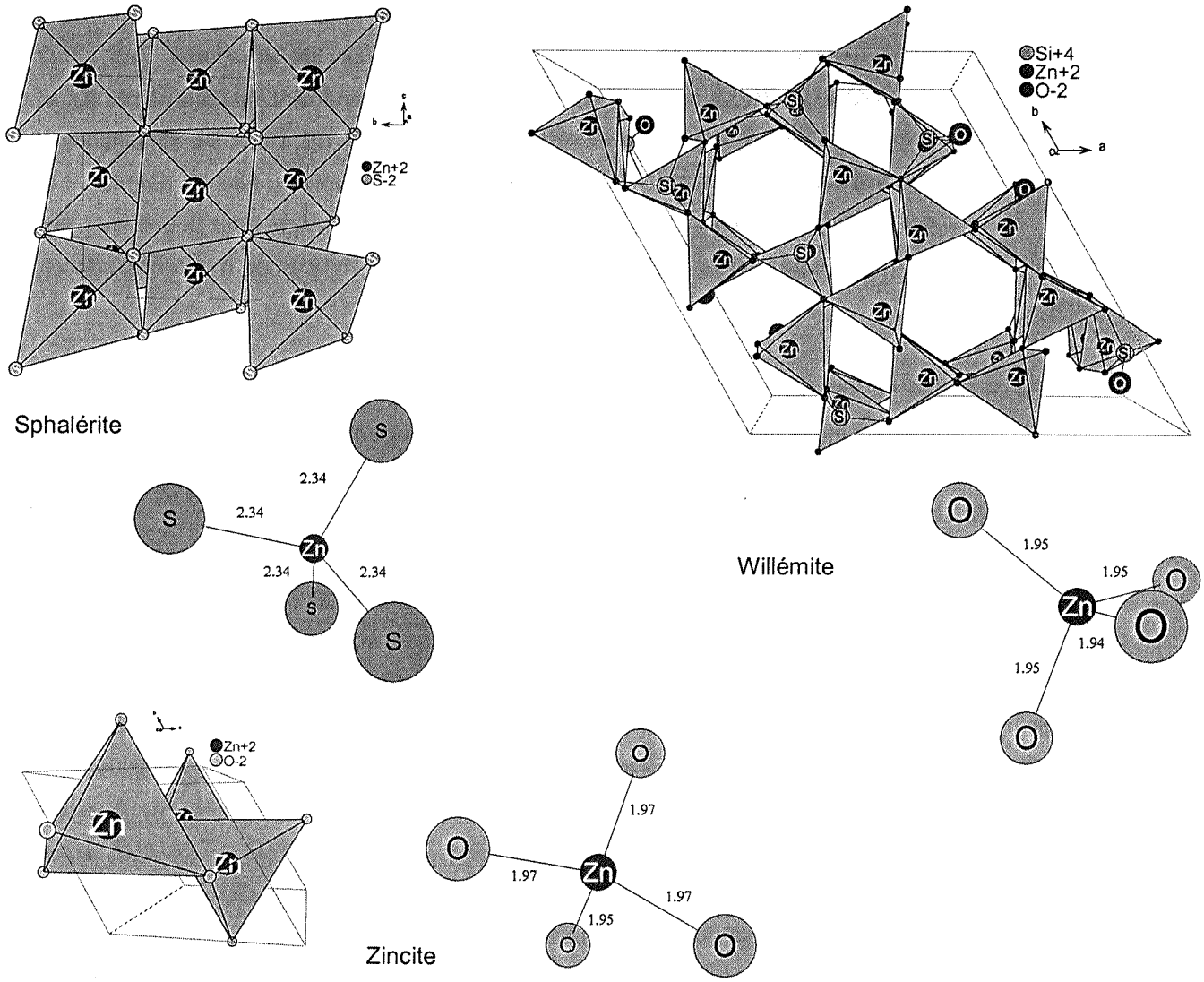


Figure III-44 : Structure de la sphalérite (Yeh et al., 1992), de la willémite (Klaska et al., 1978) et de la zincite (Aminoff, 1921). Les distances sont indiquées en Angströms.

Les structures cristallographiques de la ferrihydrite-Zn et de la kérolite-Zn n'étant pas connues, leurs paramètres structuraux ont été ajustés en utilisant les fonctions d'amplitude et de déphasage calculées par FEFF7 à partir de la structure de la zincite (ZnO) pour la ferrihydrite-Zn, et de la smithsonite ($ZnCO_3$) pour la kérolite-Zn. La première sphère de coordination du zinc dans la ferrihydrite-Zn a été simulée par une couche d'oxygène à 2.00 ± 0.02 Å (Tableau III-10). On peut noter la valeur élevée de σ^2 (0.010 $Å^2$) en comparaison des références précédentes, ce qui traduit un plus grand désordre structural du zinc dans la ferrihydrite. Compte tenu de la valeur de la distance Zn-O, il est difficile de déterminer si Zn se trouve en coordinance tétraédrique ou octaédrique. Dans la kérolite, Zn est lié à 6 O situés à 2.07 ± 0.02 Å en accord avec l'environnement déterminé par Schlegel et al. (2001).

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la première sphère de coordination du zinc dans les échantillons de sédiment. Les simulations ont été effectuées avec les fonctions d'amplitude et de déphasage théoriques calculées par FEFF7 pour les structures ZnS, ZnO (environnement tétraédrique) et $ZnCO_3$ (environnement octaédrique) et en fixant les paramètres S_0^2 et $\Delta E0$ aux valeurs obtenues pour les composés de référence (Tableau III-10). Dans les simulations à une seule couche, la précision a été estimée à 0.02 Å pour R et à 20% pour N, ceci en dégradant Q de 20%. Pour les contributions minoritaires, la précision sur R est peu différente mais la précision sur N est moins bonne et l'intervalle indiqué pour N dans le Tableau III-10 correspond à une dégradation de Q de 20%.

Nous avons vu précédemment (Article paragraphe III.5.1) que, d'après les fonctions de distribution radiale (FDR) des spectres EXAFS, les échantillons de sédiment peuvent être regroupés en trois catégories (Figure III-45). Nous allons reprendre ce découpage en trois groupes pour décrire les résultats des simulations.

La première catégorie possède un premier pic dont l'amplitude maximale est à $R+\Delta R$ = 1.96 Å de façon analogue au premier pic de ZnS (Figure III-45 A). Les échantillons concernés sont le sédiment brut, les scories noires bulleuses en poudre et en grains individuels (PBS), les scories noires non bulleuses en poudre et en grains individuels (NPBS), la fraction < 2 µm non traitée, et la fraction < 2 µm traitée CBD. La comparaison entre la partie imaginaire des échantillons de cette catégorie et la partie imaginaire de ZnS montre une assez bonne correspondance (Figure III-45 A). Il existe également une bonne correspondance des phases des paires Zn-Zn vers $R+\Delta R$ = 3.5 Å (cf article paragraphe III.5.1.). Toutefois, on observe un léger décalage de phase vers $R+\Delta R$ = 1.5 Å pour les échantillons de sédiment brut, de scories noires bulleuses (poudre et grain) et des fractions < 2 µm brute et traitée CBD. A ce niveau, ces échantillons sont en phase avec $ZnCO_3$. Ce décalage suggère une contribution de paires Zn-O. Les simulations numériques des échantillons de cette catégorie (Tableau III-10) indiquent que Zn est lié à quatre atomes S situés à 2.32 ± 0.02 Å dans le cas des scories non bulleuses (NPBS, NPBSg1, NPBSg2). Pour les autres échantillons, la première sphère de coordination est composée d'atomes d'oxygène entre 1.97 et 2.01 ± 0.02 Å, et d'atomes de soufre situés entre 2.31 et 2.33 ± 0.02 Å. La proportion des atomes de soufre est prédominante (supérieure à 70%) par rapport à la proportion des atomes d'oxygène (inférieure à 30%), d'où une certaine imprécision sur N et σ^2 pour la couche d'oxygène. La simulation du sédiment brut est montrée comme exemple dans la Figure III-46.

Si l'on compare ces proportions à celles obtenues par combinaisons linéaires (Tableau III-11), il apparaît que la simulation par ajustement des paramètres structuraux surestime la proportion Zn-S par rapport à Zn-O de 0 à 25%. Pour la plupart des échantillons, l'écart se situe dans la gamme d'incertitude de la méthode (~20%). Par ailleurs, les simulations numériques effectuées ne tiennent compte que de la première sphère de coordination du zinc. Or, cette première couche est très ordonnée dans ZnS (σ^2= 0.006 $Å^2$), avec quatre distances Zn-S égales (2.34 Å), alors que les

couches Zn-O sont désordonnées dans les composés ferrihydrite-Zn (σ^2= 0.010 Å^2) et kérolite-Zn (σ^2= 0.008 Å^2). Cela peut conduire à une surestimation des voisins S par rapport aux voisins O.

Pour la deuxième catégorie de spectres, le premier pic de la FDR (Figure III-45 B) est centré à R+ΔR = 1.59 Å comme pour ZnO dans lequel Zn est entouré par 4 O. Ce groupe d'échantillons comprend la fraction 500-2000 µm broyée sous eau (WGC), un grain coloré (CGg), la fraction < 2 µm traitée H_2O_2+CBD et la fraction < 0.2 µm. La comparaison des parties imaginaires des échantillons de cette catégorie avec ZnO et $ZnCO_3$ indique que les distances sont plus proches de la coordination tétraédrique qu'octaédrique (Figure III-45 B). Les simulations numériques (Tableau III-10) montrent que pour CGg, H_2O_2+CBD<2µm et <0.2 µm, Zn est lié à des atomes O situés entre 1.97 ± 0.02 Å et 2.02 ± 0.02 Å. La distance Zn-O obtenue pour CGg (1.97 Å) est identique à celle de la zincite, en accord avec les combinaisons linéaires qui ont montré que CGg était constitué uniquement de zincite. La réduction de distance Zn-O dans <0.2 µm (2.00 ± 0.02 Å) par rapport à H_2O_2+CBD<2µm (2.02 ± 0.02 Å) est cohérente avec les résultats des combinaisons linéaires puisque <0.2µm contient davantage de ferrihydrite-Zn *vs* kérolite-Zn que H_2O_2+CBD<2µm et que les distances Zn-O sont plus courtes dans l'oxyhydroxyde de fer (2.00 ± 0.02 Å) que dans la kérolite-Zn (2.07 ± 0.02 Å). La simulation de l'échantillon H_2O_2+CBD<2 µm est présentée comme exemple dans la Figure III-46. La première sphère de coordination de Zn dans WGC est constituée d'atomes de soufre à 2.33 ± 0.02 Å et d'atomes d'oxygène à 1.95 ± 0.02 Å, en proportions similaires.

De façon analogue à la première catégorie d'échantillons, la proportion de voisins soufre est surestimée par rapport à la proportion obtenue par combinaisons linéaires mais l'écart demeure dans la gamme d'incertitude de la méthode (Tableau III-11). WGC est donc le seul échantillon de cette catégorie à avoir une contribution soufre mais celle-ci est minoritaire. La distance Zn-O obtenue pour cet échantillon est cohérente avec les résultats des combinaisons linéaires puisque WGC contient de la willémite (d<Zn-O>= 1.95 ± 0.02 Å).

La troisième catégorie présente un premier pic dédoublé sur la FDR à R+ΔR = 1.59 Å et R+ΔR = 1.96 Å (R+ΔR). Cette catégorie regroupe la fraction 500-2000 µm broyée à sec (DGC) et les grains vitreux colorés (GC). La partie imaginaire de la transformée de Fourier de ces échantillons montre une bonne adéquation avec la partie imaginaire de ZnO entre R+ΔR = 1.5 et R+ΔR = 1.6 Å, et avec la partie imaginaire de ZnS autour de R+ΔR = 2 Å (Figure III-45 C). Dans ces deux échantillons, la première sphère de coordination du zinc est simulée par deux couches, l'une d'oxygène, et l'autre de soufre. Pour CGg, les atomes d'oxygène sont situés à 1.95 ± 0.02 Å et les atomes de soufre à 2.31 ± 0.02 Å. Pour DGC, la couche O se situe à 1.97 ± 0.02 Å et la couche S à 2.33 ± 0.02 Å (Tableau III-10). Dans les deux cas, les distances Zn-O suggèrent un environnement tétraédrique, probablement en partie lié à la présence de willémite. La Figure III-46 montre la simulation de la première sphère de coordination pour DGC. Pour les deux échantillons, la proportion de Zn-S par rapport à Zn-O obtenue par simulation numérique est équivalente à la proportion obtenue par combinaisons linéaires (Tableau III-11).

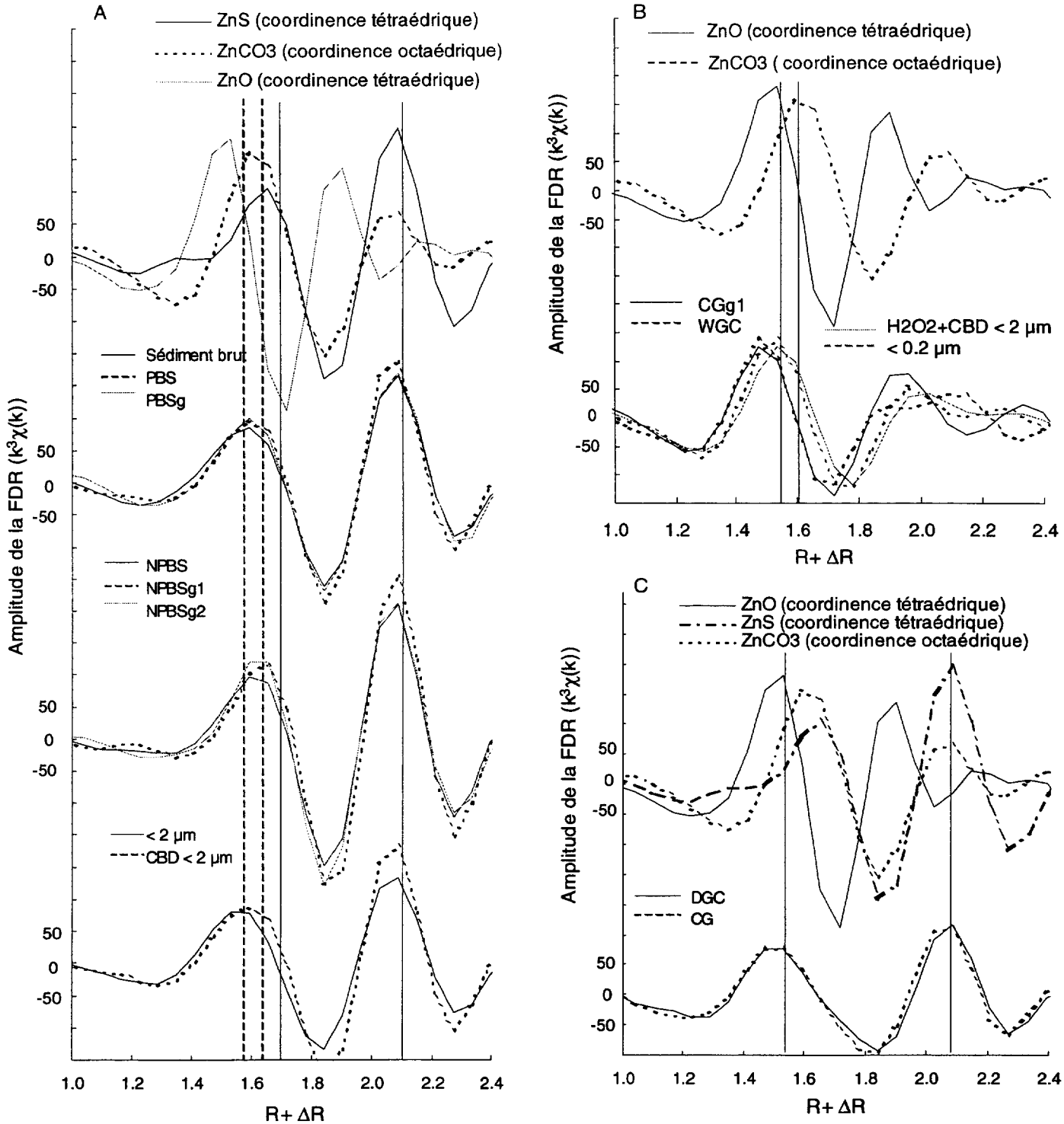


Figure III-45 : Partie imaginaire du premier pic de la FDR (module de la transformée de Fourier) des échantillons de sédiment de structure proche de ZnS (A), ZnO (B), et d'un mélange des deux (C).

Tableau III-10: Paramètres structuraux de la première sphère de coordination du zinc déterminés pour les références et pour les échantillons de sédiment (simulation à une ou deux couches atomiques).

	1ère couche						2ème couche						
	Zn-At	R (Å)	N	σ^2(Å^2)	ΔE_0(eV)	S_0^2	Zn-At	R (Å)	N	σ^2(Å^2)	ΔE_0(eV)	S_0^2	Q
ZnS (sphalerite)	Zn-S	2.33	4.0*	0.006	3.0	1.0							7.7
ZnO (zincite)	Zn-O	1.97	4.0*	0.004	4.3	0.9							9.8
$ZnCO_3$ (smithsonite)	Zn-O	2.09	6.0*	0.008	4.8	0.8							9.0
Zn_2SiO_4 (Willemite)	Zn-O	1.95	4.0*	0.003	4.9	0.8							9.5
Ferrihydrite-Zn	Zn-O	2.00	4.5	0.010	4.3*	0.9*							13.6
Kerolite-Zn	Zn-O	2.07	6.0*	0.008	4.8*	0.8							10.5
Sédiment brut (Raw)	Zn-S	2.32	4.0[b]	0.012	3.0*	1.0*							10.4
	Zn-O	1.97	0.3-0.5	0.004-0.011	4.3*	0.9*	Zn-S	2.32	3.9	0.011	3.0*	1.0*	5.2
Fraction grossière poudre													
500-2000 µm (DGC)	Zn-S	2.31	4.0[b]	0.016	3.0*	1.0*							37.5
	Zn-O	1.97	1.6-2.2	0.007-0.011	4.3*	0.9*	Zn-S	2.33	1.8	0.007	3.0*	1.0*	10.3
500-2000 µm (WGC)	Zn-O	1.97	4.5	0.011	4.3*	0.9*							35.4
	Zn-O	1.95	2.4	0.005	4.3*	0.9*	Zn-S	2.33	2.0	0.011	3.0*	1.0*	12.0
Scories noires non bulleuses (NPBS)	Zn-S	2.32	4.0[b]	0.009	3.0*	1.0*							7.7
Scories noires	Zn-S	2.32	3.9	0.010	3.0*	1.0*							5.9
bulleuses (PBS)	Zn-O	2.01	0.2-0.4	0.004-0.015	4.3*	0.9*	Zn-S	2.32	3.6	0.009	3.0*	1.0*	4.7
Grains vitreux colorés	Zn-S	2.29	4.0[b]	0.017	3.0*	1.0*							30.8
(CG)	Zn-O	1.95	1.4-1.6	0.005-0.008	4.3*	0.9*	Zn-S	2.31	2.0	0.007	3.0*	1.0*	8.0
Grains grossiers individuels													
Grain scories noires non bulleuses (NPBS g1)	Zn-S	2.32	4.0[b]	0.007	3.0*	1.0*							9.1
Grain scories noires non bulleuses (NPBS g2)	Zn-S	2.32	4.0[b]	0.008	3.0*	1.0*							11.8
Grain scories bulleuses (PBSg)	Zn-S	2.32	4.0b	0.012	3.0*	1.0*							11.2
	Zn-O	2.01	0.6-1.0	0.004-0.012	4.3*	0.9*	Zn-S	2.33	3.3	0.009	3.0*	1.0*	7.6
Grain vitreux coloré (CGg)	Zn-O	1.97	3.7	0.008	4.3*	0.9*							13.3
Fractions fines													
< 2 µm non traitée	Zn-S	2.31	4.0[b]	0.014	3.0*	1.0*							18.0
(Raw< 2 µm)	Zn-O	1.99	0.6-0.9	0.004-0.008	4.3*	0.9*	Zn-S	2.32	3.3	0.011	3.0*	1.0*	7.3
< 2 µm traitée CBD	Zn-S	2.32	3.9	0.010	3.0*	1.0*							10.0
(CBD < 2 µm)	Zn-O	2.00	0.6-1.0	0.004-0.010	4.3*	0.9*	Zn-S	2.32	3.0	0.007	3.0*	1.0*	5.6
< 2 µm traitée H_2O_2+CBD (H_2O_2+CBD< 2 µm)	Zn-O	2.02	6.0[b]	0.012	4.8*	0.8*							5.4
< 0.2 µm	Zn-O	2.00	5.5[b]	0.010	4.8*	0.8*							6.7
2-20 µm	Zn-S	2.32	4.0[b]	0.012	3.0*	1.0*							15.0
	Zn-O	2.01	0.8-1.8	0.004-0.017	4.3*	0.9*	Zn-S	2.33	2.9	0.008	3.0*	1.0*	8.1

R : distances interatomiques, N : nombre de voisins atomiques, σ^2 : facteur de Debye-Waller, ΔE_0 : décalage de l'énergie de seuil, S_0^2 : facteur d'échalle, Q : résidu (%) avec Q : $= \sum_{i=1}^{N} \left| y_{exp}(i) - y_{théo}(i) \right| / \sum_{i=1}^{N} \left| y_{exp}(i) \right| * 100$, où y_{exp} = ordonnées du spectre expérimental et y_{theo} = ordonnées du spectre simulé.

*: valeur fixée au cours de la simulation, b : valeur supérieure bornée au cours de la simulation.

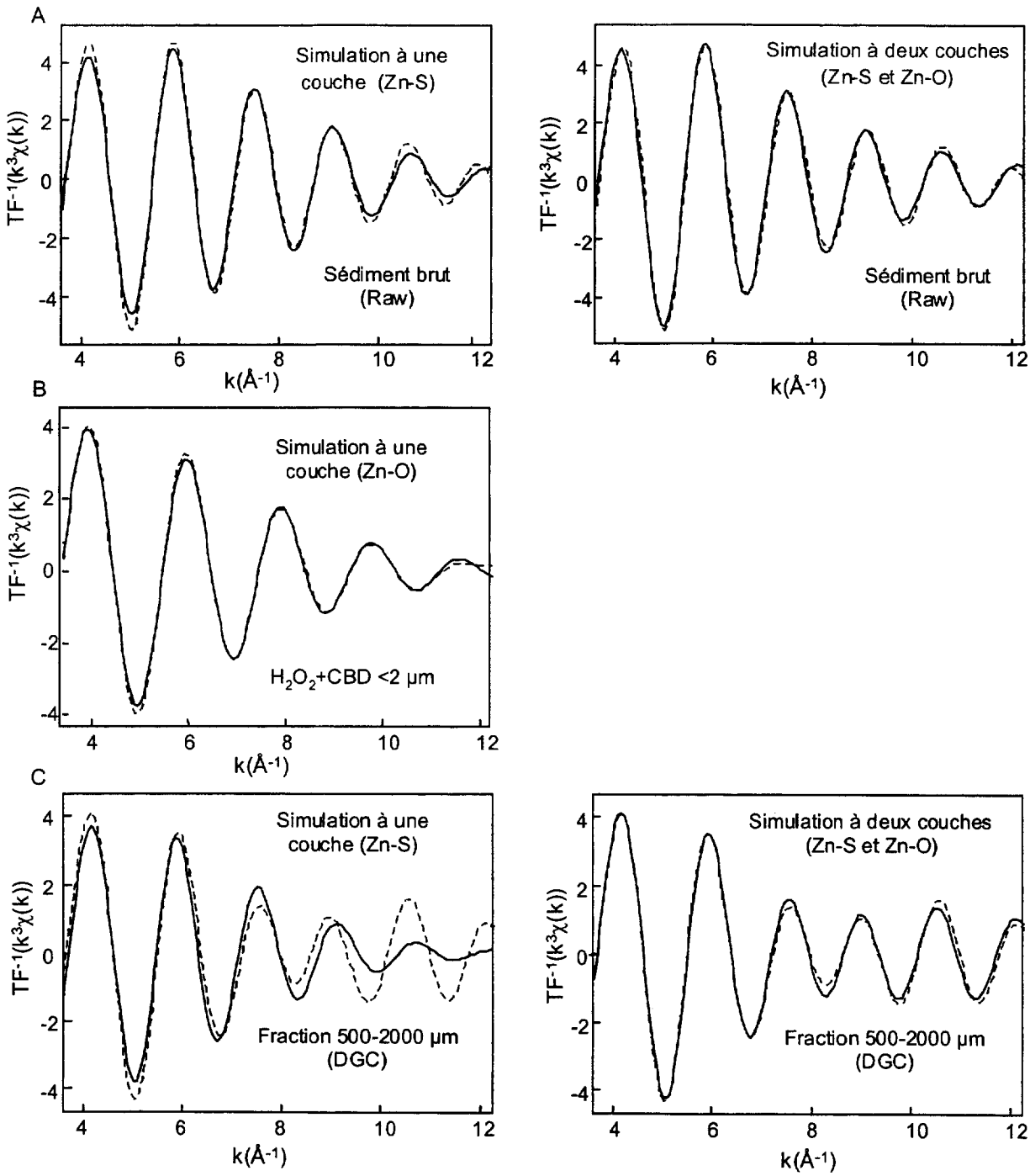


Figure III-46 : Exemples de simulation (en pointillé) de la contribution EXAFS de la première sphère de coordination du zinc pour les échantillons de sédiment brut (A), la fraction H_2O_2+CBD< 2 µm (B) et la fraction 500-2000µm broyée à sec (DGC) (C). Ces fonctions ont été calculées entre k=3.5 et 12.3 $Å^{-1}$.

Tableau III-11 : Comparaison entre les proportions Zn-S obtenues par simulation numérique et par combinaisons linéaires.

	Proportion Zn-S déterminée par simulation numérique (%)	Proportion Zn-S déterminée par combinaisons linéaires (%)
Sédiment brut	90	65
Fractions grossières (poudre)		
500-2000 µm broyée à sec (DGC)	45-50	50
500-2000 µm broyée sous eau (WGC)	45	20
Scories noires non bulleuses (NPBS)	100	100
Scories noires bulleuses (PBS)	90-95	70
Grains vitreux colorés (GC)	55	50
Grains grossiers individuels		
Grain scories noires non bulleuses (NPBSg1)	100	100
Grain scories noires non bulleuses (NPBSg2)	100	100
Grain scories noires bulleuses (PBSg)	75-85	75
Fractions fines		
< 2 µm non traitée (Raw<2µm)	80-85	60
< 2 µm traitée CBD(CBD< 2 µm)	75-85	70
2-20 µm	60-80	65

En conclusion, les simulations numériques obtenues par ajustement des paramètres structuraux de la première sphère de coordination du zinc sont en accord avec les résultats obtenus par combinaisons linéaires. Toutefois, les combinaisons linéaires utilisent la signature spectrale totale des espèces et apportent donc davantage d'informations sur la nature de ces espèces.

III.6. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre ont permis de montrer que le zinc est majoritairement sous forme de sphalérite et associé aux oxyhydroxydes de fer dans le sédiment. Trois espèces minoritaires, à savoir la willémite, la zincite et un phyllosilicate zincifère ont été également identifiés, les deux premières dans la fraction grossière, et la dernière dans la fraction fine.

La willémite, la zincite et au moins une partie de la sphalérite sont des minéraux détritiques et prouvent l'origine anthropique du zinc. Le zinc associé aux oxyhydroxydes de fer et aux phyllosilicates

sont des espèces secondaires qui se sont formés par refixation du zinc préalablement libéré en solution suite à l'altération des minéraux du grillage de minerai de zinc.

La spectroscopie EXAFS, couplée à des analyses à l'échelle du micron (MEB-EDS, µ-PIXE, µ-RBS, µ-SXRF) et à des fractionnements physiques et chimiques, a permis de localiser et d'identifier les différentes formes du zinc dans le sédiment de curage. En particulier, l'analyse en composantes principales des spectres EXAFS, utilisée ici pour la première fois pour l'étude de la spéciation d'un élément métallique dans l'environnement, s'est avérée très performante pour dénombrer, identifier puis quantifier les formes chimiques du zinc. Cette étude montre donc comment il est actuellement possible d'accéder aux formes cristallochimiques majoritaires des éléments traces dans une matrice contaminée chimiquement et structuralement hétérogène, en vue de comprendre leur dynamique dans le milieu naturel.

Identifier la spéciation du zinc dans le sédiment avait pour objectif d'évaluer l'évolution de cet élément chimique après la mise en dépôt du sédiment. Sachant que la sphalérite est la phase zincifère principale du sédiment, on peut penser que le zinc sera progressivement libéré suite à l'oxydation du sulfure en milieu oxique. Deux constituants zincifères secondaires, un oxyhydroxyde de fer et un phyllosilicate ont été identifiés dans le sédiment. On peut alors penser que ces minéraux seront susceptibles de mobiliser une partie du zinc libéré suite à l'oxydation de la sphalérite au cours du temps.

CHAPITRE IV

TRANSFERT DU ZINC ET EVOLUTION DE SA

SPECIATION AU COURS DU TEMPS

IV. Chapitre 4 : Transfert du zinc et évolution de sa spéciation au cours du temps ____ *201*

IV.1. Etude de la migration du zinc en phase aqueuse ____ **201**
IV.1.1. Etude de la migration du zinc dans l'eau interstitielle du sol ____ 202
IV.1.2. Etude de la migration du zinc dans l'eau de lixiviation (bassin A) ____ 205
IV.1.3. Etude de la migration du zinc dans la nappe ____ 210
IV.1.4. Discussion sur la migration du zinc en solution ____ 211
IV.1.4.1. Observations au cours du temps ____ 211
IV.1.4.2. Constatations globales sur l'ensemble du suivi et bilan des espèces exportées ____ 214

IV.2. Etude de la migration du zinc en phase solide ____ **216**
IV.2.1. Observations visuelles ____ 216
IV.2.2. Evolution de la distribution du zinc dans les fractions granulométriques du sédiment et du sol au cours du temps ____ 217

IV.3. Etude des lames minces de sédiment et de sol imprégnées à l'échelle macroscopique et par MEB-EDS ____ **223**
IV.3.1. Observation des lames imprégnées à la loupe binoculaire ____ 223
IV.3.2. Caractérisation des phases porteuses du zinc dans les lames imprégnées par MEB-EDS ____ 225
IV.3.2.1. Lames de sédiment ____ 225
IV.3.2.2. Lames de sol ____ 228
IV.3.2.3. Discussion ____ 230

IV.4. Spéciation du zinc dans le sol ____ **232**
IV.4.1. Spéciation du zinc dans la fraction < 50 µm du sol ____ 232
IV.4.2. Spéciation du zinc dans la fraction fine du sol ____ 234
IV.4.2.1. Analyse des fractions < 2 µm et < 0.2 µm du sol par DRX ____ 235
IV.4.2.2. Spéciation du zinc dans la fraction < 0.2 µm par spectroscopie EXAFS ____ 236
IV.4.2.2.1. Dans le sol contaminé après 16 mois de dépôt ____ 236
IV.4.2.2.2. Dans le sol initial ____ 242
IV.4.3. Discussion ____ 244

IV.5. Conclusion ____ **247**

IV. Chapitre 4 : Transfert du zinc et évolution de sa spéciation au cours du temps

Cette partie de l'étude vise à mettre en évidence une éventuelle migration du zinc au cours du temps, d'une part en phase aqueuse (eau de nappe, eau interstitielle, eau de lixiviation) et d'autre part en phase solide (migration au sein même du sédiment, migration vers le sol). Ce travail s'est échelonné sur la période de deux ans qui a suivi la mise en dépôt du sédiment et s'appuie sur le suivi du site expérimental.

IV.1. Etude de la migration du zinc en phase aqueuse

Cette partie reprend les principaux résultats exposés par Tiffreau et al. (1999a). L'instrumentation du site expérimental (Figure IV-1) a permis de prélever divers échantillons d'eau qui présentent chacun un intérêt spécifique :

- les bougies poreuses ont permis de prélever l'eau interstitielle du sol. L'étude de ces échantillons permet de suivre ponctuellement le passage du zinc en solution et de mettre en évidence la migration du métal du sédiment vers le sol. L'intérêt est d'avoir un signal plus sensible qu'en phase solide.
- la buse installée sur le bassin A a permis de collecter l'eau de lixiviation du sédiment. L'étude de cette eau, qui reste en permanence en contact avec le sédiment, permet de comprendre les mécanismes de relargage et de refixation du zinc au sein du sédiment.
- les piézomètres ont permis d'échantillonner l'eau de la nappe. L'intérêt est de déterminer si des quantités suffisantes de zinc migrent en solution pour parvenir à contaminer l'aquifère.

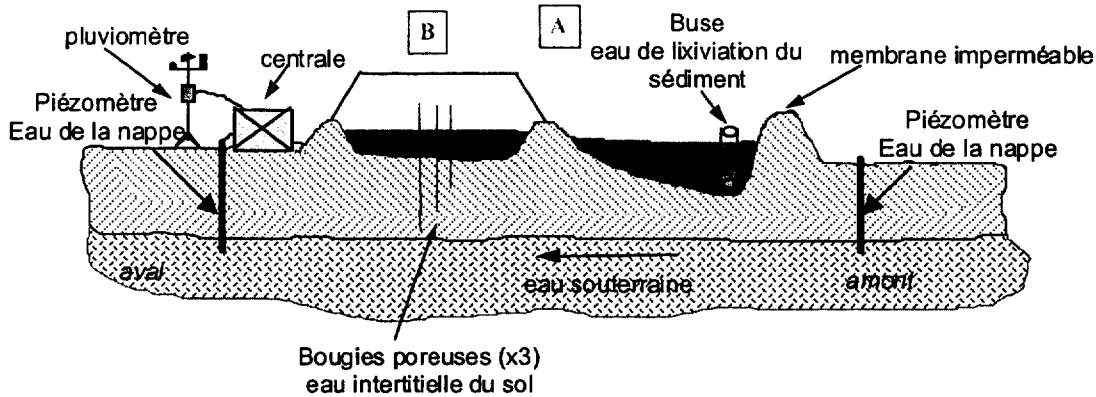


Figure IV-1 : Instrumentation de la parcelle expérimentale.

IV.1.1. Etude de la migration du zinc dans l'eau interstitielle du sol

Les éléments Zn, Cd, Pb, Fe, Mn et Ca ont été analysés dans le volume d'eau prélevé dans les bougies poreuses. La Figure IV-2 montre l'évolution dans le temps des teneurs en Zn, Fe et Mn. Parmi les éléments mesurés, seul Zn voit sa concentration augmenter épisodiquement de manière significative au cours du temps, allant de ~0.1 mg/l en août 1997 à ~5.8 mg/l en juin 1999 (Figure IV-2). La concentration en calcium mesurée en solution est particulièrement élevée avec des valeurs supérieures à 200 mg/l et stables au cours du temps.

Les profils de concentration des métaux étant globalement similaires pour les trois groupes de bougies et pour les trois profondeurs, nous ne présentons ici que les résultats obtenus pour la bougie du groupe (a) installée en profondeur (cf p. 80). La pluviosité a été reportée sur le graphe des concentrations métalliques afin de mettre en évidence une éventuelle corrélation entre migration des métaux et pluviosité (Figure IV-2).

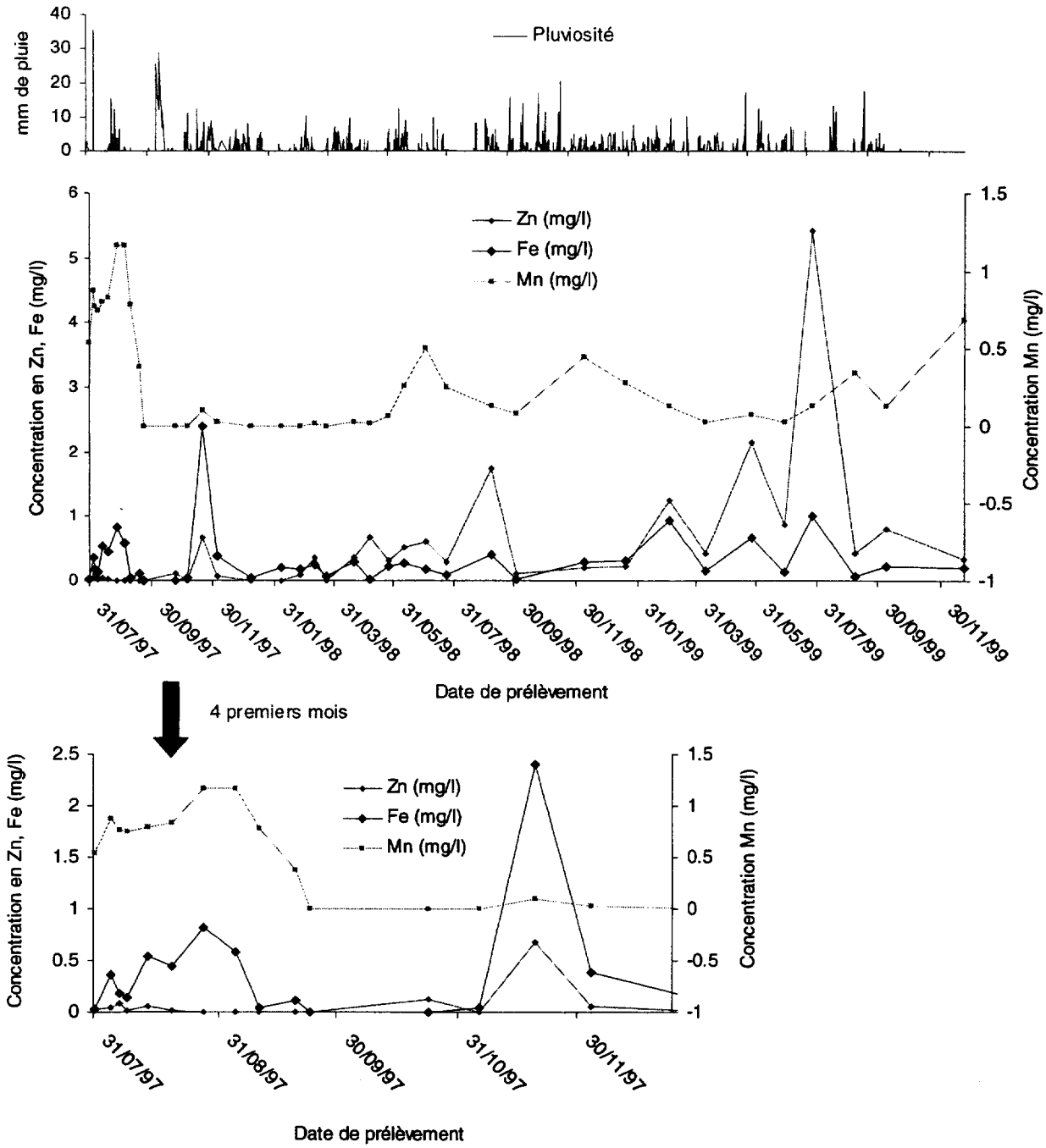


Figure IV-2: Concentrations en Zn (mg/l), Fe (mg/l) et Mn (mg/l) mesurées dans l'eau prélevée dans les bougies poreuses (exemple : bougie du groupe a installée à 1 m de profondeur, cf p.80).

On distingue sur la courbe de concentration du zinc (Figure IV-2), des pics d'intensité globalement croissante dans le temps (0.1 mg/l à 5.8 mg/l) qui suggère des fronts de migration de cet élément du sédiment vers le sol. Quatre fronts de migration sont remarquables :

- un front de migration peu intense (0.1 mg/l) les jours qui suivent le dépôt
- un front de migration assez important (0.7 mg/l) et ponctuel fin novembre 1997
- un front de migration important (de 0.3 à 1.8 mg/l) étalé dans le temps de mars 1998 à août 1998
- un front de migration intense (1.2 à 5.8 mg/l) étalé dans le temps de février à août 1999.

Lors des deux fronts de migration étalés sur plusieurs mois, on remarque que la concentration en zinc augmente avec le temps ce qui semble traduire une amplification de la solubilisation du métal.

Les quelques jours qui suivent la mise en dépôt, d'importantes concentrations de Mn (~0.8 mg/l) et de Fe (~0.4 mg/l) sont mesurées. Les courbes évoluent de façon similaire, indiquant un comportement identique des deux éléments. Ce passage en solution de Zn, Fe et Mn à la suite du dépôt correspond à l'infiltration de l'eau initialement contenue dans le sédiment.

Le second front de migration du zinc en novembre 1997 s'accompagne d'une migration de Fe et Mn. Des traces de cadmium et de plomb ont également été mesurées. Le prélèvement des échantillons a été effectué après une journée de pluie continuelle, ce qui explique le passage en solution d'un certain nombre d'éléments chimiques.

Le troisième front de migration de Zn présente une évolution en dents de scie et atteint son maximum en août 1998. Ce maximum survient après plusieurs semaines sèches interrompues par une pluie ponctuelle. Le fer montre la même évolution que Zn lors de cet épisode.

Le quatrième front de migration de Zn montre également une évolution en dents de scie et atteint son maximum en août 1999 (5.8 mg/l). Ce maximum est mesuré immédiatement après une pluie interrompant quelques semaines sèches. Durant toute cette période de février à août, Zn et Fe suivent une évolution identique.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises afin d'expliquer le passage en solution du zinc et sa similitude de comportement avec le fer :

- les métaux peuvent être liés à des particules colloïdales présentes dans le sédiment puis entraînés avec elles lors de la lixiviation par l'eau de pluie. En effet, il est possible que les métaux ne soient pas initialement présents sous forme dissoute dans l'eau interstitielle mais sous forme particulaire puisque le protocole d'analyse utilisé requiert l'acidification de l'eau prélevée avant filtration à 0,45 µm. Ceci est d'autant plus plausible que le zinc présent dans la fraction < 2 µm du sédiment initial se trouve en partie associé aux oxyhydroxydes de fer. En outre, il a été constaté que les bougies poreuses recueillent une partie de la fraction colloïdale du sol (Grossmann et Udluft, 1991).

- les métaux sont effectivement présents sous forme dissoute dans l'eau interstitielle, car libérés suite à la dissolution de leurs phases porteuses dans le sédiment. Parmi ces phases, on peut mentionner les sulfures de zinc (sphalérite) et de fer (pyrite) clairement identifiés dans la première partie de l'étude et qui sont fortement susceptibles de s'oxyder. Les oxyhydroxydes de fer en partie responsables de la rétention du zinc dans la phase solide du sédiment pourraient également libérer une partie de leur stock de métaux.

En l'absence d'autres paramètres physico-chimiques caractérisant l'eau interstitielle tels que Eh, teneur en carbone organique dissous et caractéristiques de la fraction colloïdale, il est difficile d'aller plus loin dans l'interprétation de ces résultats. Rappelons que le volume d'eau prélevé à l'aide des bougies poreuses est dans le meilleur des cas de quelques millilitres et que ce volume limite le nombre d'analyses et de paramètres accessibles. En outre, le fait de maintenir les bougies sous vide afin d'assurer le prélèvement d'eau est susceptible d'entraîner un dégazage de la solution et donc de perturber certains équilibres physico-chimiques.

Il faut souligner que, durant les mois d'hiver, les pluies continuelles entraînent une remontée de la nappe qui conduit souvent à l'immersion des sédiments du bassin B, et ce durant plusieurs semaines voire plusieurs mois (Tiffreau et al., 1999a). Cette stagnation d'eau favorise l'installation de conditions anoxiques dans le sédiment, susceptibles d'entraîner la réduction des espèces stables en milieu oxique telles que les oxyhydroxydes de fer (III) et de manganèse (IV), qui peuvent alors libérer en solution les métaux qui leur sont associés. L'alternance de périodes d'hydromorphie et d'assèchement est susceptible d'entraîner des cycles de réduction/oxydation influençant le comportement des phases sensibles aux conditions rédox.

En résumé, l'étude de l'eau interstitielle a montré que le zinc migre en solution de façon épisodique. Son évolution est globalement similaire à celle du fer, mais il est difficile d'interpréter ces observations sans autres données complémentaires.

IV.1.2. Etude de la migration du zinc dans l'eau de lixiviation (bassin A)

Les paramètres physico-chimiques pH, Eh et conductivité mesurés dans l'eau de lixiviation prélevée dans le bassin A sont reportés dans la Figure IV-3. Les mesures n'ont pu être réalisées durant les périodes juillet-août 1998 et juillet-août 1999 en raison de l'assèchement du bassin A lors de ces périodes estivales. Le bassin A est souvent immergé durant les mois d'hiver suite aux pluies continuelles.

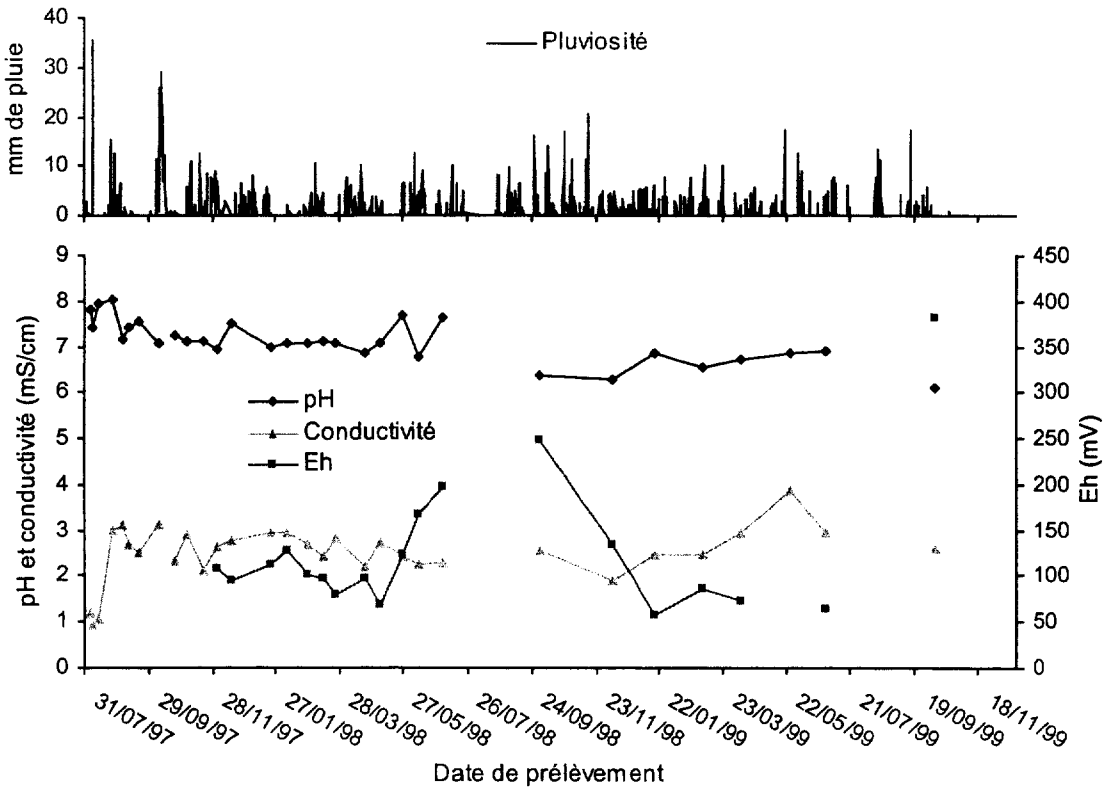


Figure IV-3 : pH, Eh et conductivité mesurés dans l'eau de lixiviation du sédiment (bassin A) et pluviosité au cours du temps.

Quelques jours après la mise en dépôt, la conductivité augmente brutalement de 1 à 3 mS/cm, traduisant une mise en solution des éléments. La conductivité se stabilise à 2.5-3 mS/cm par la suite et augmente ponctuellement en mai 1999.

Le potentiel rédox, qui n'a pu être mesuré qu'à partir de novembre 1997, varie environ entre 50 et 100 mV jusqu'à l'été 1998 durant lequel il augmente progressivement jusqu'à des valeurs de 200 mV avant l'assèchement du bassin. Il décroît ensuite progressivement pour se stabiliser à 50-100 mV au mois de décembre 1998. Les valeurs de Eh comprises entre 50 et 100 mV traduisent un caractère légèrement anoxique (McBride, 1994), en accord avec l'immersion du bassin pendant la saison pluvieuse. Durant l'été 1999, un phénomène d'assèchement est à nouveau observé avec des valeurs de Eh atteignant 370 mV. Durant les périodes estivales, le bassin A est donc soumis à des conditions oxiques. Il y a donc alternance de cycles oxique et anoxique en fonction des saisons dans le bassin A.

Le pH mesuré quelques jours après le dépôt est proche de 8 et oscille entre 7 et 8 jusqu'au mois de juin 1998. Après la période d'assèchement de l'été 1998, le pH diminue légèrement jusqu'à 6.4 puis augmente et se stabilise à 7. A nouveau, après la seconde période d'assèchement (1999), la valeur de pH a diminué jusqu'à 6.1. On observe donc une évolution cyclique du pH avec acidification immédiatement après les périodes d'assèchement-oxydation. Globalement, sur les 28 mois de suivi, on observe une légère baisse de pH, de quelques dixièmes d'unité qui traduit une légère acidification du milieu.

La Figure IV-4 présente les concentrations en Zn, Cd, Pb et Cu. Les concentrations en Zn augmentent de façon ponctuelle épisodiquement jusqu'à l'été 1998 (~0.4 mg/l en octobre, ~1 mg/l en novembre, ~1.1 mg/l en janvier, ~0.4 mg/l en mars et ~1.4 mg/l en juin). Lors de la remise en eau consécutive à l'assèchement de l'été 1998, la concentration atteint ~16 mg/l, puis décroît lentement pour se stabiliser à ~1 mg/l en avril 1999. Lors de la remise en eau qui suit l'assèchement du bassin de août-septembre 1999, la concentration augmente brutalement atteignant ~ 23 mg/l. On observe que Cu et Cd, bien que faiblement solubilisés, ont des profils de concentrations similaires à celui de Zn, contrairement à Pb que l'on détecte en solution essentiellement en début d'expérience.

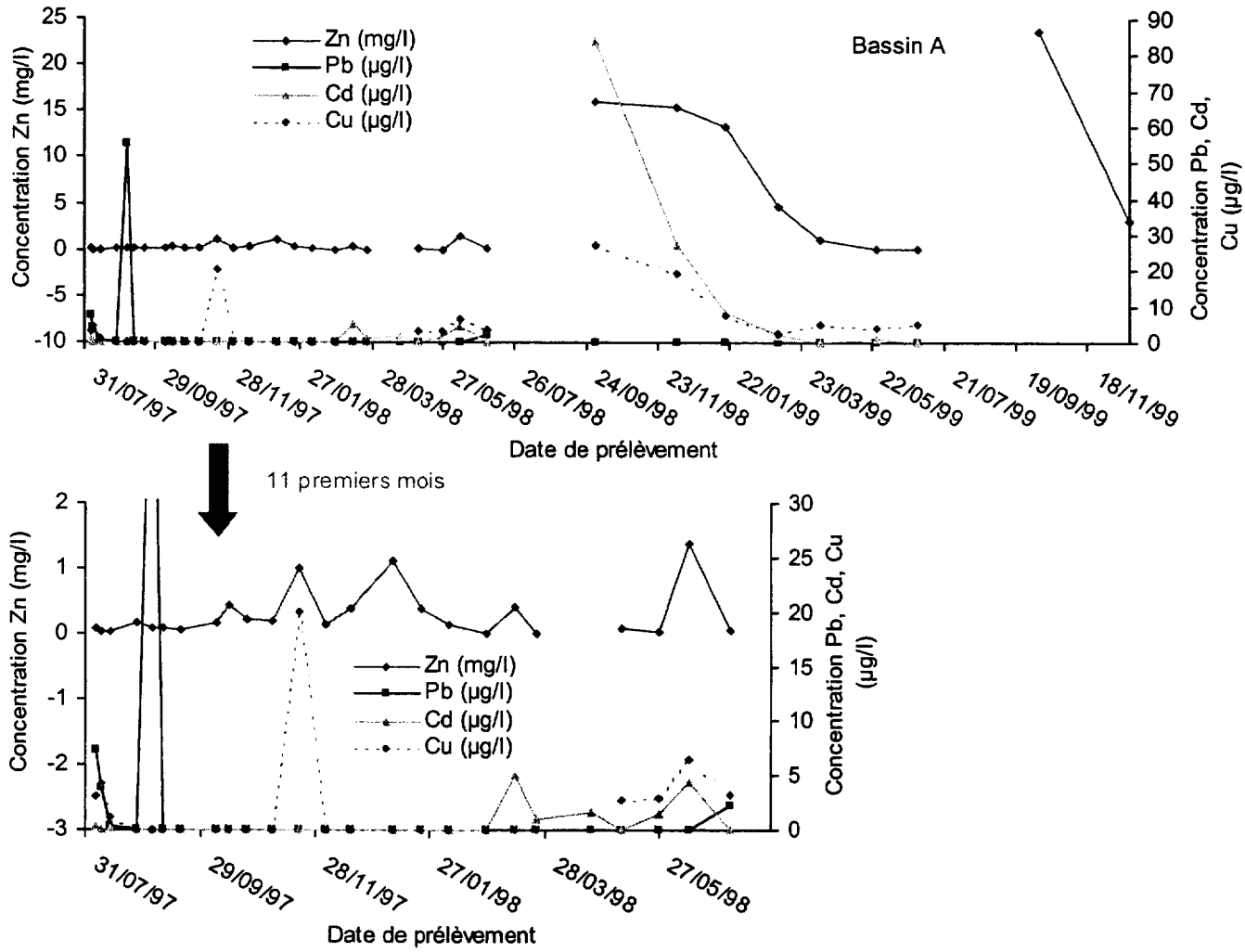


Figure IV-4: Concentrations en Zn, Pb, Cd et Cu mesurées dans l'eau de lixiviation du bassin A au cours du temps.

La Figure IV-5 présente les concentrations en Zn, Mn, Fe et sulfates mesurées dans l'eau du bassin A au cours du temps. Les sulfates sont largement solubilisés dès la mise en dépôt avec des concentrations comprises entre ~1 et 1.5 g/l. Le fer est également solubilisé de façon importante (50 à 150 mg/l) mais spécifiquement durant les périodes où le bassin se trouve sous eau. Bien que beaucoup moins solubilisé que le fer, le manganèse suit une évolution similaire à partir d'octobre

1997. Avant cette date, on constate que la mise en solution de Mn correspond à celle des sulfates alors que celle du fer est retardée.

Si l'on essaie de relier la présence de zinc en solution à ces éléments, aucune corrélation simple ne peut être mise en évidence. Il apparaît seulement que Zn^{2+} et SO_4^{2-} sont solubilisés suite aux périodes de remise en eau consécutives à l'assèchement du bassin.

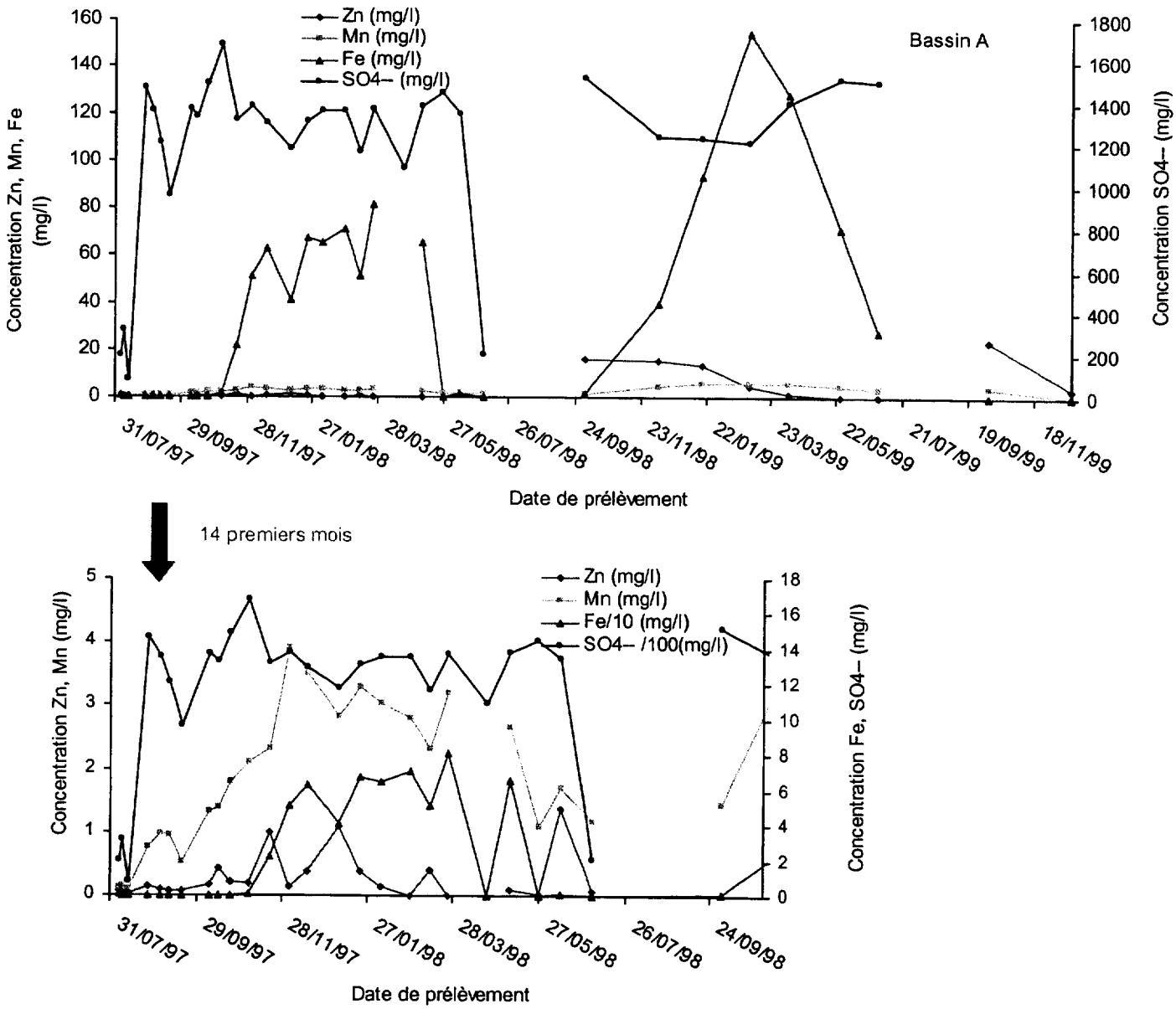


Figure IV-5 : Concentrations en Zn, Mn, Fe et SO_4^{2-} mesurées dans l'eau de lixiviation du bassin A au cours du temps.

Si l'on compare les concentrations en calcium et sulfates (Figure IV-6), on constate qu'elles suivent globalement la même évolution au cours du temps. Deux hypothèses peuvent être avancées pour rendre compte de ce phénomène :

- le calcium et le sulfate peuvent être initialement associés sous une phase minérale soluble telle que le gypse ($CaSO_4.2H_2O$). Cette phase n'a toutefois pas été décelée dans le sédiment initial par DRX.
- le calcium est solubilisé suite à l'oxydation des sulfures en sulfates : l'oxydation des sulfures de fer entraîne une acidification du milieu qui pourrait accroître la dissolution de la calcite présente dans le sédiment.

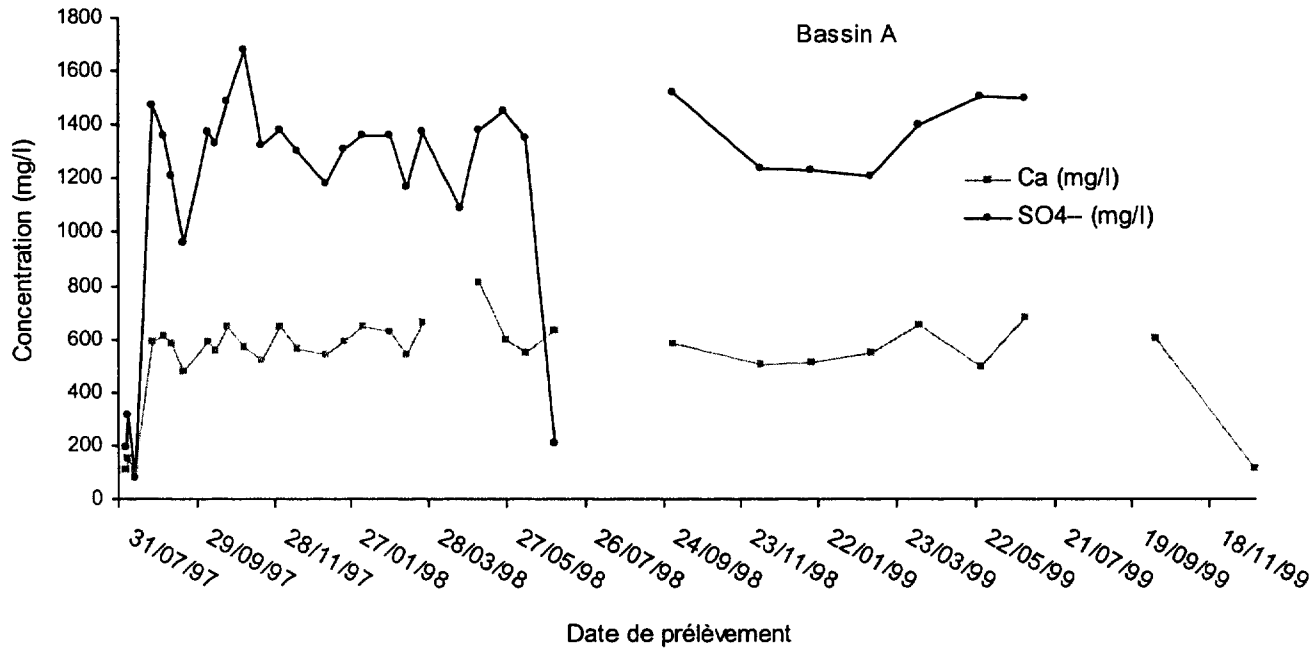


Figure IV-6 : Concentrations en calcium et sulfates mesurées dans l'eau de lixiviation du bassin A au cours du temps.

Les anions NO_3^-, Cl^-, et PO_4^{3-} et les cations Mg^{2+}, K^+ et Na^+ ont également été analysés dans l'eau de lixiviation. Aucune corrélation n'a pu être mise en évidence entre ces éléments et le zinc.

En résumé, dans le bassin A, le zinc est solubilisé lors des périodes de remise en eau consécutives à l'assèchement-oxydation du bassin durant la période estivale. On observe également une solubilisation des sulfates et du calcium à ce moment. Lors des périodes d'hydromorphie du bassin, le zinc passe en solution de façon épisodique sans qu'aucune corrélation n'ait pu être mise en évidence avec les sulfates, le fer ou le manganèse. Le fer et le manganèse suivent globalement la même évolution dans le bassin A.

IV.1.3. Etude de la migration du zinc dans la nappe

Le niveau de la l'aquifère se situe entre 80 cm et 1.5 m sous le niveau du sol durant les périodes estivales, soit entre 40 et 60 cm de l'interface sol/sédiment, et affleure durant l'hiver. L'eau de la nappe présente un pH proche de 6.8 et un potentiel rédox compris entre –150 et –200 mV. Ces paramètres ne varient pas de façon significative au cours du temps.

Le zinc, le cadmium, le plomb et le cuivre n'ont pas été détectés au cours du temps, indiquant que l'infiltration des métaux à partir du sédiment n'a pas été suffisante pour contaminer l'aquifère durant les deux ans qui ont suivi la mise en dépôt. Il est toutefois difficile de conclure sur l'absence de risque à plus long terme compte tenu de la durée limitée des observations et de l'importance du stock métallique contenu dans le sédiment.

Parmi les éléments mesurés dans l'eau de la nappe, le calcium et les sulfates sont les espèces dominantes (Figure IV-7). On observe une augmentation des sulfates lors des périodes octobre 1997-avril 1998, et octobre 1998-avril 1999. En revanche, les concentrations en calcium (~ 160 mg/l) sont relativement stables au cours du temps. Les concentrations en sulfates augmentent dans le piézomètre amont de 20 mg/l à partir d'octobre 1997 et atteignent 400 mg/l en juillet 1999. Il est donc possible que cet apport de sulfates soit lié à la mise en dépôt de sédiment et que le sens d'écoulement de la nappe soit perturbé par la proximité du canal. Il est également envisageable que ces variations soient des variations saisonnières naturelles comme suggéré par Tiffreau et al. (1999a).

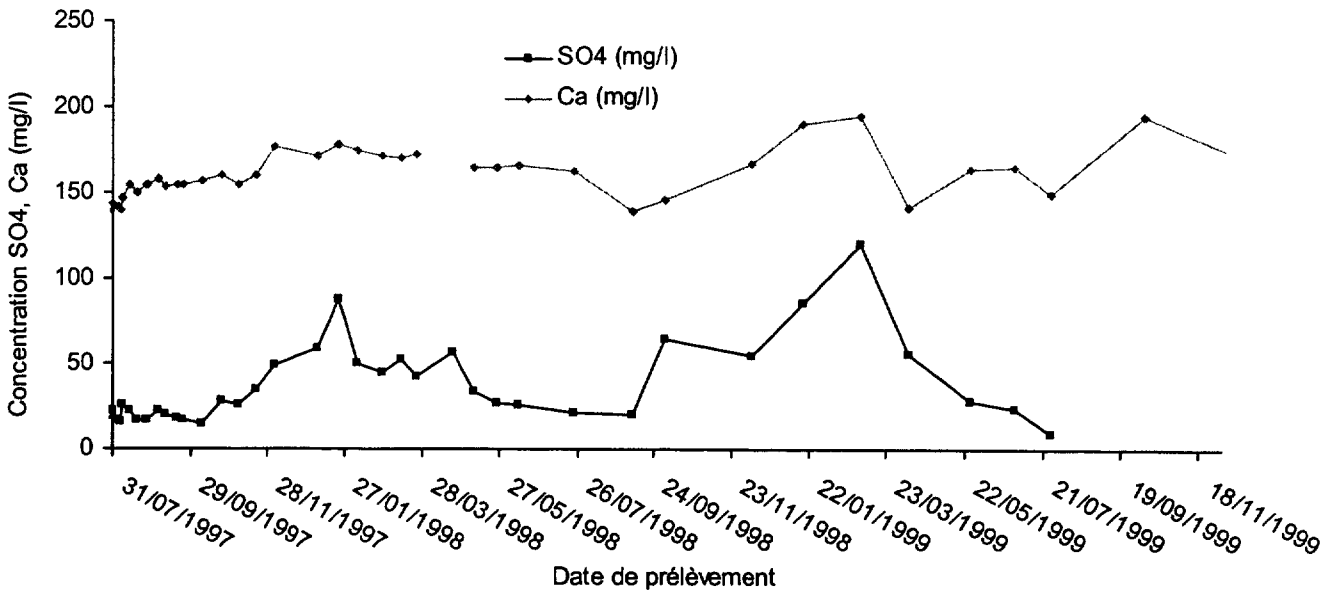


Figure IV-7 : Concentrations en sulfate et calcium (en mg/l) mesurées dans l'eau de la nappe (piézomètre aval).

IV.1.4. Discussion sur la migration du zinc en solution

IV.1.4.1. Observations au cours du temps

Afin d'interpréter le comportement des éléments au cours du temps, les domaines de stabilité du manganèse, fer et soufre en fonction du pH et pε sont reportés dans la Figure IV-8.

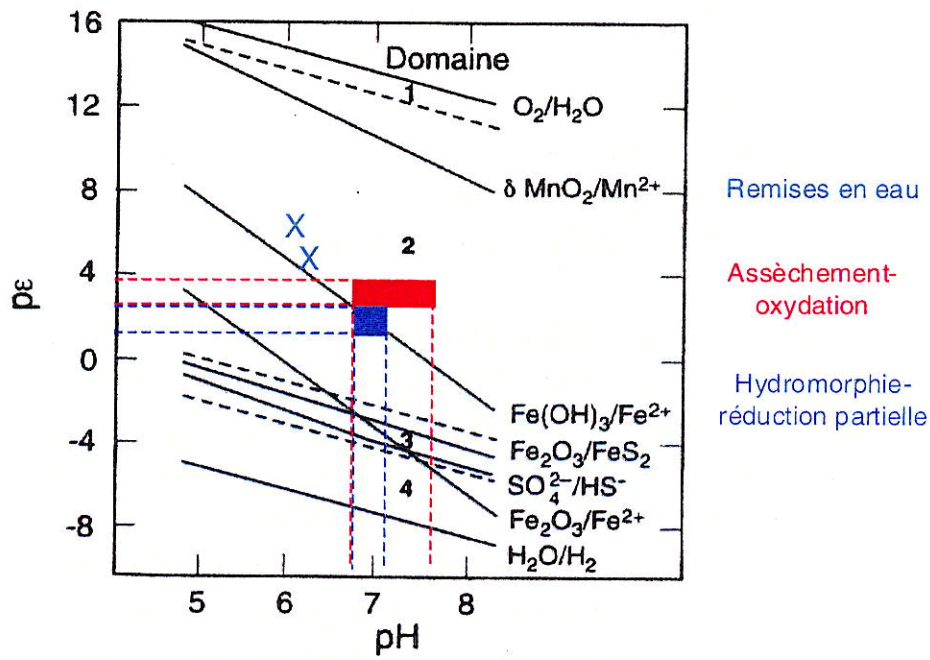


Figure IV-8 : Diagramme pH-pε, domaines de stabilité des phases représentatives dans le système eau-sédiment (d'après Drever, 1988), et caractéristiques physico-chimiques mesurées dans l'eau de lixiviation du sédiment au cours du temps.

Le suivi de la parcelle expérimentale de dépôt a permis d'identifier différentes étapes au cours du temps :

- Curage et mise en dépôt (fin juillet-début août 1997) :

Avant l'opération de curage, les sédiments de fond du canal sont soumis à des conditions anoxiques, observées dès les premiers centimètres dans les milieux peu aérés et peu agités tels que les canaux. Ainsi, les éléments métalliques sont susceptibles de se trouver initialement sous formes réduites (sulfures en particulier) en phase solide ou en solution. Cette prépondérance des sulfures métalliques (ZnS, PbS, FeS_2) a été clairement mise en évidence dans la caractérisation du sédiment initial (Chapitre 3). Suite au curage et à la mise en dépôt, les sédiments subissent une oxydation au contact de l'air et les métaux associés aux sulfures sont mis en solution. L'eau constituante du sédiment est donc chargée en éléments métalliques. Ce phénomène a également été observé par Ekwelgen (1994) lors d'une étude sur la mise en dépôt de sédiment de curage. En outre, il a été

montré que les sulfures peuvent être très rapidement oxydés en présence d'oxygène (Calmano et al., 1993; Simpson et al., 1998).

- Période d'oxydation (août 1997) :

Durant le mois d'août 1997, la composition de l'eau du bassin A est modifiée : on observe une augmentation de la concentration en sulfates, calcium et manganèse, qui se traduit notamment par un accroîssement de la conductivité. Cette forte mise en solution de sulfates peut être attribuée à l'oxydation des sulfures abondants dans le sédiment. La présence de calcium en solution peut être liée à la dissolution d'un sulfate de calcium, comme le gypse, ou plus vraisemblablement à la dissolution de la calcite dont la présence dans le sédiment a été identifiée en DRX. Les protons libérés par l'oxydation des sulfures seraient alors consommés par la dissolution de la calcite. Ceci est en accord avec le fait qu'aucune baisse de pH notable n'a été mesurée à cette période, la calcite jouant alors le rôle de tampon pH. La présence de manganèse peut être attribuée à l'oxydation de sulfures de manganèse très instables (Dyrssen et Kremling, 1990).

- Période d'hydromorphie et de réduction partielle (septembre 1997-avril 1998) :

A partir du mois de septembre 1997 et jusqu'au mois d'avril 1998, les sédiments sont la plupart du temps détrempés. Les concentrations en sulfates et calcium en solution demeurent relativement stables dans l'eau du bassin A. Soit le système n'évolue plus ou quasiment plus, soit la solubilisation de calcium et sulfates perdure durant cette période. On observe une augmentation significative de la concentration en fer et manganèse, et épisodiquement en zinc, dans l'eau du bassin A. Les valeurs de potentiel rédox mesurées (50-150 mV) sont cohérentes avec l'oxydation des sulfures (Figure IV-8). Dans ces domaines de Eh, le manganèse est réduit, tandis que le degré d'oxydation du fer est plus ambigu.

En parallèle, le zinc et le fer ont été détectés dans l'eau intertitielle lors des prélèvements effectués après des périodes pluvieuses.

Durant cette période, on peut donc penser que les sulfures métalliques continuent à s'oxyder et libèrent Fe, Mn et Zn.

- Période d'assèchement et oxydation (mai-juillet 1998) :

Cette phase correspond à la phase d'assèchement progressive du sédiment qui devient plus compact et tend à se fissurer. On mesure une libération de zinc dans le bassin A alors que la concentration en fer diminue. Le potentiel rédox mesuré dans le bassin A augmente entre 120 et 200 mV. A ces valeurs, les sulfures sont oxydés et le manganèse est à l'état réduit. En revanche, le fer se trouve à l'état oxydé (Figure IV-8). Ces observations traduisent une aération du milieu qui conduit à l'oxydation des sulfures suivi d'une mise en solution des métaux associés tels que le zinc. Ce phénomène a notamment été mis en évidence par Camano et al. (1993). La diminution de la concentration de fer en solution peut être attribuée à une précipitation d'oxyhydroxydes de fer, suggérée par le diagramme pH-Eh (Figure IV-8). La dernière mesure effectuée avant l'assèchement complet du sédiment indique une diminution brutale de la concentration en sulfates en solution, ce qui provient vraisemblablement d'une précipitation de sulfates insolubles.

On peut souligner que, durant cette période, un épais couvert végétal s'est développé de façon naturelle sur la parcelle (Tiffreau et al., 1999a). La présence de ces végétaux est donc susceptible d'avoir participé à l'oxydation des phases réduites du sédiment et à la mobilisation des métaux, d'une part en favorisant le contact avec l'air par le développement du système racinaire, et d'autre part en augmentant le développement de l'activité biologique (excrétion de protons, d'acides organiques etc...)

- Période de remise en eau et oxydation (octobre-novembre 1998) :

Dès les premières pluies consécutives à la période d'assèchement, le sédiment est remis en eau et le potentiel rédox de l'eau de lixiviation possède un caractère oxydant (250 mV). Simultanément, on observe une baisse de pH (6.3) et une mise en solution des sulfates (1.5 g/l) et zinc (16 mg/l), cadmium et cuivre. Il apparaît donc clairement que la période d'assèchement et d'oxydation modifie profondément la spéciation des métaux qui évoluent depuis des formes relativement stables (sulfures) vers des formes solubles qui sont lessivées dès les premières pluies. Les concentrations en Zn, Cd et Cu demeurent élevées durant quelques mois, suggérant que le stock métallique ainsi remobilisé est important.

Durant cette période, on n'a pas observé de front de migration de Zn dans l'eau interstitielle, ce qui peut sembler surprenant. Il faut toutefois noter que les interventions sur le site n'ont pas été effectuées après des journées de pluies. Il est donc possible que nous ayons 'manqué' ces fronts de migration.

- Période d'hydromorphie et de réduction partielle (décembre 1998-avril 1999) :

De façon analogue à l'hiver 1997-1998, les sédiments sont à nouveau gorgés d'eau, et on mesure des valeurs de potentiel rédox comprises entre 55 et 70 mV. La concentration en zinc diminue, la concentration en sulfates se stabilise à ~1.3 g/l et la teneur en Fe augmente. Ces mesures indiquent que l'oxydation des sulfures est ralentie. L'augmentation du fer en solution peut être en partie attribuée à la réduction des oxyhydroxydes de fer, formés durant la période d'assèchement. Il est également possible que des colloides riches en Fe aient également été entrainés dans l'eau de lixiviation.

- Période d'assèchement et d'oxydation (mai 1999-juillet 1999) :

Durant cette période, le bassin est asséché et la concentration en sulfates augmente (1.5 g/l) dans l'eau de lixiviation, suggérant la mise en solution des sulfures (le calcium n'est pas corrélé avec les sulfates durant cette période). On ne mesure pas d'augmentation des éléments métallique en solution.

Parallèlement, le suivi de l'eau interstitielle montre deux pics intenses de Zn et Fe qui sont mesurés après deux journées de pluies. On peut donc penser que les sulfures ont été oxydés durant cette période et ont été lessivés avec les éléments métalliques associés dès qu'il a plu. L'hypothèse que des colloïdes de fer associés au zinc aient migré en solution lors de ces pluies n'est pas à exclure. Cela est d'autant plus plausible que, lors de ces périodes d'assèchement-oxydation, les conditions physico-chimiques sont favorables à la précipitation d'oxyhydroxydes de fer.

- Période de remise en eau et oxydation (août 1999-octobre 1999) :

Lors des pluies consécutives à l'assèchement du bassin survenu en août-septembre 1999, le potentiel rédox est oxydant (370 mV) et le pH (6.1) indique une acidification du milieu. Les sulfates n'ont pas été mesurés mais la concentration en zinc est importante (~25 mg/l). On peut penser que les sulfures ont été à nouveau oxydés et lessivés, libérant le zinc qui leur était associé.

IV.1.4.2. Constatations globales sur l'ensemble du suivi et bilan des espèces exportées

D'après les observations effectuées sur les deux années qui ont suivi la mise en dépôt de sédiment, il apparaît que le comportement du dépôt suit une séquence cyclique qui coïncide avec les différentes périodes climatiques annuelles. Ces périodes peuvent être décrites comme une succession de périodes d'assèchement-aération et d'hydromorphie-réduction. Les éléments métalliques sont majoritairement présents sous formes réduites sulfurées au moment du dépôt (ZnS, FeS_2 etc...). Suite aux périodes d'assèchement-oxydation, une partie des phases réduites sont oxydées libérant en solution des sulfates et éléments métalliques (Zn, Fe, Cd, etc...). Lors de ces périodes, le fer est susceptible de précipiter sous forme d'oxyhydroxydes. Lors des périodes d'hydromorphie-réduction, des conditions de réduction partielle s'installent dans le milieu et sont compatibles avec la réduction de phases oxydées telles que les oxyhydroxydes de fer. S'ensuit alors une libération en solution de fer ainsi que des métaux qui leur sont associés comme le zinc.

Les phénomènes ont pu être ainsi décrits de façon qualitative. Toutefois, il semble essentiel d'obtenir une information quantitative afin de déterminer si les quantités de métaux mis en solution peuvent présenter un danger pour l'écosystème (végétaux, animaux...). Dans cette perspective, nous avons tenté d'effectuer un bilan des espèces exportées au niveau de la parcelle expérimentale. Ainsi, grâce au pompage régulier de l'eau accumulée dans le bassin A, il est possible de quantifier le volume d'eau lixiviant le sédiment et, à partir des concentrations élémentaires mesurées dans cette eau, d'estimer la quantité de métaux et autres substances pouvant être lessivées à l'échelle du bassin A. Le bilan a été effectué pour Zn, Fe, Mn, Ca et S.

- Estimation du stock initial :

Le stock initial a été estimé en considérant que 20 m^3 de sédiment ont été déposés sur le bassin A, soit une couche d'une épaisseur de 40 cm sur une surface de 50 m^2. Sur la base de la valeur densimétrique de 2.3 tonnes/m^3 mesurée par Marot (1997) sur des sédiments de la Deule (Nord), une densité de 2.5 tonnes/m^3 a été choisie pour le sédiment. Le stock de chaque élément a été calculé en considérant les concentrations mesurées dans le sédiment au moment du dépôt. Il convient toutefois de bien garder à l'esprit que le stock calculé est une approximation : pour exemple, une erreur de 5 cm sur l'épaisseur de la couche de sédiment entraîne une erreur sur le calcul du stock de zinc de 10%.

- Estimation de la masse d'élément exportée :

La masse exportée pour chaque élément a été calculée avec le volume d'eau pompée annuellement dans le bassin A et en considérant la moyenne annuelle mesurée dans l'eau du bassin A pour chaque élément. Le pourcentage exporté est calculé en fonction du stock initial.

Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-1. Ces résultats montrent que le zinc est faiblement exporté puisque le pourcentage exporté est inférieur à 0.01 % du stock initial la première année et n'atteint que 0.04% la seconde année. Les espèces les plus exportées sont le soufre, le calcium et le manganèse.

On note toutefois que la quantité de zinc lessivé lors de la seconde année a été multipliée par un facteur 10 en regard de la première année. Les quantités de soufre et calcium restent stables alors que les quantités de fer et manganèse augmentent d'un facteur 2. Conformément aux observations faites lors de l'étude du zinc dans l'eau interstitielle, ces résultats confirment le fait que les quantités de zinc lessivées sont plus importantes après la période d'assèchement de l'été 1998. Durant cette période une partie du zinc contenu dans le sédiment a vu sa spéciation évoluer vers des formes plus facilement lessivables.

D'autre part, l'exportation de calcium peut s'avérer problématique. En effet, un lessivage continu du calcium au cours du temps peut appauvrir le stock de calcite présent dans le sédiment. Dans ce cas, sa dissolution ne pourra plus compenser la baisse de pH induite par l'oxydation des sulfures. Le pH risque alors de diminuer de façon plus importante, ce qui entraînera très probablement une solubilisation plus massive des métaux contenus dans le sédiment. Ce phénomène a notamment était observé par Calmano et al. (1993) lors de l'oxydation de sédiment anoxique et, plus récemment, par Palanques et al. (1999) lors de l'oxydation de la boue pyriteuse à Aznalcollar en Espagne.

Tableau IV-1 : Bilan des espèces exportées du sédiment, à l'échelle du bassin A, sur les deux ans qui ont suivi la mise en dépôt.

Espèces	Stock initial kg	Masse exportée (g) 1ere année de dépôt	% exporté	Masse exportée (g) 2eme année de dépôt	% exporté
Zn	300	10	<0.01	130	0.04
Mn	13	35	0.3	80	0.6
Fe	900	600	0.07	1500	0.15
Ca	2500	10700	0.4	11500	0.4
S	600	7400	1.2	9100	1.4

En conclusion, il apparaît qu'une partie du zinc contenu dans le sédiment migre en solution. Cette migration est majoritairement liée à l'oxydation des sulfures métalliques qui survient lors des périodes d'assèchement du sédiment. Lors des périodes d'hydromorphie, les oxyhydroxydes de fer, en partie formés lors des périodes d'assèchement-oxydation, sont soumis à des conditions de réduction et sont susceptibles de libèrer le zinc qui leur est associé. Ces réactions libèrent toutefois moins de zinc en solution que l'oxydation des sulfures.

La fraction de zinc mise en solution par les différents phénomènes est cependant très faible compte tenu de l'importance du stock initial, mais tend à augmenter au cours du temps, ce qui peut s'avérer problématique. L'appauvrissement du stock de calcite initialement présente dans le sédiment constitue un danger supplémentaire puisque, lorsque le stock sera épuisé, la baisse de pH inhérente à l'oxydation des sulfures ne pourra plus être compensée par la dissolution de la calcite. Ces pH acides sont susceptibles d'entraîner la solubilisation des métaux. Toutefois, comme la concentration en zinc n'a pas augmenté de façon significative dans l'eau de la nappe, il est possible que le métal libéré en solution soit refixé plus bas dans le sol. Reste à déterminer quelle part du zinc mis en solution au cours du temps est refixée sur des phases solides, limitant ainsi la dispersion du métal, et par quels mécanismes.

IV.2. Etude de la migration du zinc en phase solide

Afin de suivre l'évolution du dépôt, différents carottages ont été effectués à travers le sédiment et le sol au cours du temps. Après une observation macroscopique, les échantillons ont été analysés chimiquement puis une étude de la spéciation du zinc a été entreprise sur les échantillons pour lesquels la concentration en zinc a augmenté.

IV.2.1. Observations visuelles

Les carottes de sédiment et de sol ont été découpées en tronçons d'environ 10 cm d'épaisseur tout en respectant les horizons pédologiques rencontrés. La description des cinq carottages réalisés est reportée en annexe 6.

Une simple observation visuelle des carottes montre que le sédiment de surface devient de plus en plus rougeâtre à partir du mois de mai 1998, indiquant la présence d'oxyhydroxydes de fer et donc la présence de phases d'altération. Cette couleur rouge se manifeste préférentiellement sur les grains grossiers, qui deviennent alors plus friables. Ces grains sont notamment visibles sur la photo de la Figure IV-9 qui présente la carotte prélevée en décembre 1998. Ce phénomène semble s'accroître au cours du temps. De même, au cours du temps, les grains grossiers restent dans le sédiment de surface alors que les particules fines migrent et s'accumulent à la base. On observe à l'interface sédiment –sol, un liseré très noir constitué de particules très fines, suggérant cette migration des particules fines.

Notons que le carottage de décembre 1998 a été effectué pendant la période de remontée de la nappe et que les horizons de sol et de sédiment étaient imprégnés d'eau. Il faut également souligner les différences dans l'épaisseur de la couche de sédiment, variant de 16.5 cm pour le carottage effectué en mai 1998 à 45 cm pour celui réalisé en Décembre 1998, qui traduisent l'hétérogénéité du dépôt.

Les horizons de surface du sol s'enrichissent au cours du temps en taches millimétriques noires et rouges. Ces agrégats sont relativement friables.

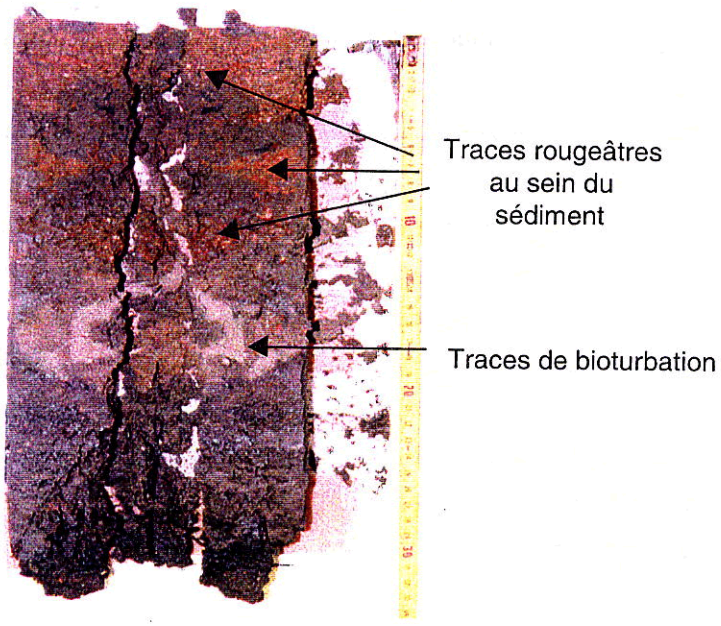


Figure IV-9 : Partie supérieure du sédiment de la carotte prélevée en décembre 1998 montrant des traces rougeâtres d'altération.

IV.2.2. Evolution de la distribution du zinc dans les fractions granulométriques du sédiment et du sol au cours du temps

Afin de quantifier une éventuelle migration du zinc au cours du temps, au sein même du sédiment et dans le sol sous-jacent, les concentrations du métal ont été mesurées dans les sections de sédiment et de sol prélevés lors des différents carottages. De plus, un fractionnement granulométrique a été opéré sur ces sections (500-2000 µm, 500-200 µm et < 50 µm) afin de mettre en évidence et de quantifier une possible migration de particules comme cela a été suggéré par l'observation visuelle des carottes. Le zinc a été analysé dans ces différentes fractions granulométriques afin de montrer une possible concentration du métal dans une certaine taille de particules. Cette procédure n'a pas été appliquée au carottage de juillet 1999 pour lequel chaque tronçon a été uniquement analysé dans sa totalité.

Les résultats sur le sédiment sont présentés dans les Figure IV-10, IV-11 et IV-12. La Figure IV-10 montre la concentration en Zn dans le sédiment total et dans les différentes fractions granulométriques, pour le sédiment de surface et la base du sédiment, au cours du temps. Les concentrations totales en zinc mesurées dans chaque section varient entre 5100 et 8900 ppm, ce qui illustre l'hétérogénéité du dépôt de sédiment. Dans les sections totales, aucun tendance notoire sur

l'évolution du zinc n'a pu être mise en évidence au cours du temps. Si l'on étudie les fractions granulométriques, il apparaît tout d'abord que la concentration en zinc demeure au cours du temps plus élevée dans les fractions 500-2000 µm et < 50 µm, comme déterminé dans le sédiment initial. Il semblerait que la concentration en Zn dans la fraction 500-2000 µm devienne plus importante en surface qu'en profondeur, à partir de mai 98. La même tendance semble observée pour la fraction 50-500 µm. En revanche, le phénomène inverse tend à apparaître dans la fraction < 50 µm: la concentration en Zn serait plus élevée à la base du sédiment qu'en surface à partir de juillet 98. L'étude de la répartition massique des fractions granulométriques ne montre pas d'évolution nette au cours du temps (Figure IV-11). Le fractionnement opéré à 50 µm est probablement trop élevé pour pouvoir mettre en évidence une migration des particules très fines (< 2 µm) vers la base du sédiment, comme l'ont indiqué les observations visuelles des carottes. L'étude de la distribution de Zn dans les fractions granulométriques (Figure IV-12) montre que 5 à 20 % de Zn sont distribués dans la fraction 500-2000 µm au cours du temps. Globalement, il n'y a pas d'évolution significative dans la fraction grossière. Une évolution ne peut non plus être mise en évidence dans la fraction 50-500 µm. En revanche, le stock de Zn tend à augmenter dans la fraction < 50 µm de la base du sédiment par rapport à la surface, à partir de mai 1998.

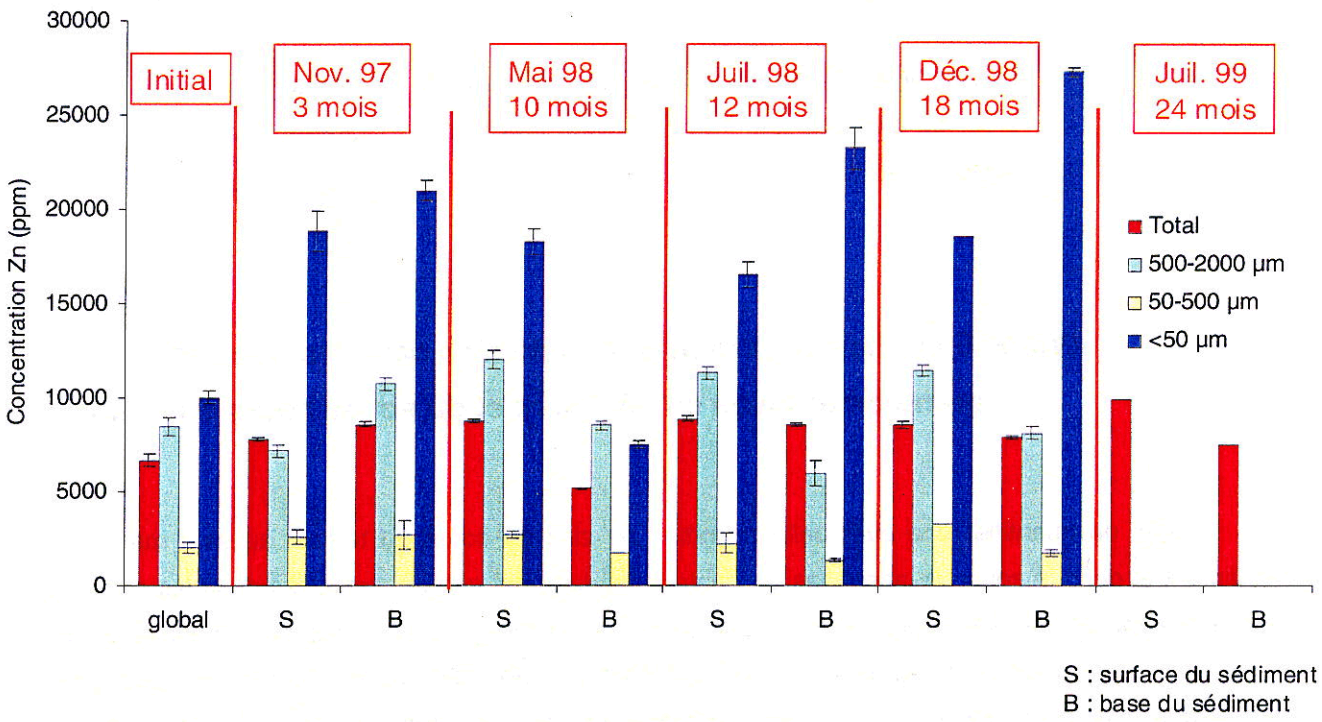


Figure IV-10 : Concentration en Zn (ppm) dans les fractions granulométriques du sédiment au cours du temps.

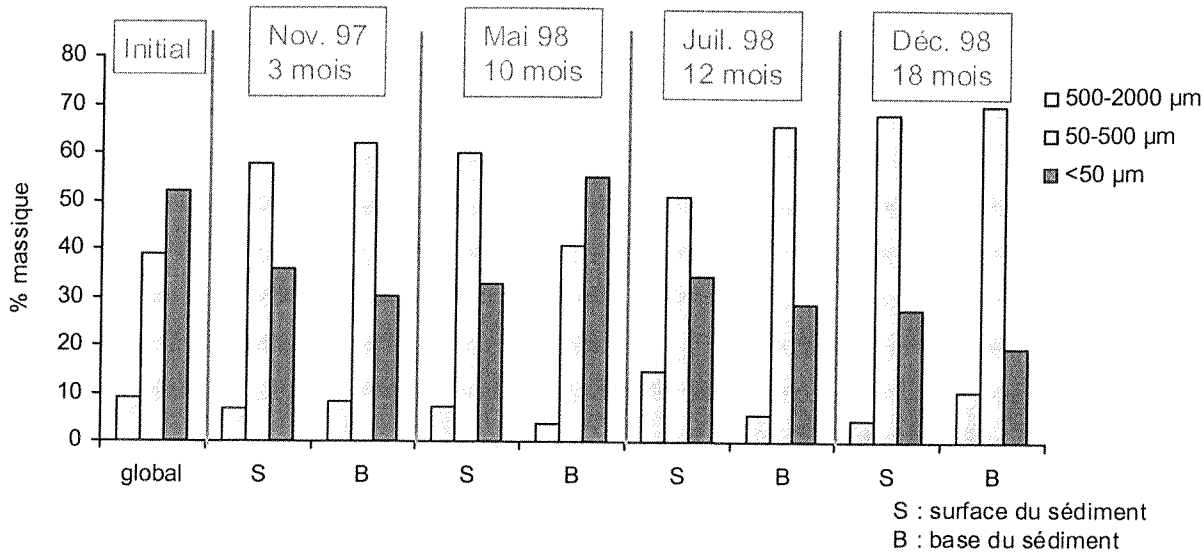


Figure IV-11 : Pourcentage massique des fractions granulométriques du sédiment au cours du temps.

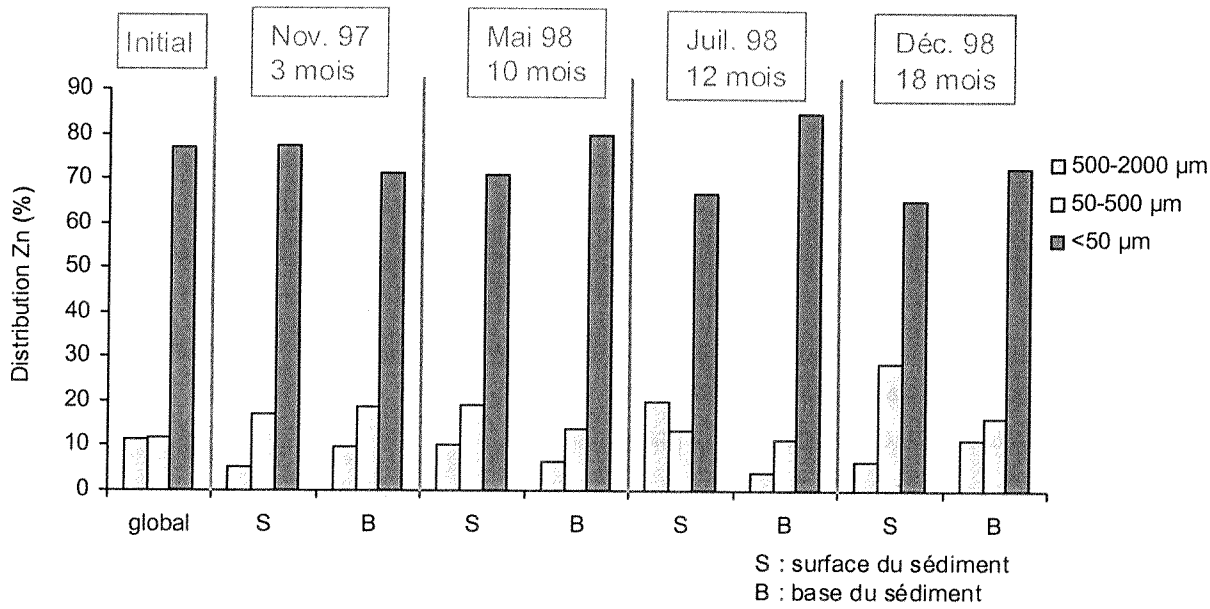


Figure IV-12 : Distribution de Zn (en % massique) dans les fractions granulométriques du sédiment au cours du temps.

En résumé, à la base du sédiment, la teneur en zinc dans la fraction < 50 µm semble augmenter au cours du temps. Toutefois, ces variations sont assez faibles car il aurait fallu probablement utiliser une taille de séparation des particules inférieure à 2 µm.

Les résultats obtenus sur les échantillons de sol sont présentés dans les Figure IV-13, IV-14 et IV-15. La Figure IV-13 présente la concentration en Zn au cours du temps, dans le sol total et les

fractions granulométriques des deux horizons de surface. Hormis le carottage de décembre 1998, les analyses effectuées sur les sections totales indiquent des concentrations comprises entre 40 et 60 ppm et ne montrent pas d'évolution significative au cours du temps. Dans le sol prélevé en décembre 1998, la concentration atteint ~300 ppm dans le sol de surface et ~120 ppm dans le tronçon plus profond, mais il convient d'émettre quelques réserves quant à un enrichissement réel puisque ce carottage a été effectué en période de remontée de la nappe et que le sédiment et le sol étaient détrempés. Cette réserve est en particulier confortée par le fait que la concentration en zinc retombe à une valeur d'environ 50 ppm en juillet 1999. Dans le sol initial, la concentration en Zn est plus marquée dans les fractions 500-2000 µm (~170 ppm) et < 50 µm (~ 60 ppm). Cette tendance est maintenue au cours du temps, excepté pour le carottage de décembre 1998, où la fraction 50-500 µm est plus riche en zinc que la fraction < 50 µm.

Dans la fraction 500-2000 µm, on observe une augmentation de la concentration en Zn en Novembre 1997, Juillet 1998 et Décembre 1998. La présence de scories noires identiques à celles du sédiment et observées à l'œil nu dans ces échantillons, peut expliquer cet accroissement de la teneur en zinc. En effet, compte tenu de la faible proportion en masse de la fraction 500-2000 µm (< 0.7% de la masse du sol total, Figure IV-14), le moindre transfert de particules grossières depuis le sédiment est susceptible d'entraîner une augmentation de la concentration en Zn dans cette fraction.

Dans la fraction < 50 µm, la concentration en Zn tend à augmenter en juillet 1998 (94 ppm en surface et 75 ppm en profondeur conte 60 ppm en moyenne pour les carottages précédents). Cette tendance se poursuit en décembre 1998, mais nous avons vu qu'il fallait considérer ce prélèvement avec précaution.

La Figure IV-14 présente la répartition massique des fractions granulométriques du sol au cours du temps. Les résultats montrent que la fraction < 50 µm constitue toujours la majorité de la masse du sol (plus de 70%) et que la fraction 500-2000 représente moins de 0.7% de cette masse.

La Figure IV-15 présente la distribution de Zn dans les fractions granulométriques du sol au cours du temps. Hormis le carottage de décembre 1998, la fraction < 50 µm concentre plus de 90% du zinc et on n'observe pas d'évolution significative de la distribution du zinc en fonction de la taille des fractions granulométriques, du temps et de la profondeur.

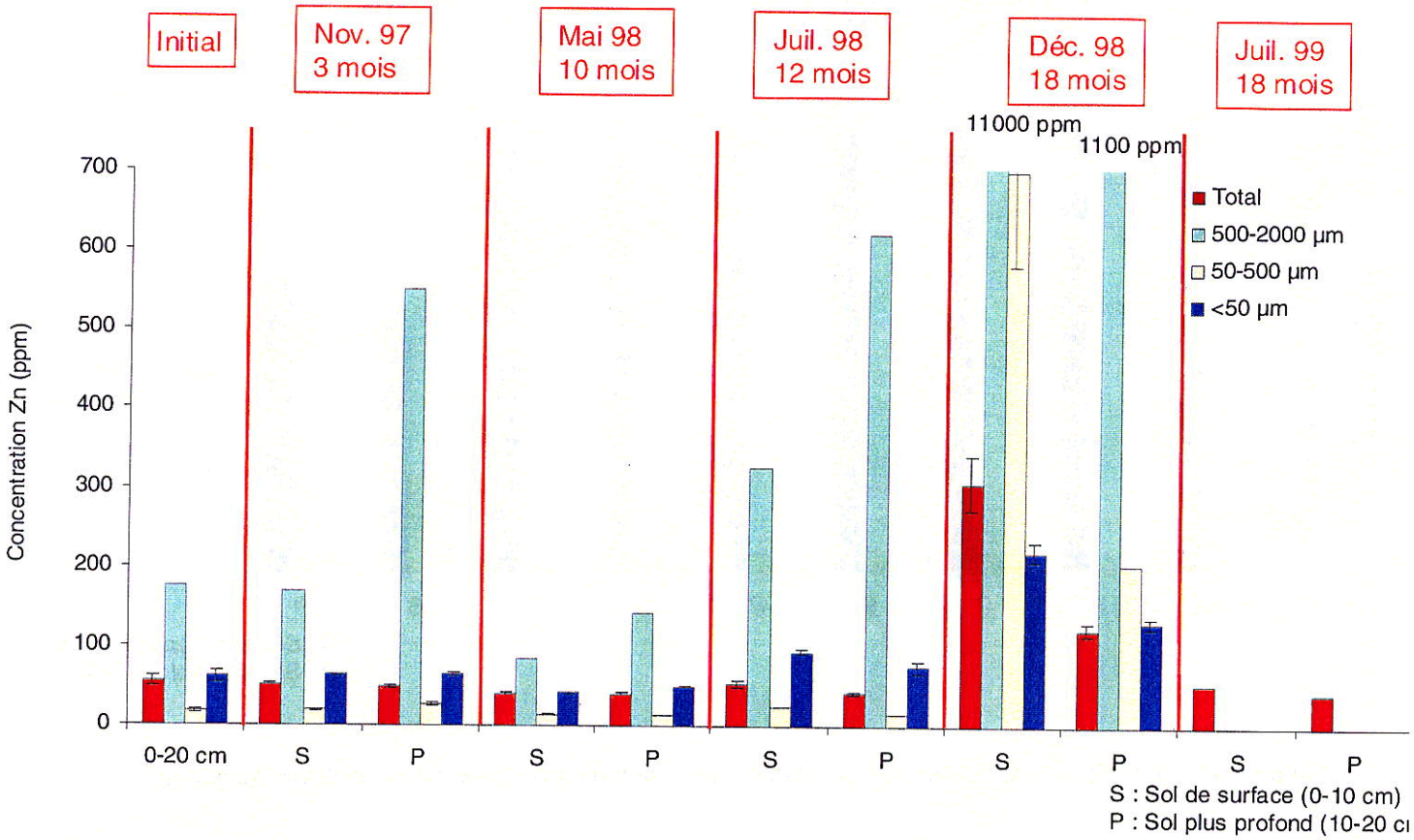


Figure IV-13 : Concentration en Zn (ppm) dans les fractions granulométriques du sol au cours du temps.

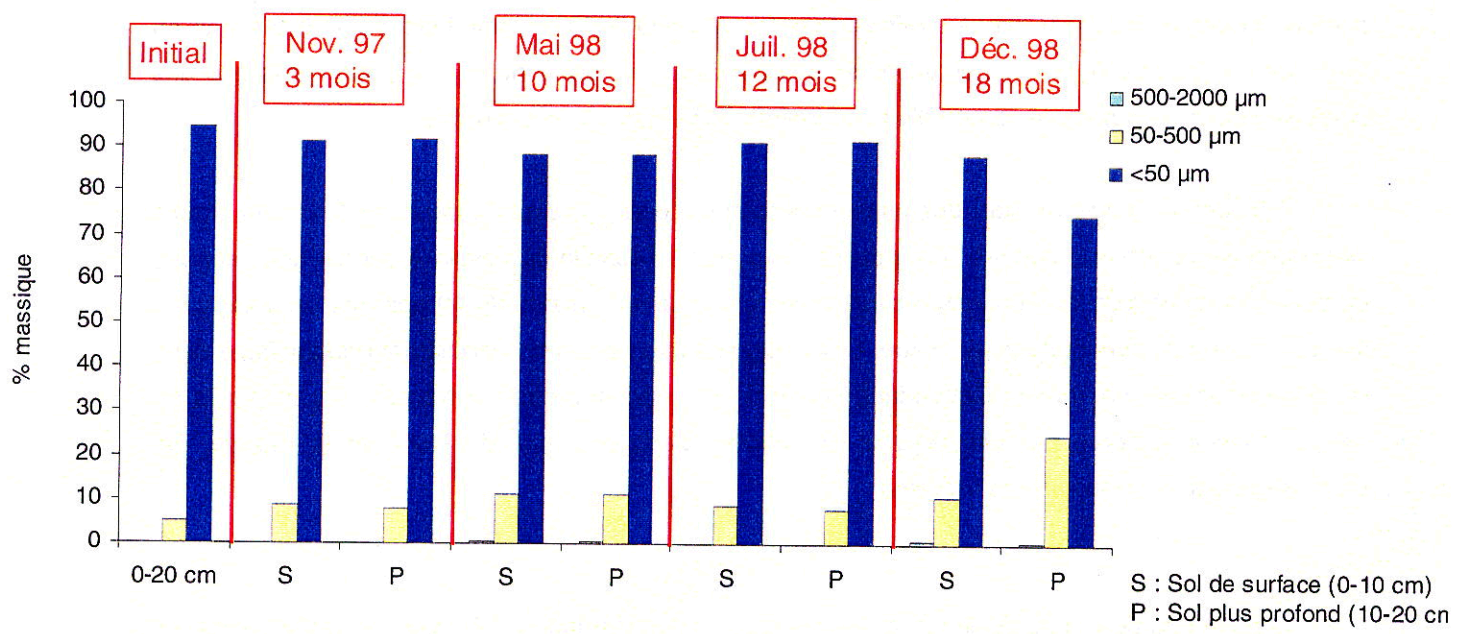


Figure IV-14: Pourcentage massique des fractions granulométriques du sol au cours du temps.

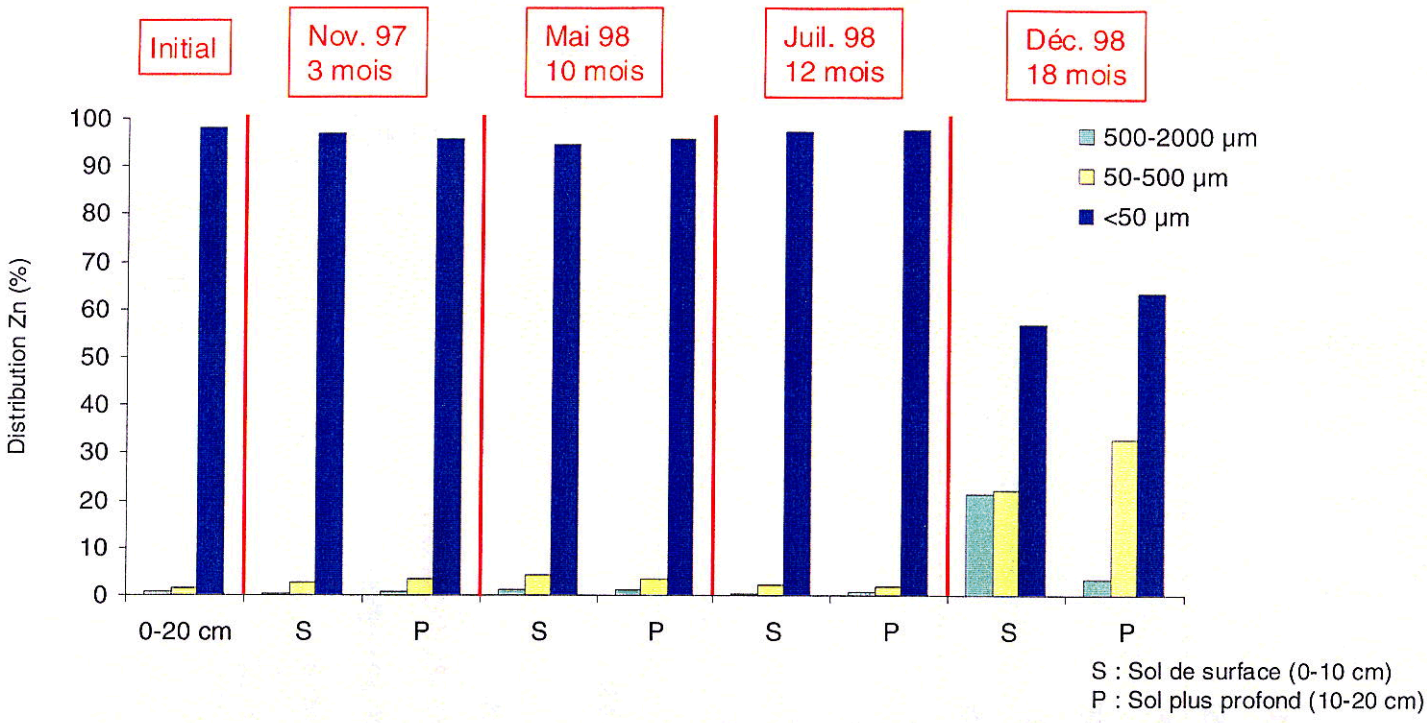


Figure IV-15 : Distribution de Zn (en %) dans les fractions granulométriques du sol au cours du temps.

En résumé, une légère augmentation de la concentration en Zn a pu être mise en évidence dans la fraction < 50 µm du sol à partir de Juillet 1998. Cette augmentation s'accompagne d'un accroissement de la concentration en Zn dans la fraction 500-2000 µm et le bilan de la distribution en zinc montre que ces deux augmentations se compensent. Il existe donc une migration physique des particules qui s'accompagne ou non d'une migration de Zn dissous ou colloïdal.

Si l'on considère le bilan des espèces exportées effectué dans la partie IV.1.4.2, un simple calcul permet de montrer que les 140 g de zinc exportés à l'échelle du bassin A sur les deux années de suivi correspondent à une augmentation de la concentration en zinc de 10 ppm sur un tronçon de sol de 10 cm pour une surface identique. Cette augmentation est donc difficilement quantifiable dans les échantillons de sol totaux. Cependant, si le zinc se concentre dans la fraction fine au cours du temps, comme observé par Manceau et al. (2000a) dans des sols du Nord de la France, cet enrichissement doit pouvoir être mesuré.

En conclusion, à partir de 12 mois de dépôt, la concentration de Zn dans la fraction < 50 µm du sédiment tend à augmenter à la base du sédiment, en regard du sédiment de surface. L'étude de la répartition granulométrique n'a pas permis de mettre en évidence une accumulation des particules fines à la base du sédiment, comme observé sur les carottes, car le fractionnement opéré (50 µm) a été certainement trop élevé pour mesurer cette ségrégation.

Dans les échantillons de sol, à partir de 12 mois de dépôt, la concentration en Zn augmente dans les fractions 500-2000 µm et < 50 µm. Dans la fraction grossière, cet accroissement est lié à une migration physique de particules du sédiment vers le sol. Au niveau du sol total, cet enrichissement est quantitativement très faible puisque la masse de la fraction 500-2000 µm représente moins de 1% de la masse totale du sol. Il s'agit en quelque sorte d'un effet de pépite. Dans la fraction < 50 µm, il n'est pas possible de différencier la part de Zn incombant au transport gravitaire de celle incombant au transport chimique.

IV.3. Etude des lames minces de sédiment et de sol imprégnées à l'échelle macroscopique et par MEB-EDS

Les analyses granulo-chimiques ont mis en évidence une légère augmentation de la concentration de Zn dans la fraction < 50 µm à la base du sédiment ainsi que dans le sol de surface, à partir de 12 mois de dépôt. Une étude par microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X a été entreprise afin d'essayer de caractériser et de localiser les associations géochimiques du zinc susceptibles d'apporter des informations quant à la nature des espèces zincifères et à leur évolution depuis le moment de l'épandage. Cette étude a été réalisée sur des lames minces imprégnées de sédiment et de sol prélevés à l'automne 1999 soit 27 mois après le dépôt, ce qui devrait permettre d'étudier des échantillons dans lesquels l'évolution du zinc est marquée. Ce type de préparation permet d'étudier des échantillons non perturbés et d'obtenir des informations sur les relations existant entre les phases minérales, en fonction de la localisation des échantillons dans le profil pédologique. Une observation visuelle des lames imprégnées a été réalisée au préalable à la loupe binoculaire.

IV.3.1. Observation des lames imprégnées à la loupe binoculaire

Deux échantillons de sédiment prélevés en surface et à la base du dépôt, et deux échantillons de sol, prélevés à une profondeur de 5 cm et 15 cm sous le dépôt ont été observés à la loupe binoculaire.

En premier lieu, les lames de sédiment montrent une fissuration importante du matériau et une forte porosité, ce qui favorise la percolation et l'infiltration de l'eau de pluie dans le sédiment (Figure IV-16). L'observation des lames de sédiment montre également une accumulation des particules fines à la base du sédiment, comme observé dans les carottes. Des particules pluri-millimétriques sont présentes et sont plus abondantes dans le sédiment de surface que profond. En outre, on observe que plusieurs de ces particules présentes dans les deux premiers centimètres de sédiment possèdent un bord rougeâtre, indiquant vraisemblablement la présence d'oxyhydroxydes de fer. Il semble donc que les scories noires identifiées dans le sédiment initial s'altèrent, et par conséquent sont susceptibles de libérer une partie du zinc associé.

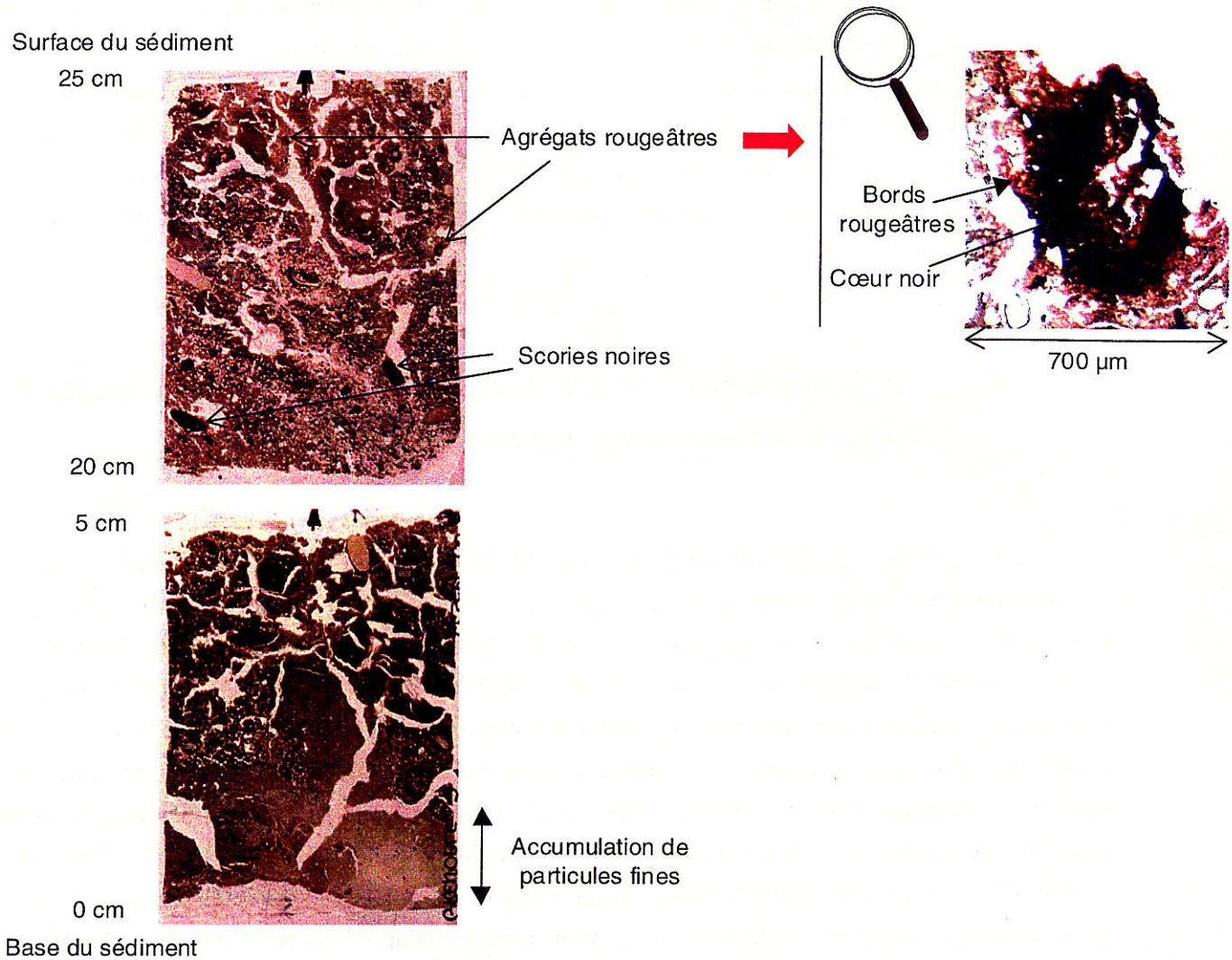


Figure IV-16 : Observation à la loupe binoculaire des lames minces de sédiment de surface et de profondeur après 27 mois de dépôt.

Les échantillons de sol présentent une texture argileuse, avec une fracturation et une porosité beaucoup plus fine que le sédiment (Figure IV-17). On observe dans les deux lames la présence de grains millimétriques noirs identiques à ceux observés dans le sédiment. La présence de ces grains témoigne d'un transport gravitaire. Il faut souligner que ce type de grains (scories noires) a été identifié comme un réservoir important de zinc dans le sédiment initial : il est donc légitime de penser que ces grains sont un vecteur de transfert des métaux du sédiment vers le sol. On observe également, surtout en surface du sol, des veines de couleur grise, de composante d'orientation verticale supérieure à la composante horizontale, contrastant avec la matrice ocre du sol. La présence de ces veines, de couleur semblable à celle du sédiment, peut être le résultat d'une migration physique de particules fines du sédiment vers le sol. La couleur grise peut être également liée aux phénomènes d'oxydo-réduction survenant en bordure de pores, là ou l'eau est prépondérante et le potentiel rédox le plus bas. Enfin, on distingue de nombreux agrégats rougeâtres, suggérant la présence d'oxyhydroxydes de fer.

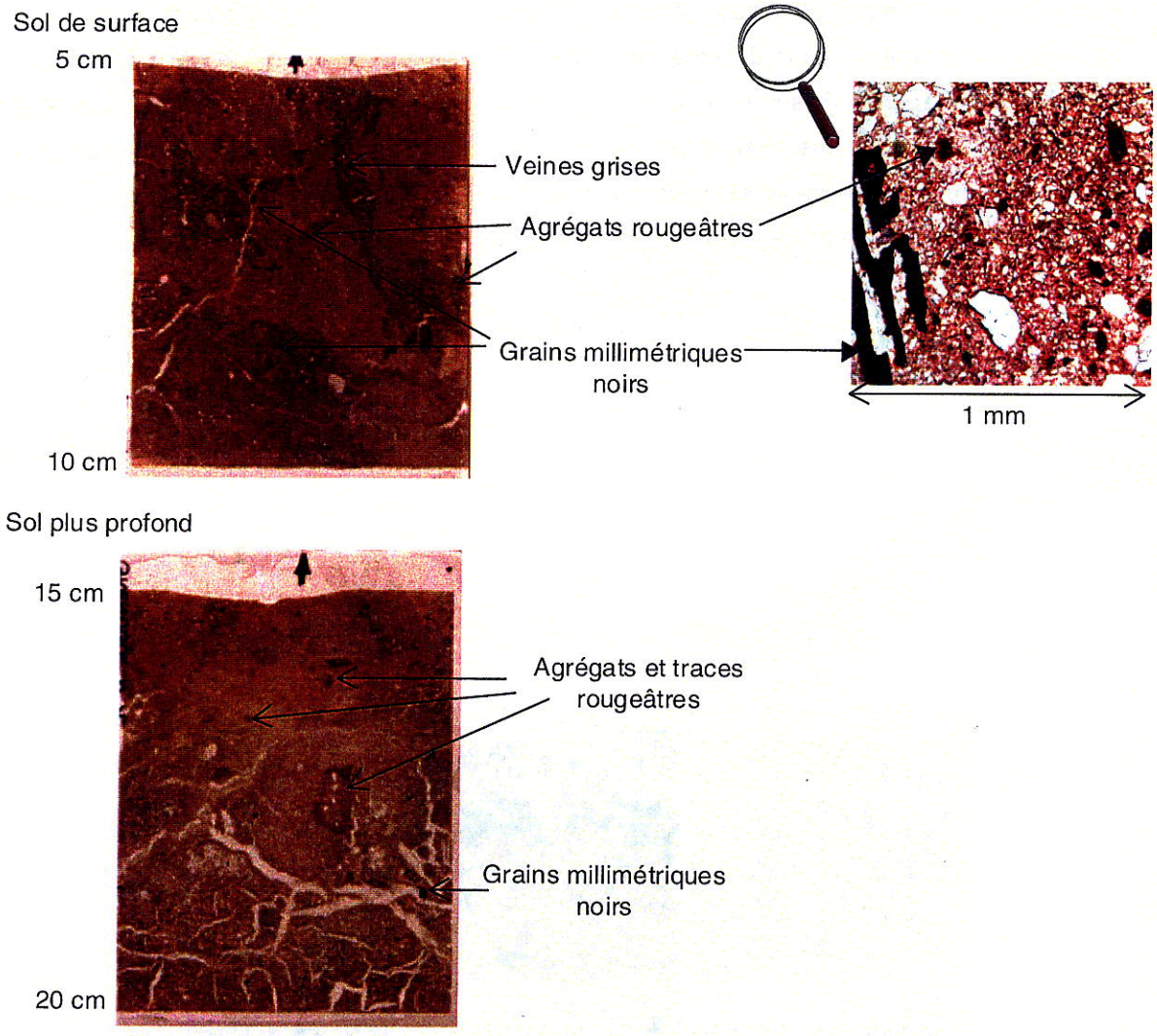


Figure IV-17 : Observation à la loupe binoculaire des lames minces de sol de surface (0-10 cm) et de profondeur (10-20 cm) après 27 mois de dépôt.

IV.3.2. Caractérisation des phases porteuses du zinc dans les lames imprégnées par MEB-EDS

IV.3.2.1. Lames de sédiment

Dans le sédiment initial, l'association Zn/S, témoignant de la présence de ZnS, avait été très fréquemment observée, dans des particules de taille très variée. Dans le sol sous-jacent après 27 mois de dépôt, cette association est peu abondante, indiquant par-là une évolution de ZnS qui a vraisemblablement été solubilisé. En revanche, on observe relativement fréquemment des petites particules, souvent circulaires et parfois framboïdales, contenant du du fer et du soufre et dont la composition (20% S, 12% Fe en % atomique) suggère la présence de pyrite (Figure IV-18). Ce constat semble traduire la plus forte solubilisation des sulfures de zinc par rapport à la pyrite. Des

traces de Zn sont parfois détectées sur ces particules riches en Fe et S. On observe par contre très fréquemment une association de Zn avec Fe (10% Fe, 1% Zn, 0.8% Si, 0.8% P, 0.3% Ca, 0.2% S) dans de larges zones diffuses (Figure IV-18). Ces zones se trouvent régulièrement à proximité des sulfures, ce qui indique une relation entre ces constituants. Cette association est d'autant plus réelle qu'on distingue par endroits au sein des zones Zn/Fe les vestiges de zones circulaires, qui traduisent probablement la dissolution de phases Fe/S antérieures.

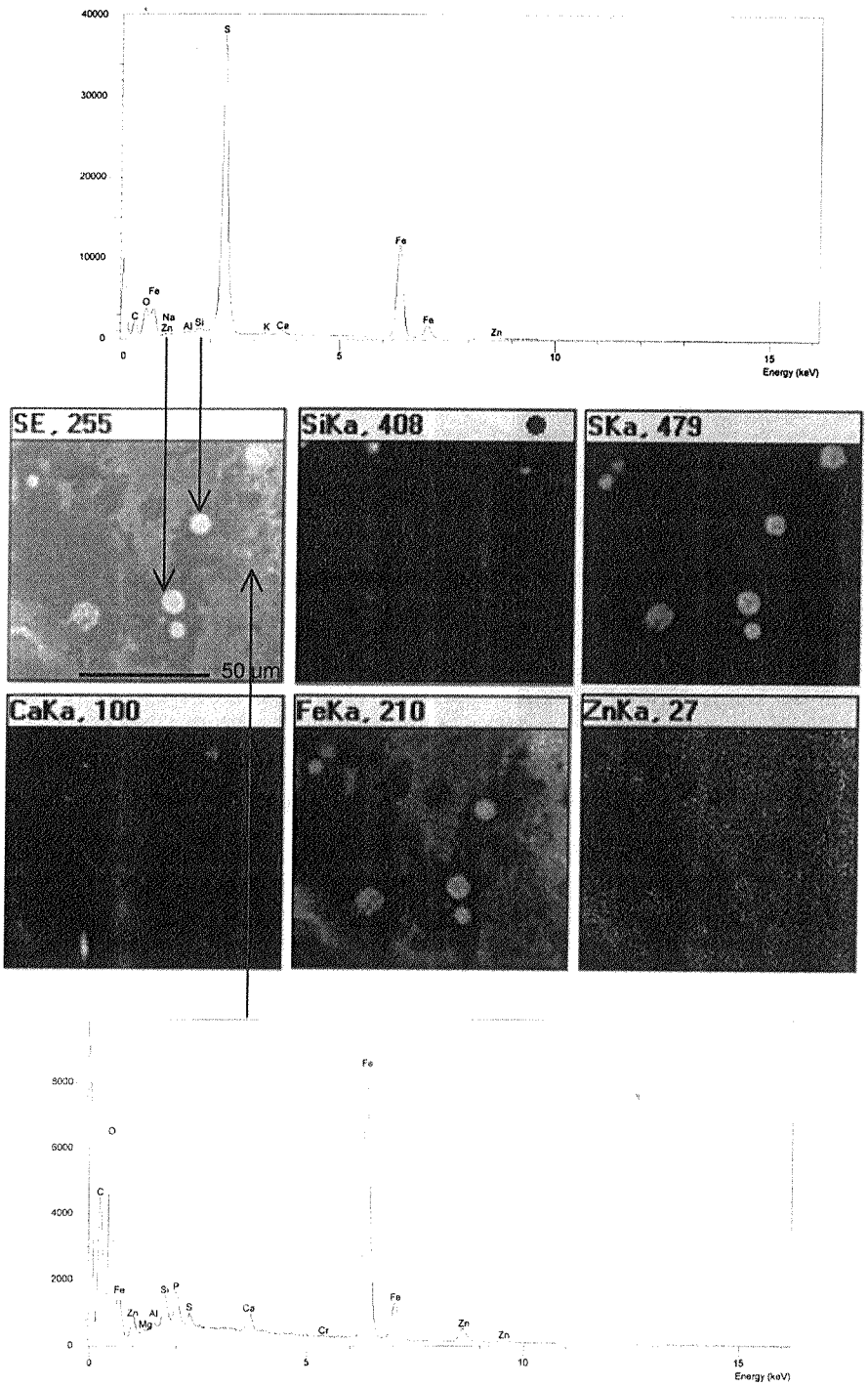


Figure IV-18 : Image obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés, cartes de répartition des éléments (Si, S, Ca, Fe et Zn), et spectres de fluorescence X obtenus sur la lame mince de sédiment de surface après 27 mois de mise en dépôt .

Des enrobages argileux riches en zinc (13% Si, 8% Al, 4% Zn, 0.8% K, 0.6% Fe, 0.3% Ti, 0.2% Ca, 0.1% S) ont été également observés autour de grains de quartz (Figure IV-19). Cet assemblage traduit vraisemblablement une altération du quartz en phyllosilicates qui immobilisent les métaux (Zn, Ti).

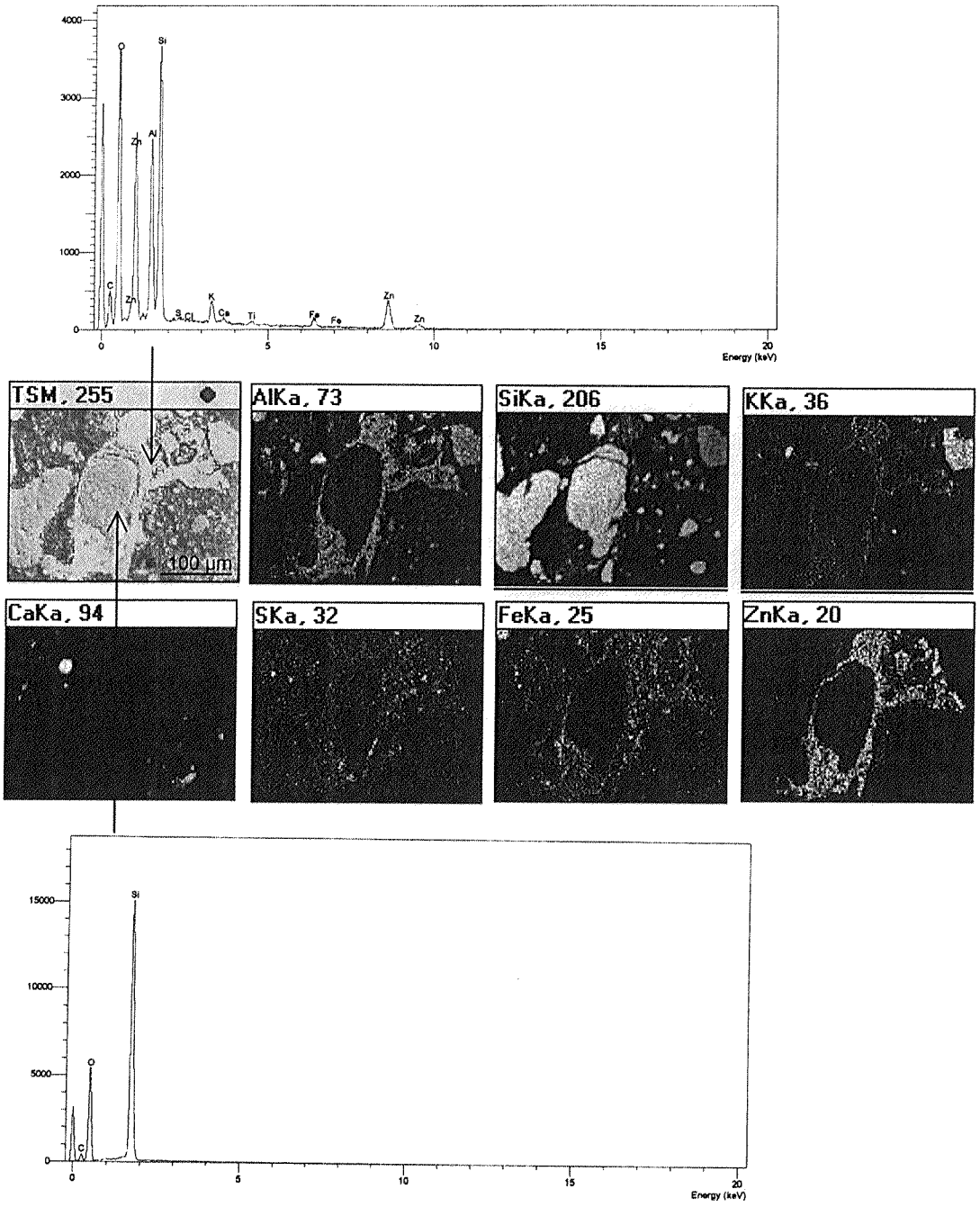


Figure IV-19 : Image obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés, cartes de répartition des éléments (Al, Si, K, Ca, S, Fe et Zn), et spectres de fluorescence X obtenus sur la lame mince de sédiment de surface après 27 mois de mise en dépôt.

Dans l'échantillon de sédiment profond, l'association Zn/S est plus souvent rencontrée que dans le sédiment de surface et sous forme de particules de taille micronique sur des scories (Figure IV-20). En bordure des scories, le fer est prépondérant (25% Fe, 7% Si, 1%Zn). Dans certaines

bordures, Si est majoritaire et associé à des teneurs en zinc relativement élevées, pouvant atteindre 7% (Figure IV-20).

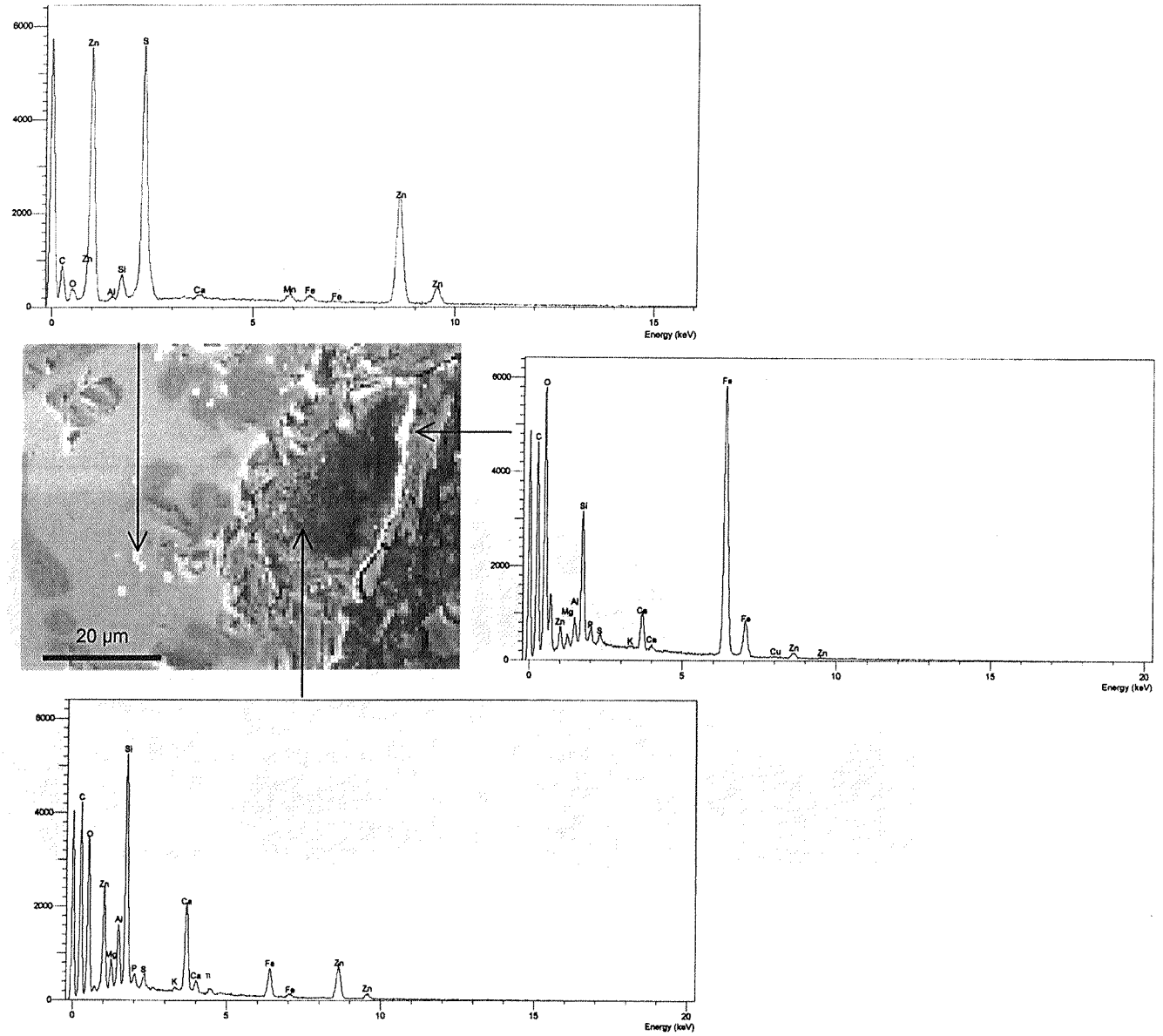


Figure IV-20 : Image obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés du bord d'une scorie présente à la base du sédiment et spectres de fluorescence X correspondants (lame mince de sédiment profond après 27 mois de mise en dépôt).

IV.3.2.2. Lames de sol

L'échantillon de sol de surface montre une association Fe/Zn, dans des grains individualisés et compacts de plusieurs dizaines de microns (Figure IV-21). Sur les grains millimétriques noirs présents dans le sol, vraisemblablement des scories issues du sédiment, on observe des résidus de taille micronique riches en Fe et S (Figure IV-22). Le zinc est détecté à l'état de traces ou n'est pas détecté sur ces particules. Dans le sol profond, la présence de rares framboïdes, dont la composition chimique est compatible avec le pyrite (Figure IV-23) a été observée mais le zinc n'a pas été détecté dans

aucune de ces particules. Le zinc est rarement détecté dans ces échantillons de sol, probablement en raison de sa faible concentration en-deça des limites de détection de la méthode (~1000 ppm pour Zn).

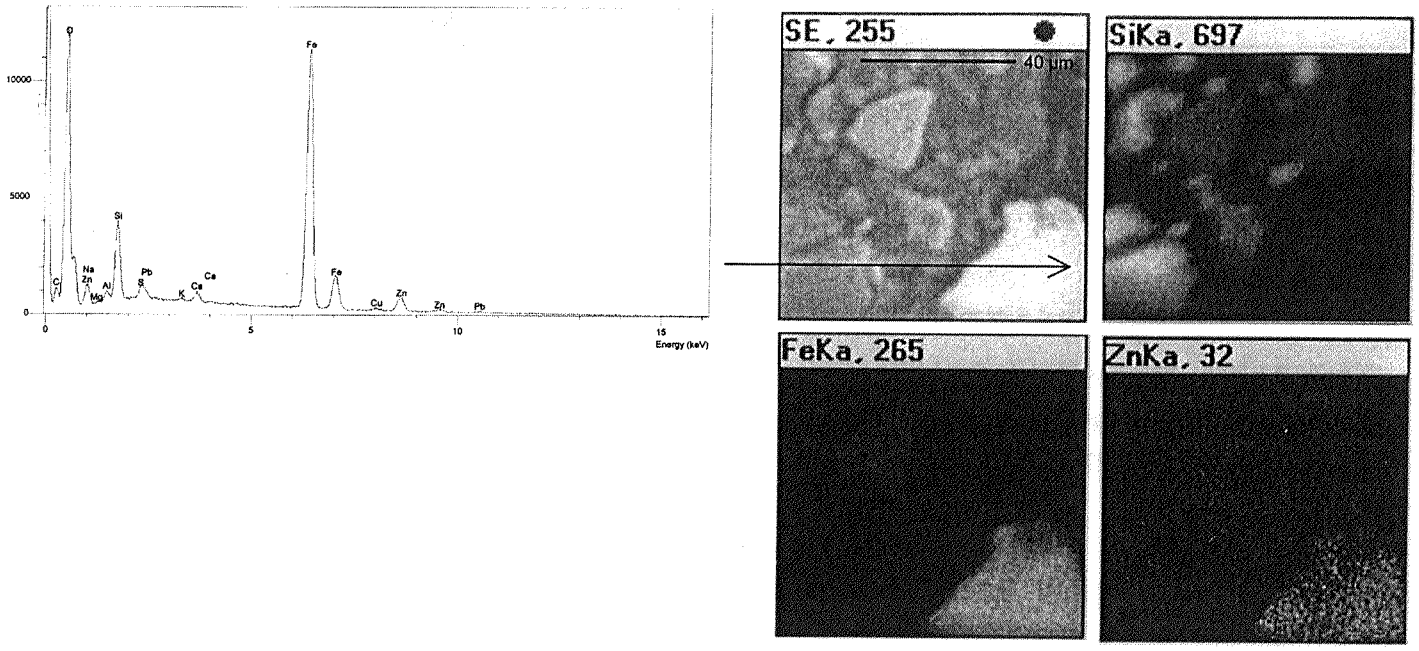


Figure IV-21 : Image obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés, cartes de répartition des éléments (Si, Fe et Zn) et spectre de fluorescence X correspondant obtenus sur la lame mince de sol de surface après 27 mois de mise en dépôt .

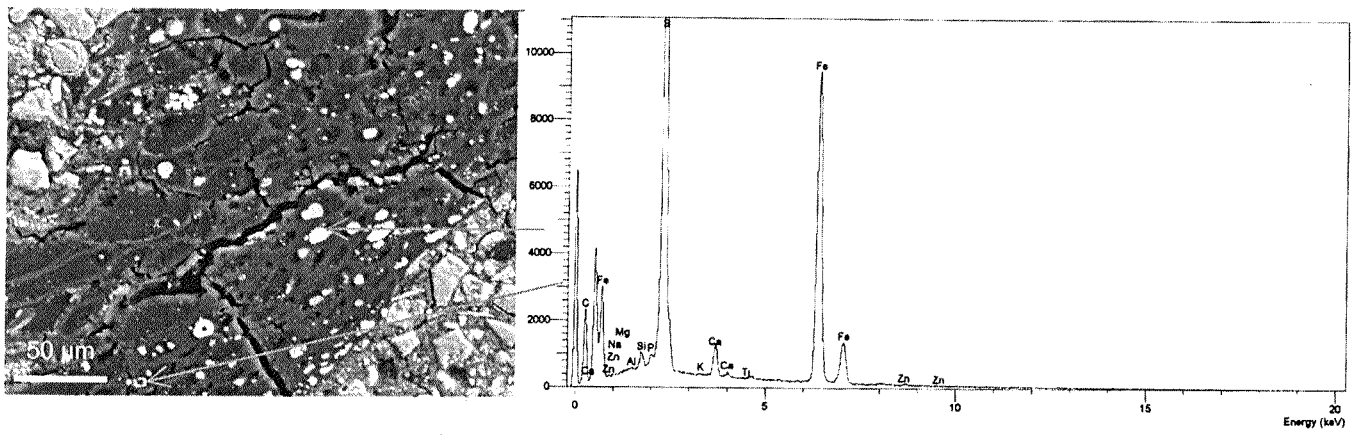


Figure IV-22 : Image obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés d'une scorie présente dans le sol de surface (lame mince de sol après 27 mois de mise en dépôt) et spectre de fluorescence X correspondant.

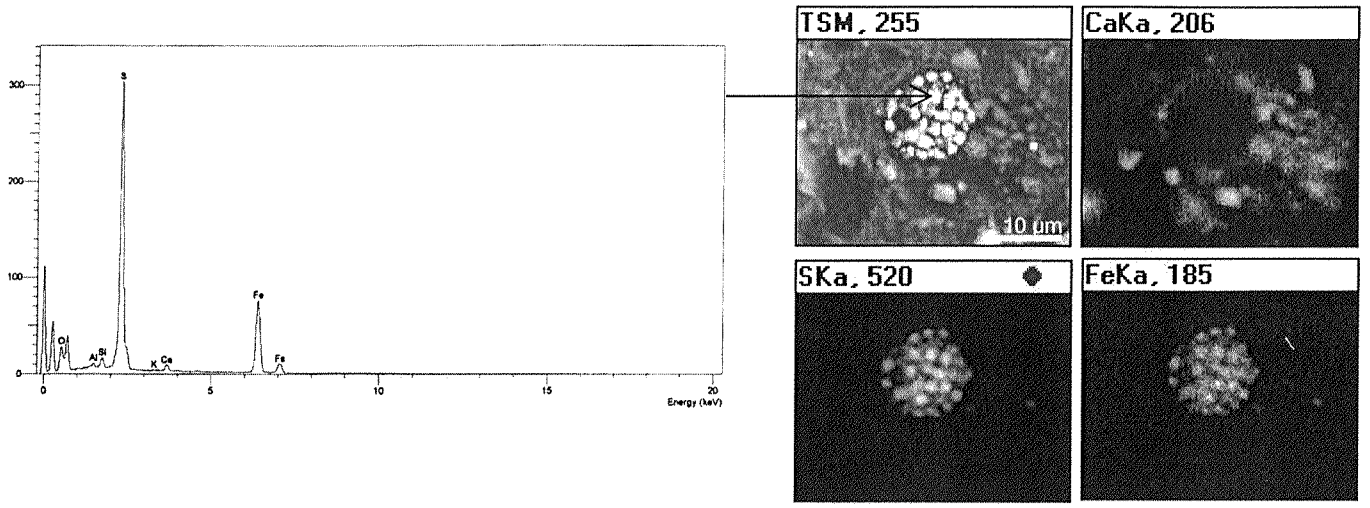


Figure IV-23 : Image obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés, cartes de répartition des éléments (Ca, S et Fe), et spectre de fluorescence X d'un granule de pyrite dans le sol à 10-20 cm de profondeur et après 27 mois de mise en dépôt.

IV.3.2.3. Discussion

L'étude par microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse par fluorescence X sur des échantillons de sédiment et de sol non perturbés et prélevés après 27 mois de mise en dépôt a permis de mettre en évidence une évolution du zinc au cours du temps.

Après 27 mois de dépôt, dans le sédiment, l'association Zn/Fe est très fréquemment observée en comparaison du sédiment initial. Cela signifie donc que la spéciation initiale du zinc a été modifiée et que le métal libéré a été principalement fixé par les oxyhydroxydes de fer. Le fait que l'association Zn/S, très fréquemment rencontrée dans le sédiment au moment du dépôt et correspondant à la sphalérite, ne soit plus que très rarement observée après 27 mois de dépôt confirme ce changement de spéciation à l'état solide. Cette diminution de l'association Zn/S permet également d'affirmer que le zinc ne se trouve pas sous forme de sulfates solides. L'association Zn/Fe est détectée dans la plupart des cas dans des amas diffus qui jouxtent des résidus riches en Fe et S, laissant présager la présence de pyrite. Cette paragenèse pyrite/oxyhydroxydes de fer suggère qu'une partie des sulfures de fer a été solubilisée et que le fer dissous a précipité pour former des oxy-hydroxydes de fer. L'étude par MEB-EDS a également mis en évidence l'oxydation plus marquée du sédiment en surface puisque les sulfures de zinc sont plus fréquemment détectés à la base qu'en surface du sédiment.

Dans le milieu naturel, le fer(III) résultant de l'oxydation de la pyrite peut précipiter sous forme d'oxyhydroxydes de fer comme la goethite ou la ferrihydrite, ou sous forme de minéraux de fer sulfatés tels que la jarosite ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) ou la schwertmannite ($Fe_8O_8(OH)_6SO_4$), selon les paramètres cinétiques, le pH et les concentrations en Fe(III), sulfates et bicarbonates (Bigham et al., 1996). Lorsque le pH est très acide (< 2.7) la jarosite contrôle l'activité du fer(III), lorsqu'il est moins acide (2.8-4.5), c'est la schwertmannite qui est prédominante, puis la schwertmannite et la ferrihydrite pour des valeurs de pH comprises entre 4.5 et 6.5.

Si on reporte les valeurs de pH et Eh mesurées dans le sédiment (pH~7.2, Eh~ 180 mV) et dans l'eau du bassin A (6.1 au minimum et 8.1 au maximum pour le pH, 50 mV au minimum et 420 mV au maximum pour le Eh) dans le diagramme pH-Eh proposé par Bigham et al. (1996) (Figure IV-24), on constate que l'on se trouve dans le domaine de stabilité de la ferrihydrite. Ce constat est donc compatible avec la paragènèse sulfures de fer/ oxyhydroxydes de fer observée. La formation d'oxyhydroxydes de fer suite à l'oxydation de pyrite a été également mentionnée par divers auteurs (Nesbitt et Muir, 1994; Al et al., 1997; Dinelli et al., 1998; Balistrieri et al., 1999).

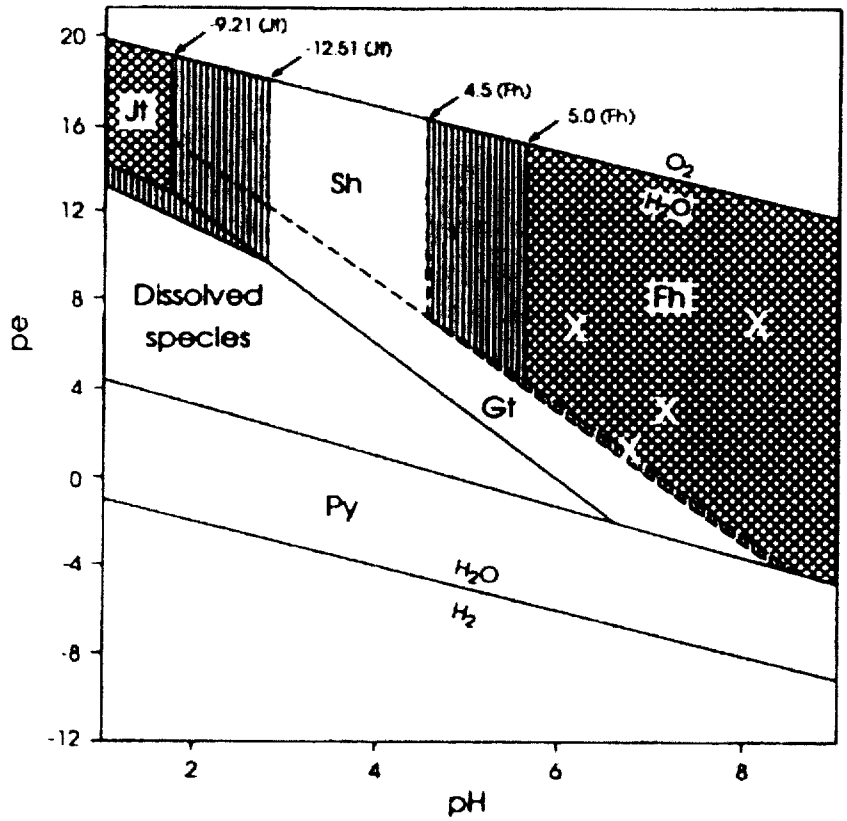


Figure IV-24 : Diagramme pe-pH du système Fe-S-K-O-H à 25°C d'après Bigham et al. (1996). Jt : jarosite ($KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$), Sh : schwertmannite ($Fe_8O_8(OH)_6SO_4$), Fh : ferrihydrite ($Fe_5HO_8.4H_2O$), Gt : goethite (α-FeOOH), Py : pyrite (FeS_2). Les croix représentent les valeurs extrêmes de pH et Eh mesurées dans le sédiment au moment du dépôt et dans l'eau de lixiviation.

L'association du zinc avec les éléments constitutifs des argiles (Si, Al, K) a été mise en évidence autour de grains de quartz et traduit vraisemblablement la fixation du zinc par les argiles formées suite à l'altération du quartz. Cette paragénèse a notamment été observée pour le cobalt par Manceau et al. (1999). Les possibilités de fixation du zinc par les argiles seront discutées dans le paragraphe IV.4.3.

Dans les échantillons de sol, seule l'association Fe/Zn a pu être détectée. Il est difficile de déterminer s'il s'agit d'un transport gravitaire depuis le sédiment ou s'il s'agit d'une précipitation géochimique. Les possibilités de fixation du zinc par les oxyhydroxydes de fer néoformés dans le sol seront discutées dans le paragraphe IV.4.3.

Du fait de la difficulté à détecter le zinc dans ces échantillons, il est toutefois difficile de conclure s'il existe d'autres paragenèses zincifères et de discuter le comportement géochimique du zinc.

Les particules framboïdales de fer et de soufre, vraisemblablement de la pyrite, peuvent avoir deux origines. Soit il y a une migration directe de ces particules du sédiment vers le sol, soit le fer (II) libéré en solution par la réduction des oxyhydroxydes de fer précipite avec le soufre, plus bas dans le profil pédologique, lorsque les conditions physico-chimiques locales sont suffisamment réductrices.

L'analyse chimique de la fraction grossière du sol après la mise en dépôt avait montré que la présence de scories dans ces échantillons s'accompagnait d'une augmentation de la teneur en zinc. Or l'étude par MEB-EDS de la lame de sol imprégnée n'a permis de détecter que des traces de zinc associées à ces scories. Ces résultats peuvent sembler contradictoires mais il est possible que les sulfures de zinc persistants dans les scories jusqu'en décembre 1998 aient été oxydés durant l'année suivante et ne soient plus que très faiblement représentés en octobre 1999. La détection du zinc dans le sol s'est avérée difficile du fait de sa faible concentration. L'étude de sa spéciation requiert donc des techniques d'analyse plus sensibles.

En conclusion, après 27 mois de dépôt du sédiment, la spéciation du zinc a évolué au sein même du sédiment. Alors que l'association Zn/S était fréquemment observée dans le sédiment initial, celle-ci est très peu rencontrée après 27 mois de dépôt. Ce constat montre que le zinc ne se trouve plus majoritairement sous forme de sphalérite dans le sédiment. En revanche, l'association Zn/Fe est abondante en regard du sédiment initial et montre que le zinc a été, au moins en partie, refixé par les oxyhydroxydes de fer. Les valeurs de pH et Eh régnant au sein du sédiment sont compatibles avec la formation d'oxyhydroxydes de fer amorphes, suite à l'oxydation des sulfures de fer.

Dans le sol, seule l'association Zn/Fe a été observée mais il est difficile de conclure quant à l'existence d'autres espèces zincifères, du fait de la difficulté à détecter le zinc dans ces échantillons peu concentrés.

IV.4. Spéciation du zinc dans le sol

IV.4.1. Spéciation du zinc dans la fraction < 50 µm du sol

Les analyses chimiques de la fraction < 50 µm du sol de surface après un an de dépôt du sédiment ont mis en évidence un léger enrichissement en zinc dans cette fraction. Dans le sol, l'association Zn/Fe a été identifiée par microscopie électronique à balayage. Cependant, du fait des

faibles concentrations du zinc dans le sol et de la faible sensibilité de la sonde EDS, il est probable qu'il existe des associations zincifères qui n'ont pas été détectées par cette méthode.

Un prélèvement a été effectué en Octobre 1998, soit après 16 mois de dépôt, sur un tronçon de sol de surface de 4 cm d'épaisseur, et la fraction inférieure à 50 µm a été étudiée par spectroscopie EXAFS afin d'identifier sous quelle formes physico-chimiques le zinc est présent dans le sol.

Les résultats ont montré que le spectre EXAFS est proche de celui de ZnS (R=0.48) mais que l'accord spectral est meilleur pour un mélange constituée de 70±10% ZnS + 49± 10% ZnFh (R=0.30) (Figure IV-25).

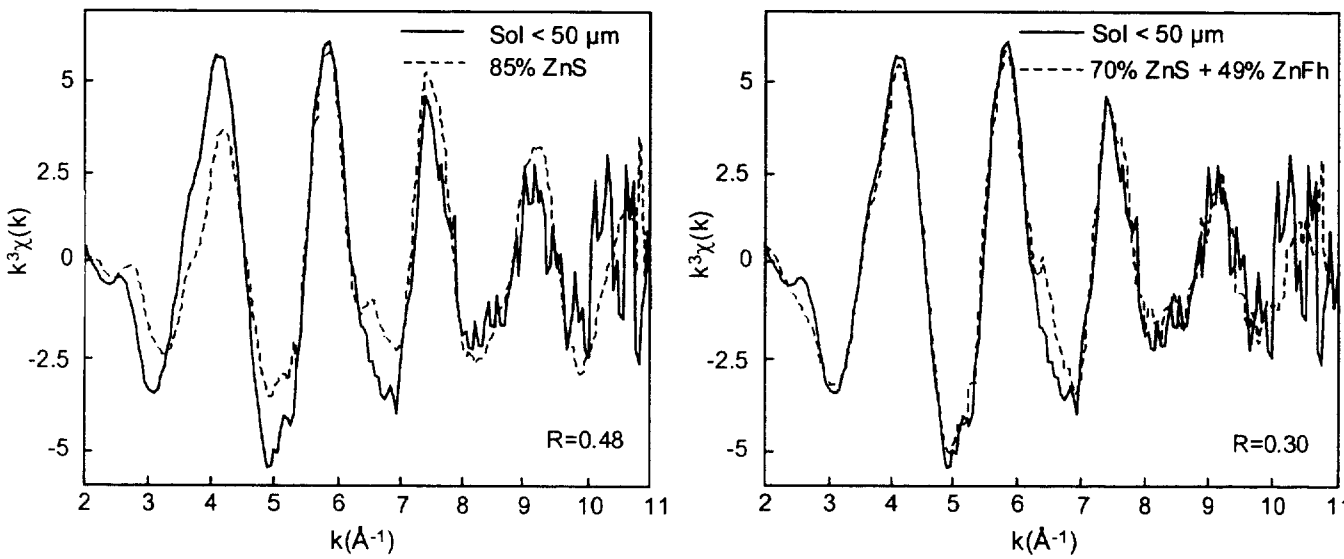


Figure IV-25: Comparaison du spectre EXAFS de la fraction < 50 µm du sol de surface après 16 mois de dépôt avec ZnS et simulation par un mélange de ZnS et ferrihydrite-Zn.

Dans la fraction < 50 µm du sol de surface, le zinc se trouve donc majoritairement sous forme de sphalérite et est associé aux oxyhydroxydes de fer. La présence de sphalérite est vraisemblablement liée à une migration physique des particules de ZnS du sédiment vers le sol. Cela conforte le fait qu'il existe une migration directe de particules, vecteurs de transfert des métaux. Cette migration avait été observée à l'œil nu et par MEB-EDS dans les particules grossières (500-2000 µm), mais ce résultat montre que ce transfert concerne même les particules fines (< 50 µm). Il est plus difficile de conclure quant à l'origine du zinc associé aux oxyhydroxydes de fer. D'une part, les oxyhydroxydes de fer zincifères ont pu être transportés directement depuis le sédiment vers le sol. D'autre part, il existe la possibilité d'une altération *in – situ*, dans le sol, de ZnS avec refixation par les oxyhydroxydes de fer du zinc dissous.

IV.4.2. Spéciation du zinc dans la fraction fine du sol

Les fractions < 2 µm et < 0.2 µm du sol, qui présentent généralement une affinité élevée vis-à-vis des métaux (Loyaux-Lawniczak, 1999; Morin et al., 1999; Sobanska, 1999; Manceau et al., 2000), ont été étudiées en détail. Ces fractions ont été isolées par sédimentation et ultracentrifugation à partir de la fraction < 50 µm de l'échantillon de sol. Le fractionnement à 0.2 µm permet d'isoler quasi exclusivement les minéraux argileux.

L'échantillon étudié a été prélevé en Octobre 1998. La fraction < 2 µm représente 10% de la masse de cet échantillon. La fraction < 0.2 µm n'a pas été séchée et pesée du fait des difficultés de redispersion des particules. Les concentrations élémentaires mesurées sont reportées dans le Tableau IV-2.

Les résultats montrent que la concentration en zinc dans la fraction < 2 µm augmente de 200 ppm dans le sol initial à 480 ppm dans le sol de surface prélevé 16 mois après le dépôt. Par ailleurs, la teneur en zinc est plus élevée dans la fraction < 0.2 µm (1000 ppm) que dans la fraction < 2 µm (480 ppm) du sol enrichi en zinc, ce qui laisse envisager un piégeage du métal par les minéraux argileux. On rappellera que la concentration en zinc dans les fractions < 50 µm des divers carottages était inférieure à 100 ppm, ce qui confirme à nouveau l'affinité du zinc pour les particules les plus fines.

Tableau IV-2 : Concentrations massiques des éléments (en ppm) dans la fraction < 2 µm du sol initial, et dans les fractions < 2 µm et < 0.2 µm du sol de surface, prélevé 16 mois après la mise en dépôt du sédiment (octobre 1998).

Element	< 2 µm sol initial	< 2 µm sol Oct 98	< 0.2 µm sol Oct 98
Zn	200	480	1000
Mg	5100	4660	8850
Al	64200	60700	93600
P	1710	1860	2040
S	200	220	< ld
Ca	21000	23200	6800
Mn	630	690	970
Fe	65300	62400	72300

< ld: inférieur à la limite de détection

IV.4.2.1. Analyse des fractions < 2 µm et < 0.2 µm du sol par DRX

Les analyses ont été réalisées sous forme de poudre sur la fraction < 2 µm, et sous forme de dépôt orienté, naturel et glycolé, pour la fraction < 0.2 µm. Les diffractogrammes obtenus ont permis d'identifier du quartz, de la calcite et différentes espèces d'argiles, mais aucune phase zincifère n'a été détectée. La fraction < 0.2 µm après 16 mois de dépôt de sédiment a permis d'identifier des smectites comme phase majoritaire, qui se caractérisent par une expansion des feuillets à 17 Å lors du traitement à l'éthylène glycol (Moore et Reynolds Jr, 1997) (Figure IV-26). La chlorite, l'illite et la kaolinite ont également été identifiées. Ce diffractogramme a été comparé à celui obtenu sur la fraction < 0.2 µm du sol après 3 mois de dépôt de manière à mettre en évidence d'éventuelles modifications minéralogiques. Cette comparaison montre que les smectites sont plus abondantes dans le sol après 16 mois qu'après 3 mois de dépôt. Ceci suggère une augmentation de la teneur en smectites au cours du temps. Toutefois, cette interprétation doit être considérée avec précaution du fait de la sensibilité de la raie (001) des smectites à la préparation et à l'analyse des échantillons (humidité, quantité de matière etc...). D'autre part, les diffractogrammes X des smectites néoformées présentent des réflexions (001) plus ou moins intenses (Decarreau, 1985), ce qui rend difficile leur détection.

Le diffractogramme du sol a également été comparé au diffractogramme de la fraction < 0.2 µm du sédiment initial. Les résultats montrent que le sédiment contient peu de smectites. Ainsi, bien qu'il faille à nouveau considérer ces résultats avec précaution, un transfert de particules fines du sédiment vers le sol ne semble pas pouvoir expliquer l'évolution des diffractogrammes X dans le sol au cours du temps.

Cette méthode ne nous permet pas de conclure s'il y a eu néoformation d'argiles zincifères comme observé par Manceau et al. (2000a). Afin de tester cette hypothèse, la fraction < 0.2 µm du sol a été étudiée par EXAFS polarisé.

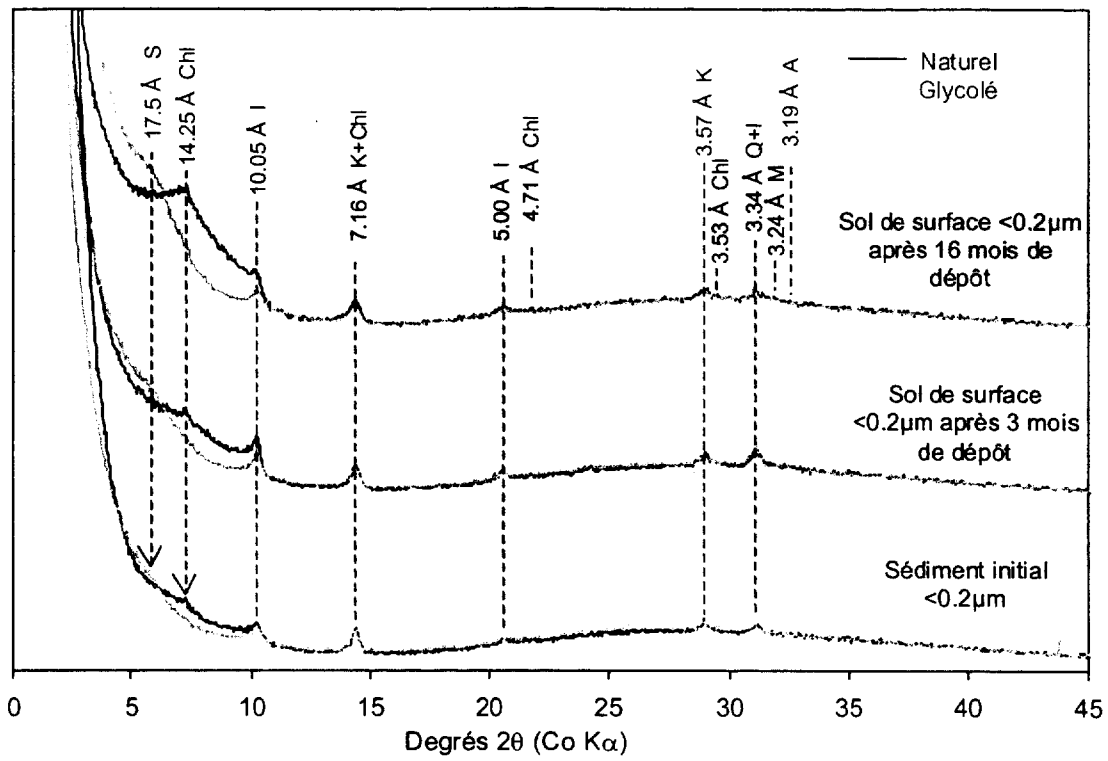


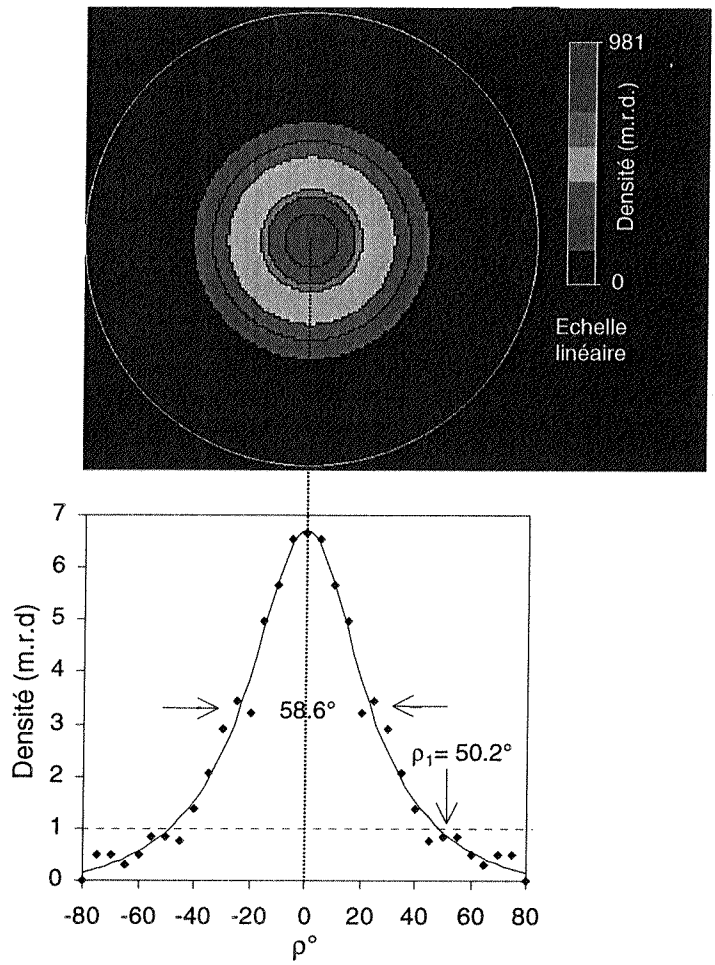
Figure IV-26 : Diffractogrammes des fractions < 0.2 µm, naturelles et glycolées, du sol de surface contaminé, du sol de surface après 3 mois de dépôt (non contaminé), et du sédiment initial. A : albite, C : calcite, Chl : chlorite, I :illite, K :kaolinite, M : microcline, Q : quartz, S: smectites. Les diffractogrammes du sol de surface contaminé et du sédiment ont été enregistrés avec un pas d'analyse de 0.04° et un temps de comptage de 6s/pas, celui du sol initial avec un pas d'analyse de 0.02° et un temps de comptage de 3s/pas.

IV.4.2.2. Spéciation du zinc dans la fraction < 0.2 µm par spectroscopie EXAFS

IV.4.2.2.1. Dans le sol contaminé après 16 mois de dépôt

La fraction < 0.2 µm du sol a été étudiée par EXAFS polarisé au seuil K du zinc. Au préalable, la distribution d'orientation des feuillets argileux au sein du film auto-supporté avait été déterminée par goniométrie de texture. Rappelons que dans une préparation non orientée, l'intensité diffractée est indépendante de l'angle de tilt (ρ) (Manceau et al., 1998). Les résultats obtenus sur le sol montrent une distribution symétrique autour de ρ=0° avec un maximum de densité de 6.7 m.r.d. et une largeur à mi-hauteur de 58.6° (Figure IV-27). Comme évoqué dans l'étude de la spéciation du zinc dans le sédiment, cette dernière valeur est relativement élevée en regard des valeurs de 23.1°à 39.9° mesurées par Manceau et al. (2000a) dans les fractions fines de sols. Cette faible orientation peut être liée à la présence d'enrobages d'argiles autour de phases minérales annexes et/ou d'argiles faiblement cristallisées. Toutefois, les calculs effectués par Manceau et Schlegel (2001) montrent que

la texture du film est encore suffisamment élevée pour détecter une éventuelle dépendance angulaire des spectres EXAFS, pour autant que le zinc soit associé à des plaquettes d'argiles dont la structure bidimensionnelle est exprimée.



m.r.d. : multiple of a random distribution

Figure IV-27 : Figure de pôle (001) et densité de distribution d'orientation correspondante des feuillets d'argile dans le film auto-supporté de la fraction < 0.2 µm du sol contaminé, déterminées par goniométrie de texture.

Les spectres EXAFS enregistrés en polarisation (Figure IV-28) montrent que l'amplitude et la phase des oscillations varient légèrement en fonction de l'angle α entre le vecteur champ électrique du faisceau X et le plan du film auto-supporté. Cet effet angulaire est nettement visible à 3.7 $Å^{-1}$, 5.4 $Å^{-1}$ et 6.0 $Å^{-1}$ et démontre que l'environnement structural du zinc est au moins partiellement anisotrope. A titre de comparaison, la Figure IV-28 montre la dépendance angulaire obtenue pour du zinc adsorbé sur les faces latérales des feuillets d'hectorite, une argile smectitique magnésienne ($Na_{0.35}(Mg_{2.65}Li_{0.35})Si_4O_{10}(OH)_2$) (Schlegel et al., 2001). Il apparaît clairement que la dépendance angulaire est plus marquée dans l'argile de référence que dans le sol. Cette différence s'explique au moins en partie par l'imparfaite orientation des plaquettes d'argiles dans le plan du film, comme

démontré par goniométrie de texture. Il est également possible que cette diminution de la dichroïcité des spectres EXAFS provienne de la présence d'autres espèces zincifères.

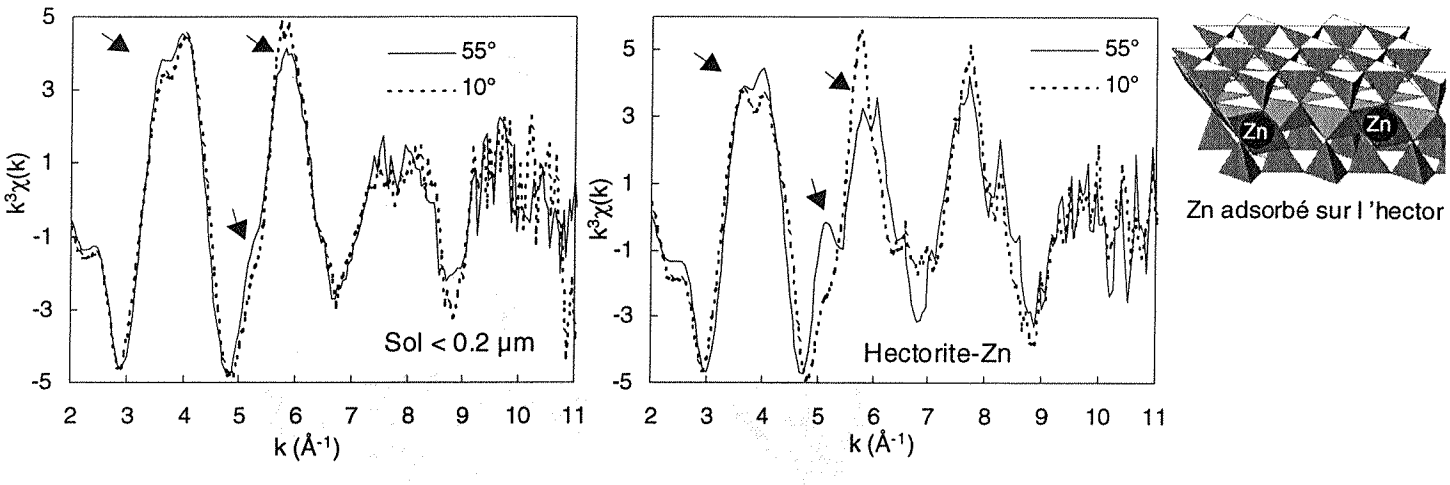


Figure IV-28: Dépendance angulaire des spectres EXAFS enregistrés au seuil K du zinc sur la fraction < 0.2 µm du sol de surface pollué (A) et sur l'hectorite (B) pour $\alpha = 10$ et 55°.

Les spectres EXAFS du sol ont été ensuite comparés à des spectres de composés de référence parmi lesquels des composés organiques de zinc (citrate, phytate, oxalate, acétate...) et des composés minéraux (carbonates, oxydes de manganèse et de fer, phosphates, argiles...).

Les meilleurs accords, présentés sur la Figure IV-29, ont été obtenus pour la kérolite (ZnKer : $Si_4(Zn_{0.75}Mg_{2.25})O_{10}(OH)_2.nH_2O$)), smectite magnésienne zincifère dans laquelle le zinc se trouve en substitution octaédrique (meilleure simulation obtenue pour 82 % ZnKer avec R=0.35), pour le citrate de zinc dihydrate (ZnCit : $Zn_3(C_6H_5O_7)_2.2H_2O$) dans lequel Zn est en coordinence octaédrique (Swanson et al., 1983; Sarret et al., 1998b) (meilleure simulation obtenue pour 93 % Zncit avec R=0.38) et pour l'hectorite zincifère (ZnHec), argile également magnésienne où le zinc en coordinance octaédrique est adsorbé en bordure des feuillets (Schlegel et al., 2001), (meilleure simulation obtenue pour 87 % ZnHec avec R=0.45).

La comparaison de la fonction de distribution radiale du sol avec celle de la kérolite et de l'hectorite (Figure IV-30) montre un accord assez satisfaisant, avec un premier pic positionné à 1.65 Å ($R+\Delta R$) et surtout une bonne superposition des parties imaginaires jusqu'aux 2^{eme} et 3^{eme} sphères de coordination alors que l'accord avec le citrate est moins bon au-delà de la première sphère de coordination. Cet accord suggère une similitude dans la coordinence du zinc au-delà de la première sphère dans le sol et dans les phyllosilicates. La dépendance angulaire observée en EXAFS polarisé conforte la présence des phyllosilicates. Le zinc adsorbé sur les sites de bordure de l'hectorite possède une structure locale comparable à celle qu'il a lorsqu'il est substitué dans le réseau cristallin du phyllosilicate (Manceau et al, 2000a). Cette technique ne nous permet donc pas de savoir si le zinc s'est adsorbé sur les phyllosilicates préexistants dans le sol ou s'il y a eu néorfomation de phyllosilicates zincifères.

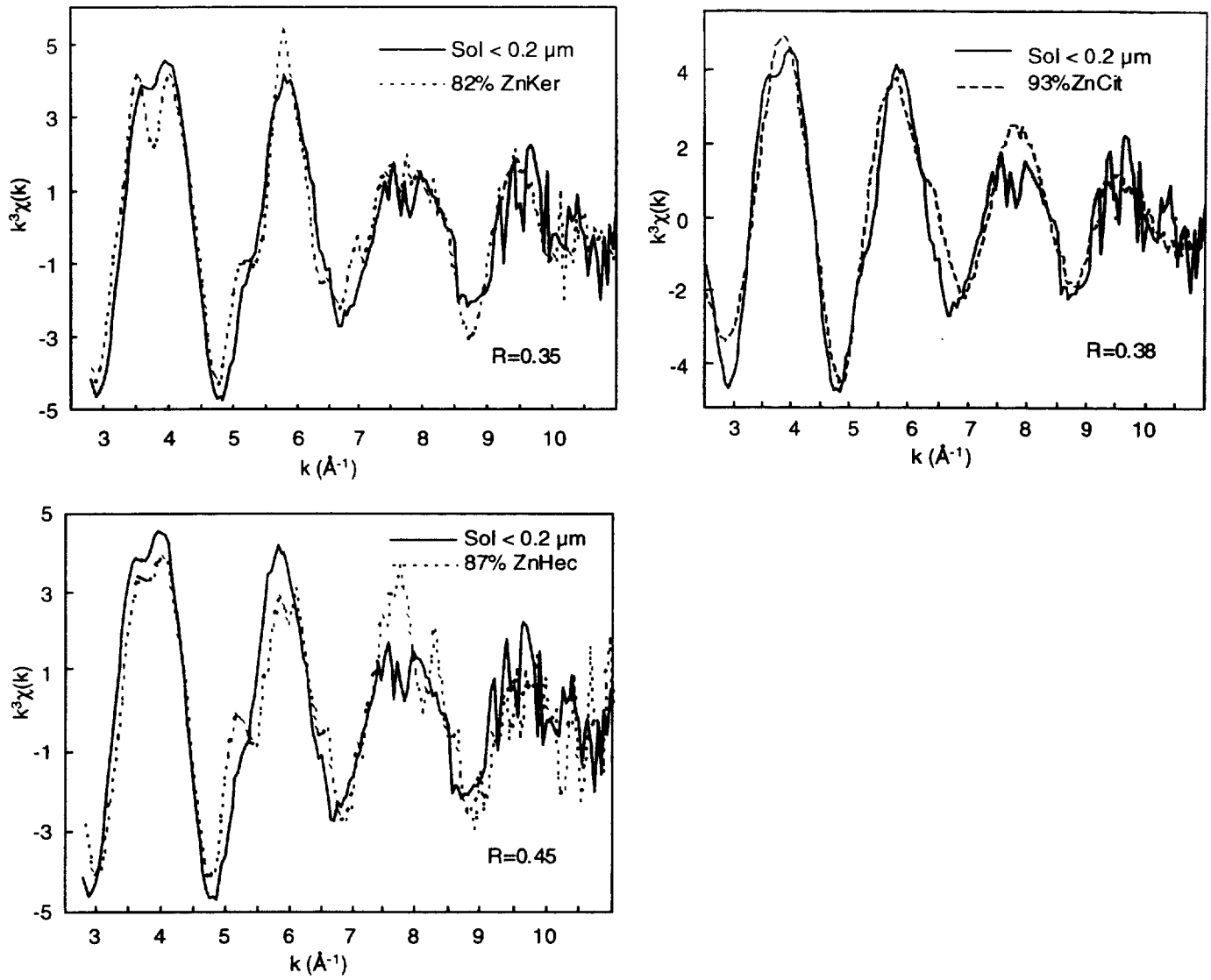


Figure IV-29: Spectres EXAFS de la fraction < 0.2 µm du sol pollué (α=55°) comparés aux spectres EXAFS du zinc adsorbé sur l'hectorite, du citrate de zinc, et du zinc substitué dans la kérolite.

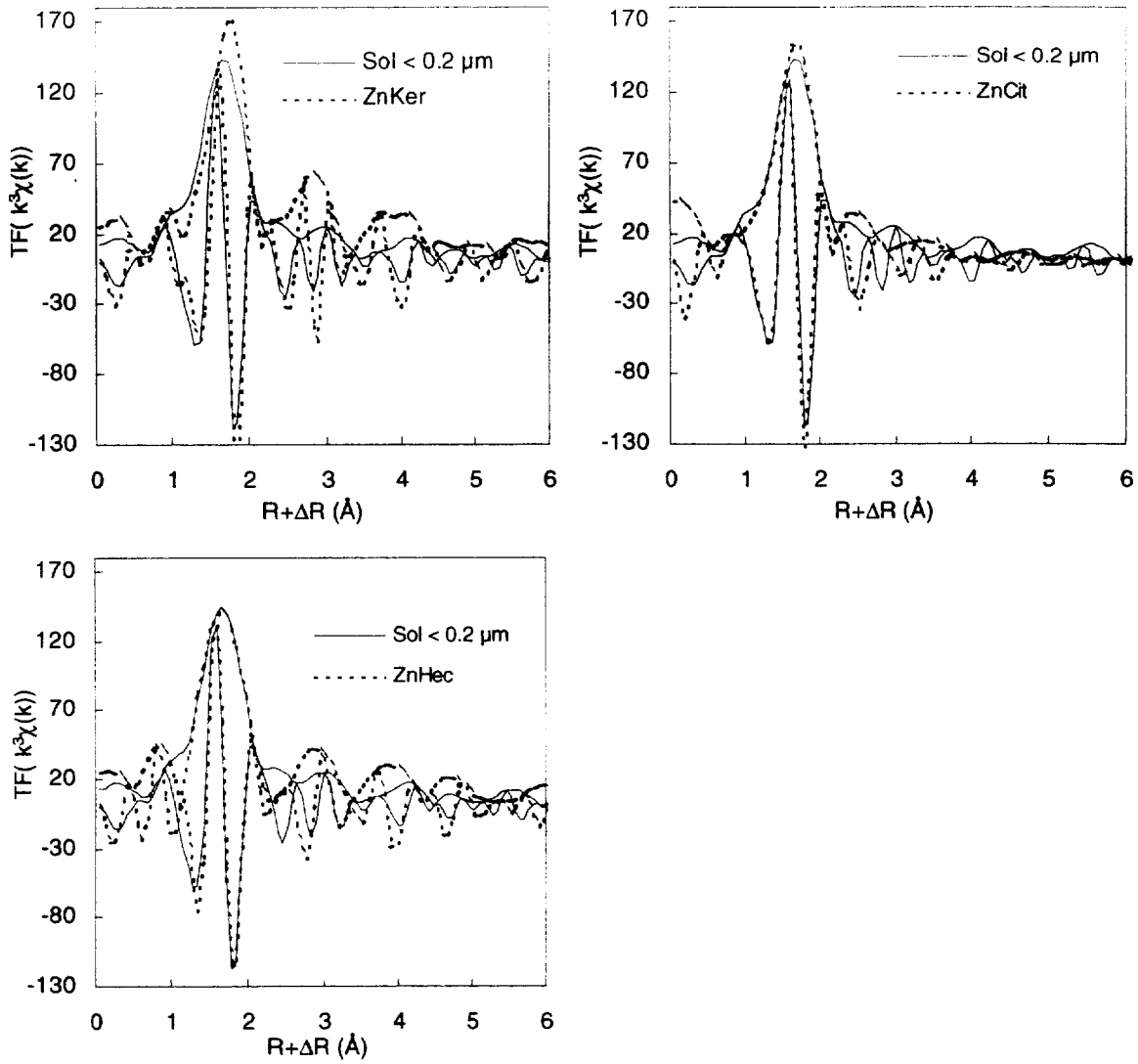


Figure IV-30 : Fonction de distribution radiale de la fraction <0.2 µm du sol pollué comparée à celles de la kérolite-Zn (ZnKer), du citrate-Zn (ZnCit) et de l'hectorite-Zn (ZnHec).

Ces résultats montrent donc qu'au moins une partie du zinc présent dans le sol est associée à une phase minérale orientée de type argile zincifère. Toutefois, les différences observées entre le spectre du sol et les phyllosilicates de référence suggèrent la présence d'autres phases porteuses, celles-ci pouvant expliquer au moins en partie l'imparfaite orientation des minéraux phyllosilicatés dans le film auto-supporté. Des combinaisons linéaires ont donc été effectuées avec plusieurs composés de référence afin d'améliorer la simulation.

Les deux meilleurs accords (Figure IV-31) ont été obtenus pour des mélanges constitués de 59±10% kérolite-Zn + 37±10% ferrihydrite-Zn (R=0.27) et de 47±10% kérolite-Zn + 46±10% citrate-Zn (R=0.25). Une simulation à trois composantes a été testée mais l'ajout d'une troisième espèce n'améliore pas significativement les résultats (R=0.23 pour une combinaison linéaire de kérolite-Zn, ferrihydrite-Zn et citrate-Zn).

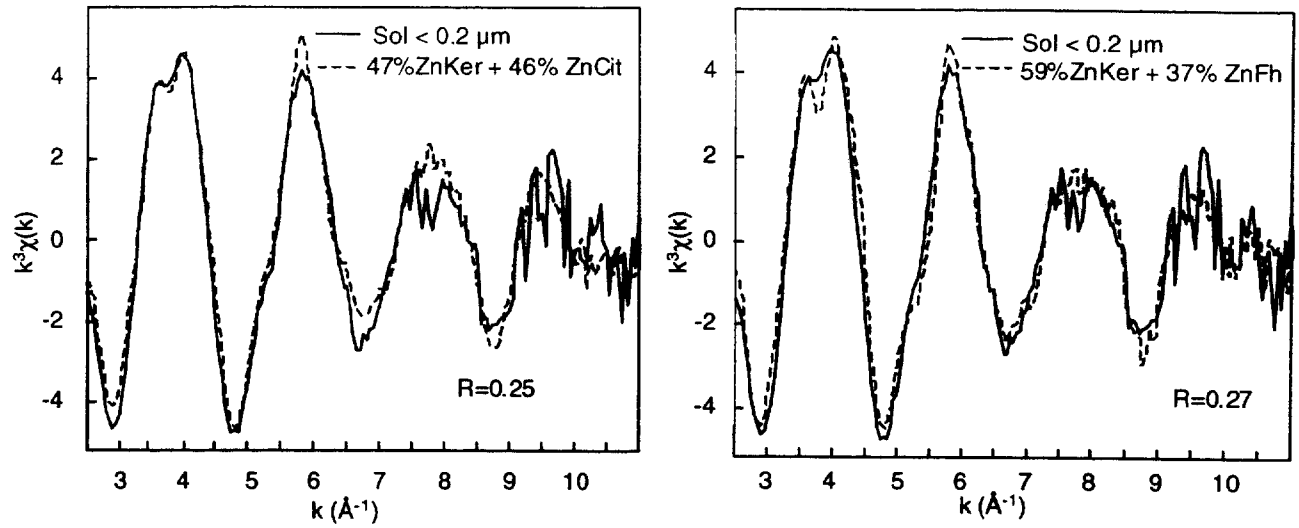


Figure IV-31 : Simulation du spectre EXAFS de la fraction < 0.2 µm du sol de surface après 16 mois de dépôt par un mélange de kérolite-Zn + citrate-Zn, et kérolite-Zn + ferrihydrite-Zn.

La simulation numérique de la première sphère de coordination du zinc dans la fraction < 0.2 µm du sol a été effectuée de manière à voir s'il était possible de distinguer les différentes contributions Zn-O. Nous avons vu dans le paragraphe III.5.3 que le zinc était hexacoordonné dans la kérolite. Nous avons également vu que lorsqu'il est adsorbé sur la ferrihydite, sa coordinence était ambiguë avec une distance moyenne Zn-O de 2.00 ± 0.02 Å. Dans le citrate, la simulation a montré que le zinc est lié à 5.8 O situés à 2.02 ± 0.02 Å (Tableau IV-3), indiquant une coordinence octaédrique du métal en accord avec la structure déterminée par Swanson et al. (1983).

La simulation effectuée pour l'échantillon de sol montre que le zinc est lié à des atomes d'oxygène situés à 2.02 ± 0.02 Å. Son environnement est donc octaédrique (Tableau IV-3). Notons la valeur élevée de σ^2 (0.011 Å^2), qui traduit un désordre structural du zinc dans le sol. Les distances d<Zn-O> étant assez proches dans la ferrihydrite et dans le citrate (respectivement 2.00 ± 0.02 Å et 2.02 ± 0.02 Å), les résultats des simulations numériques n'apportent pas d'information supplémentaire en comparaison des combinaisons linéaires.

Les résultats obtenus par spectroscopie EXAFS polarisé et EXAFS conventionnel permettent de dire que, dans la fraction < 0.2 µm du sol après 16 mois de dépôt, une partie du zinc est immobilisée par les phyllosilicates et qu'il existe au moins une autre espèce zincifère dans le sol. Les combinaisons linéaires de composés de référence suggèrent une association avec un oxyhydroxyde de fer et/ou une association avec un composé organique, qui peut être modélisé par le citrate de zinc, mais ne permettent pas de trancher entre ces deux hypothèses. Toutefois, l'association géochimique Zn/Fe a été identifiée par MEB-EDS dans les lames imprégnées du sol de surface après 27 mois de dépôt, et la ferrihydrite zincifère a été identifiée par EXAFS dans la fraction < 50 µm du sol. Par conséquent, il est logique que la ferrihydrite zincifère soit présente dans la fraction < 0.2 µm. En outre, la teneur en carbone organique dans le sédiment (> 10 %) est très supérieure à celle dans le sol (< 2

%), donc si le zinc avait eu une affinité pour les complexes organiques, cette association aurait été observée dans le sédiment, ce qui n'est pas le cas.

Tableau IV-3 : Paramètres structuraux déterminés pour la première sphère de coordination du zinc dans les références et dans la fraction < 0.2 µm du sol pollué.

		1ère couche					
	Zn-At	R (Å)	N	σ^2 (Å^2)	ΔE_0 (eV)	S_0^2	Q
ZnO (zincite)	Zn-O	1.97	4.0*	0.004	4.3	0.9	9.8
$ZnCO_3$ (smithsonite)	Zn-O	2.09	6.0*	0.008	4.8	0.8	9.0
Kérolite-Zn	Zn-O	2.07	6.0*	0.008	4.8*	0.8	10.5
Citrate-Zn	Zn-O	2.02	5.8	0.010	4.8*	0.8*	7.9
Ferrihydrite-Zn	Zn-O	2.00	4.5	0.010	4.3*	0.9*	13.6
Sol<0.2 µm	Zn-O	2.02	6.0^b	0.011	4.8*	0.8*	9.9

R : distances interatomiques, N : nombre de voisins atomiques, σ^2 : facteur de Debye-Waller, ΔE_0 : décalage de l'énergie de seuil, S_0^2 : facteur d'échelle, Q : résidu (%) avec Q : $= \sum_{i=1}^{N} \left| y_{exp}(i) - y_{théo}(i) \right| / \sum_{i=1}^{N} \left| y_{exp}(i) \right| * 100$

* : valeur fixée au cours de la simulation, b : valeur supérieure bornée au cours de la simulation

La précision a été estimée à 0.02 Å pour R et à 20% pour N par une dégradation de Q de 20%. La simulation numérique a été réalisée en utilisant les fonctions d'amplitude et de déphasage théoriques calculées par FEFF7 à partir de la structure de ZnO, pour la ferrihydrite-Zn et à partir de la structure de $ZnCO_3$ pour la Kérolite-Zn, le Citrate-Zn, et le sol. ΔE_0 et S_0^2 ont été calculées pour $ZnCO_3$ et ZnO et fixés à ces valeurs pour les échantillons simulés. La simulation a été effectuée entre k=3.5 et 12.5 Å^{-1}.

IV.4.2.2.2. Dans le sol initial

Afin de distinguer les formes du zinc apparues après le dépôt de sédiment des formes initialement présentes dans le sol, la fraction < 0.2 µm du sol initial a été également étudiée par EXAFS polarisé. L'orientation des particules dans le film auto-supporté n'a pas encore été mesurée, mais la forte anisotropie des spectres EXAFS indique qu'elle est élevée. En effet, la Figure IV-32 montre une forte dépendance angulaire de la phase et de l'amplitude des oscillations avec l'angle de mesure. Entre 5 et 7 Å^{-1}, cette dépendance est comparable à celle mesurée sur l'hectorite de référence (Figure IV-28).

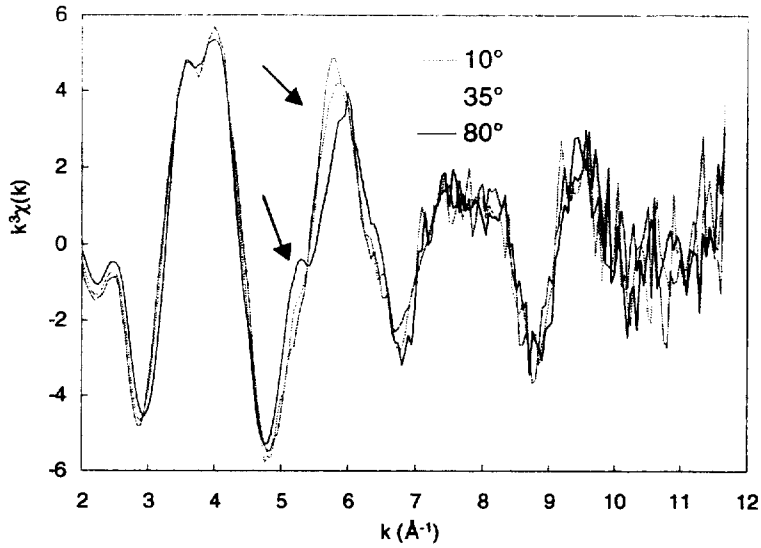


Figure IV-32 : Dépendance angulaire des spectres EXAFS enregistrés au seuil K du zinc sur la fraction < 0.2 µm du sol initial pour α= 10, 35 et 80°.

La comparaison du spectre enregistré à α=35° avec les spectres EXAFS des composés de référence a montré que le spectre est proche du spectre de kérolite-Zn. Un accord plutôt satisfaisant est obtenu avec 94% de kérolite-Zn (R=0.35) (Figure IV-33) mais la simulation du spectre est meilleure en considérant un mélange de deux kérolites dans lesquelles la teneur en zinc est différente, c'est à dire 74% de kérolite $Si_4(Zn_{0.4}Mg_{2.5})O_{10}(OH)_2$ (ZnKer4) et 32% de kérolite $Si_4(Zn_{2.4}Mg_{0.9})O_{10}(OH)_2$ (ZnKer21) avec R=0.24.

Dans la fraction <0.2 µm du sol initial, le zinc est donc uniquement associé aux phyllosilicates.

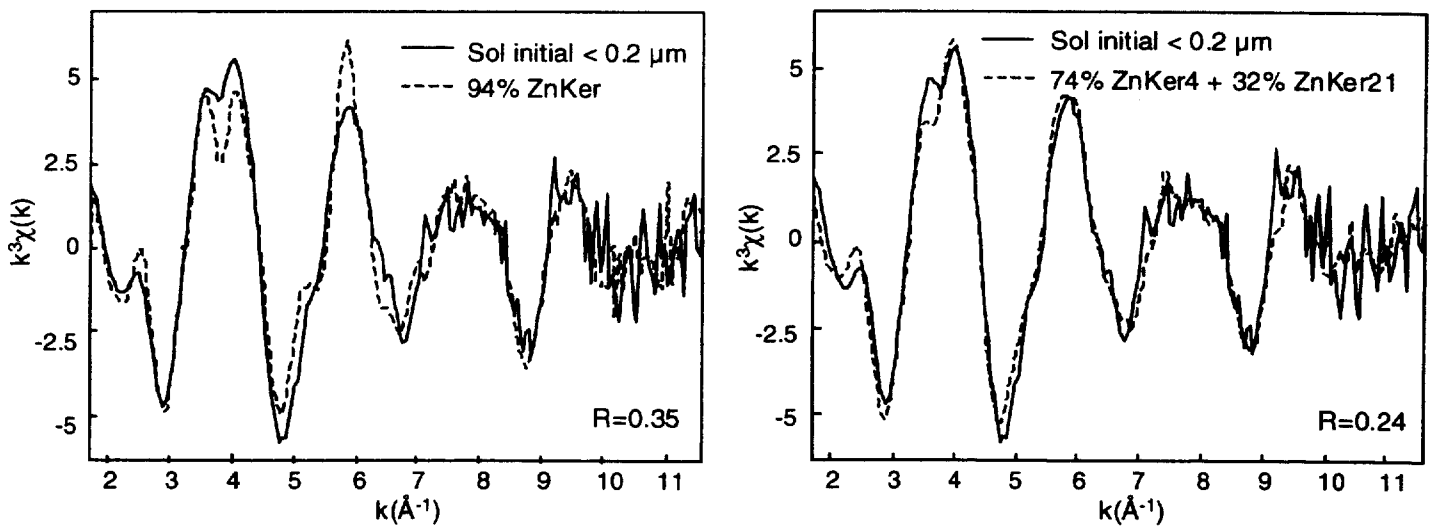


Figure IV-33 : Comparaison du spectre EXAFS de la fraction < 0.2 µm du sol de surface initial avec celui de la kérolite-Zn et simulation par un mélange de phyllosilicates.

En conclusion, les résultats obtenus sur les fractions < 0.2 µm du sol initial et après 16 mois de dépôt du sédiment indique donc que l'association du zinc avec les oxyhydroxydes de fer n'est observée que dans le sol contaminé. Cette étude apporte donc la preuve que la présence des oxyhydroxydes de fer zincifère dans le sol est postérieure au dépôt de sédiment. Par contre, il n'est pas possible de savoir si la proportion de phyllosilicates zincifères a augmenté suite à l'épandage.

IV.4.3. Discussion

Suite au dépot de sédiment, la concentration en zinc dans la fraction < 50 µm du sol de surface tend à augmenter après un an de dépôt. Le zinc y est majoritairement sous forme de ZnS et associé aux oxyhydroxydes de fer. Comme ZnS est l'espèce zincifère prépondérante dans le sédiment, sa présence dans le sol est attribuée à une migration des particules depuis le sédiment vers le sol. Ce transport gravitaire a été mis en évidence pour les scories grossières, mais il apparaît ici que cette migration concerne également les particules fines. La fraction < 50 µm représentant plus de 80% de la masse du sol, on peut dire que la majorité du zinc présent dans le sol de surface provient d'un transport gravitaire des particules du sédiment. L'origine de l'association du zinc avec les oxyhydroxydes de fer est plus ambiguë et il sera montré plus loin que les conditions physico-chimiques rencontrées dans le sol sont compatibles avec la formation *in-situ* d'oxyhydroxydes de fer.

Les fractions < 2 µm et < 0.2 µm du sol se sont également enrichies en zinc suite à l'épandage de sédiment. Dans la fraction < 0.2 µm du sol après 16 mois d'épandage, le zinc est majoritairement associé à un phyllosilicate et aux oxyhydroxydes de fer. Par contre, il se trouve uniquement sous forme de phyllosilicates dans la fraction < 0.2 µm du sol initial. On en conclut donc que la fraction du zinc associée aux oxyhydoxydes de fer s'est formée suite au dépôt du sédiment. Se pose alors la question de l'origine de ces oxyhydroxydes de fer dans le sol : résultent-ils d'un transport gravitaire depuis le sédiment ? Se sont ils formés *in-situ* dans le sol? Les paramètres physico-chimiques mesurés sur le site expérimental sont susceptibles d'apporter des éléments de réponse.

Du fait de l'oxydation de la pyrite présente dans le sédiment, l'eau interstitielle du sol est riche en fer (les concentrations mesurées *in-situ* sont de l'ordre de 1 à 2 mg/l). Les valeurs de pH mesurées dans le sol sont de 8.2 ± 0.2. En reportant ces valeurs de fer dissous et pH dans le diagramme de solubilité de $Fe(OH)_3s$ (Figure IV-34), il apparaît que la solution du sol est sursaturée vis-à-vis de $Fe(OH)_3$ solide. Bien qu'un transport gravitaire d'oxyhydroxydes de fer du sédiment vers le sol soit possible, leur précipitation dans le sol à partir des ions en solution est donc probable.

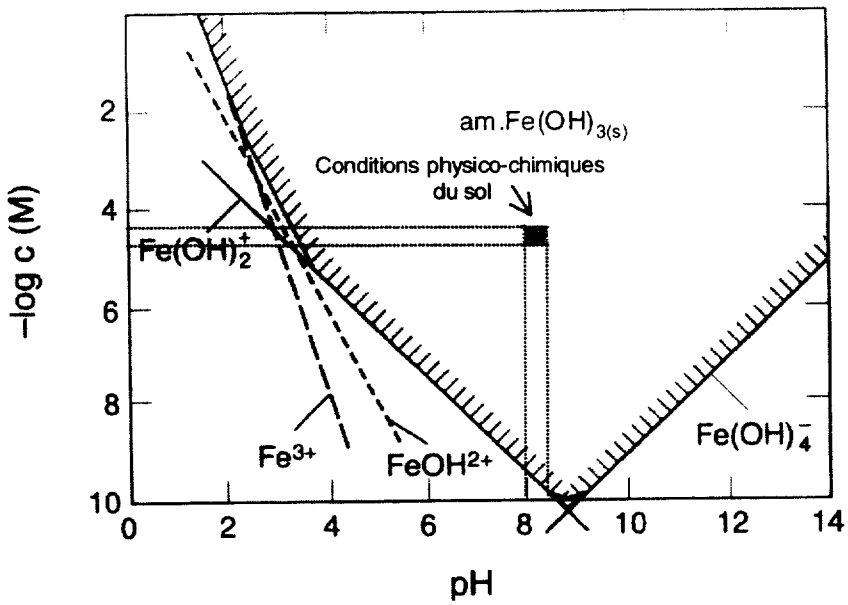


Figure IV-34 : Solubilité de $Fe(OH)_{3s}$ amorphe en fonction du pH (d'après Sigg et al., 2000). Le domaine hachuré indique le domaine d'existence des phases solides. Le rectangle gris indique le domaine de pH et de concentration en Fe des solutions du sol mesuré dans l'eau interstitielle du sol.

Se pose également la question de savoir si le zinc libéré par l'altération des minéraux primaires peut être fixé par les phyllosilicates du sol.

La concentration en silice dissoute mesurée par lixiviation du sédiment (cf paragraphe III.1.) est de 5 ppm. Par comparaison, les concentrations en silice dissoute mesurées dans les sols de la région varient de 6 à 13 ppm (Douay et al., 1997; Cambier, 1998). Les concentrations en zinc mesurées dans l'eau interstitielle du sol sont comprises entre 0.4 et 2.0 ppm ($6.1.\ 10^{-6}$ mol/l et $3.1.\ 10^{-5}$ mol/l). En reportant ces concentrations ainsi que le pH du sol dans le diagramme de solubilité de la kérolite zincifère (Figure IV-35), il apparaît que le zinc et la silice en solution sont sursaturés par rapport à la kérolite. La kérolite zincifère de formule $Si_4Zn_3O_{10}(OH)_2$ a été ici prise comme modèle mais on peut penser que les diverses kérolites-Zn,Mg possèdent des produits de solubilité inférieurs ; dans le cas contraire, Zn et Mg ne seraient pas interchangeables à l'échelle atomique. Il en est probablement de même pour les phyllosilicates mixtes formés en milieu naturel. Les conditions physico-chimiques du sol sont donc favorables à une précipitation de la silice et du zinc dissous sous forme de phyllosilicates.

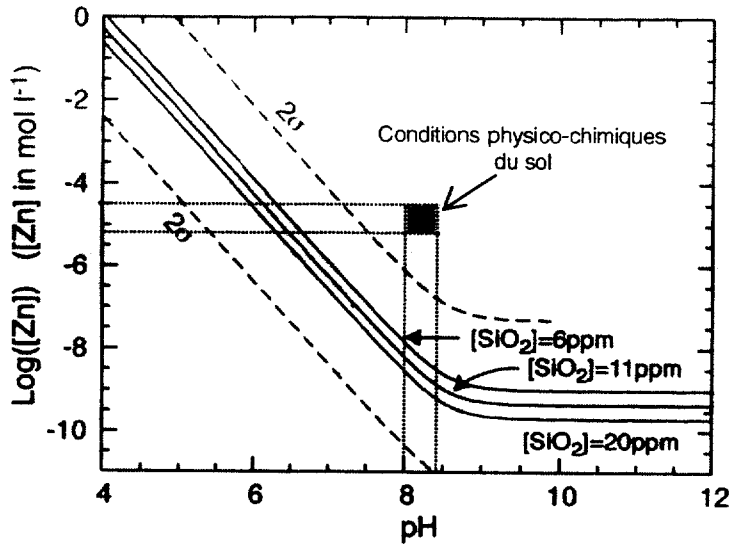


Figure IV-35 : Diagramme de solubilité de la kérolite zincifère en fonction du pH et de la concentration de la silice et du zinc en solution. D'après Manceau et al. (2000a). Les courbes en pointillés indiquent l'incertitude sur la concentration de saturation du zinc. Le carré gris indique le domaine de pH et de concentration en Zn mesurée dans l'eau intertitielle du sol.

Nous avons tenté d'effectuer un bilan géochimique afin d'essayer de déterminer si la totalité de zinc exporté depuis le sédiment était refixée dans le sol de surface. Pour cela, sur la base des résultats obtenus dans la partie IV.1.4.2, la quantité de zinc exporté depuis la mise en dépôt jusqu'au mois d'octobre 1998 a été estimée à environ 50 g pour une surface de 50 m^2. Si l'on considère que la totalité du zinc exporté est refixée dans la fraction < 2 µm des 4 premiers centimètres du sol de densité 2,5, et sachant que la fraction < 2 µm représente 10% en masse du sol, l'accroissement de la concentration en zinc dans cette fraction granulométrique serait de 100 µg/g. Cette valeur est inférieure à l'augmentation de la concentration mesurée dans la fraction < 2 µm en octobre 1998 (280 µg/g). Ce calcul doit être considéré avec précaution car il a été réalisé avec nombre d'approximations et, en outre, le suivi du zinc en solution a montré des fronts de migration de métal épisodiques jusqu'à 1 m de profondeur dans le sol. Néanmoins, il montre que la majorité du zinc est vraisemblablement refixée dans les phases solides, en accord avec les diagrammes d'équilibre thermodynamique qui indiquent que la solution du sol est sursaturée vis-à-vis de la précipitation des phyllosilicates zincifères et des oxyhydroxydes de fer amorphes.

En conclusion, l'enrichissement en zinc du sol de surface résulte principalement d'un transport gravitaire des particules riches en ZnS du sédiment vers le sol. Les oxyhydroxydes de fer clairement identifiés dans le sol suite au dépôt de sédiment peuvent résulter d'un transfert gravitaire depuis le sédiment, mais aussi d'un transfert géochimique. En effet, les teneurs en fer et le pH mesurées dans l'eau du sol indiquent une sursaturation du fer par rapport aux oxyhydroxydes de fer amorphes. Des phyllosilicates zincifères ont été identifiés dans le sol avant et après le dépôt de

sédiment mais il n'est pas possible de savoir si la proportion de phyllosilicates zincifères a augmenté suite à l'épandage. Toutefois, le pH du sol ainsi que les concentration en zinc et silice en solution dans le sol sont favorables à la précipitation de phyllosilicates zincifères *in-situ*.

IV.5. Conclusion

Le suivi du site de dépôt du sédiment contaminé provenant de la Scarpe sur une période de deux ans a montré qu'une partie du zinc initialement présent dans le sédiment migrait en solution. Cette migration n'est pas continuelle mais se fait de manière épisodique. Suite aux périodes d'assèchement-oxydation survenant durant l'été, les sulfures de zinc, qui représentent la forme majoritaire du métal dans le sédiment, sont oxydés. Le zinc est alors lixivié dès les premières pluies. Il semble donc qu'il existe une cyclicité de la solubilisation du zinc en fonction des périodes d'assèchement pendant l'été et d'hydromorphie durant l'hiver.

Suite à la mise en dépôt, les formes physico-chimiques du zinc présentes dans le sédiment ont évolué. Alors que ZnS était l'espèce zincifère prédominante dans le sédiment initial, l'association entre Zn et S n'est plus que rarement rencontrée après deux ans de dépôt du sédiment, au détriment de l'association Zn/Fe abondamment observée. Il apparait par conséquent que les sulfures de zinc ont été solubilisés et qu'au moins une partie du zinc a été piégé par les oxyhydroxydes de fer présents dans le sédiment. Le zinc a pu également être immobilisé par les phyllosilicates du sédiment puisque l'association Zn/minéraux argileux a été détectée.

Après un an de dépôt du sédiment, la concentration en zinc du sol a augmenté dans la fraction grossière (500-2000 µm) et dans la fraction fine du sol (< 50 µm) de façon beaucoup plus ténue. Un accroissement a été également observé dans la fraction < 2 µm.

L'enrichissement en zinc de la fraction grossière provient sans aucun doute d'un transport gravitaire des scories depuis le sédiment.

L'enrichissement en zinc de la fraction < 50 µm résulte d'une migration physique des particules mais aussi vraisemblablement d'une migration du métal en phase dissoute suivie d'une refixation. En effet, dans la fraction < 50 µm, le zinc est majoritairement sous forme de ZnS et dans une moindre mesure est associé aux oxyhydroxyde de fer. Comme la sphalérite ZnS est la phase prédominante du zinc dans le sédiment, il ne fait pas de doute que la présence de ZnS dans le sol provienne d'un transport gravitaire des particules du sédiment riches en sphalérite. En revanche, les oxyhydroxydes de fer zincifères peuvent avoir deux origines qui ne s'excluent pas : ils sont directement issus du sédiment de façon analogue à ZnS, ou formés *in-situ* dans le sol par précipitation du fer en solution

Dans la fraction < 0.2 µm le zinc est principalement associé aux phyllosilicates et à nouveau aux oxyhydroxydes de fer. Comme le zinc était uniquement sous forme de phyllosilicates dans la fraction < 0.2 µm du sol initial, on peut affirmer que les oxyhydroxydes de fer présents dans le sol

résultent du dépôt. Là encore, ils peuvent provenir d'un transport gravitaire, colloïdal par exemple, ou s'être formés *in-situ* par reprécipitation du fer dissous. Cette dernière hypothèse est tout à fait recevable puisque les concentrations de fer dissous mesurées dans l'eau interstitielle et le pH du sol indiquent que le fer est sursaturé par rapport aux oxyhydroxydes de fer amorphes. Il est également fort probable que le zinc qui migre en solution soit piégé par la formation des phyllosilicates puisque le pH et les concentrations en zinc et silice mesurées en solution sont favorables à la précipitation de phyllosilicates zincifères. Cependant, il n'a pas été possible de préciser la part de ces phyllosilicates néoformées de celle initialement présente dans le sol.

Le bilan géochimique effectué montre que la quantité de zinc exportée depuis le sédiment est faible sur une période de deux ans (< 0,1 % du stock initial) mais que cette quantité augmente de façon significative la seconde année. Ce bilan montre également que la majorité du zinc exporté est fixée par les espèces minérales secondaires issues de l'altération des minéraux présents dans le sédiment, ce qui diminue vraisemblablement le risque de migration du métal dans l'aquifère. Le problème est alors de connaître l'évolution au cours du temps des espèces zincifères néoformées. En effet, sur la durée du suivi, l'oxydation des sulfures n'a pas engendré d'acidification notable car celle-ci était circonscrite par la dissolution de la calcite abondante dans le sédiment. Avec l'épuisement du stock de calcite, on peut penser que la solubilisation des métaux sera accrue et que le zinc adsorbé sur les oxyhydroxydes de fer sera désorbé. En outre, une baisse du potentiel rédox lors de période d'engorgement prolongée est également susceptible de réduire les oxyhydroxydes de fer et de libérer le zinc associé.

CONCLUSION

CONCLUSION

Ce travail visait à évaluer l'impact d'un dépôt de sédiment de curage pollué en zinc sur un sol non contaminé. Il s'est appuyé sur un site de dépôt expérimental où un sédiment provenant du canal de la Scarpe (Nord), et contenant environ 7000 ppm de zinc, a été déposé sur une parcelle agricole non contaminée. Les objectifs de ce travail étaient triples et consistaient à:

- (i) identifier la spéciation du zinc et quantifier les formes physico-chimiques initialement présentes dans le sédiment mis en dépôt en vue de formuler des hypothèses quant à sa mobilité et à sa possible évolution dans un environnement oxique,
- (ii) déterminer, au travers du suivi du site expérimental, si le zinc migre en solution et en quelle proportion, et s'il est refixé dans la fraction solide du sol sous-jacent,
- (iii) identifier le cas échéant les mécanismes de refixation du zinc,

le but étant d'estimer le risque de propagation de la pollution dans l'environnement et de proposer des moyens pour réduire la mobilité du métal.

Pour mener à bien ce travail, nous avons utilisé une approche multi-échelle et multi-technique adaptée à l'hétérogénéité du système. A l'échelle macroscopique, le travail a été réalisé d'une part au niveau du terrain et d'autre part au niveau du laboratoire. Le travail réalisé sur le terrain a permis de suivre l'évolution des éléments en phase aqueuse (eau interstitielle du sol, eau de lixiviation du sédiment, eau de la nappe) et de mettre en évidence les fronts de migration du zinc dans le profil en fonction du temps. Le travail réalisé au laboratoire a consisté à coupler des méthodes de fractionnement (granulométrique, minéralogique, densimétrique, magnétique, chimique) avec des techniques d'analyses globales (analyses chimiques, DRX), ce qui a permis de déterminer la distribution du zinc au sein du sédiment et de mettre en évidence sa migration à l'échelle du profil pédologique.

A l'échelle microscopique, l'utilisation de techniques de micro-analyse (microscopie électronique à balayage couplée à la micro-analyse MEB-EDS, émission de rayons X induite par des particules chargées µ-PIXE, diffusion élastique de particules chargées µ-RBS, micro-fluorescence X sur rayonnement synchrotron µ-SXRF) s'est avérée fructueuse pour localiser les métaux et mettre en évidence les associations géochimiques. Le MEB-EDS s'est parfois révélé inadapté du fait des faibles concentrations métalliques rencontrées. Dans ce cas, des techniques comme le µ-PIXE et le µ-SXRF sont des méthodes de choix car elles possèdent des limites de détection beaucoup plus basses que le MEB-EDS. Un inconvénient des techniques de micro-analyse réside dans la représentativité des associations géochimiques identifiées: il convient alors de recouper ces informations avec des analyses globales.

A l'échelle atomique, l'utilisation de la spectroscopie EXAFS a permis d'identifier et de quantifier les formes physico-chimiques du zinc. L'EXAFS polarisé s'est notamment révélé déterminant pour détecter la présence de formes phyllosilicatées. La spectroscopie EXAFS donne cependant accès à la spéciation moyenne de l'élément étudié dans le volume d'échantillon analysé et, dans le cas de matrices hétérogènes, le signal obtenu peut être difficile à interpréter. Cette difficulté a été surmontée en appliquant cette technique

sur des fractions granulométriques, parfois traitées chimiquement afin d'éliminer certaines espèces. Une autre difficulté rencontrée dans les systèmes hétérogènes concerne la détermination du nombre d'espèces significativement présentes dans l'échantillon étudié. En effet, l'addition d'espèces minoritaires dans la simulation par combinaisons linéaires de composés de référence n'aura pas beaucoup d'influence sur le résultat de la simulation, d'où une incertitude sur la réalité de leur occurrence. Pour pallier ce problème, le traitement statistique des spectres EXAFS par analyse en composantes principales s'est avéré un outil particulièrement puissant. Cette approche est très récente et a été appliquée ici pour la première fois pour l'étude de la spéciation d'un élément trace dans le milieu naturel. L'analyse en composantes principales a permis de dénombrer et d'identifier les formes chimiques du zinc significativement présentes, mais il convient de souligner que l'identification d'une espèce particulière n'est possible que si celle-ci est présente dans la base spectrale des composés de référence. La nature des principales espèces zincifères ainsi identifiées a été corroborée par les associations chimiques obtenues par microanalyse. Une autre technique, actuellement en plein développement, est le micro-EXAFS qui, couplé à la micro-fluorescence X, permet de localiser dans la matrice puis d'identifier séparément chacune des espèces chimiques. Des mesures préliminaires ont été réalisées dans le cadre de ce travail et nous avons montré que cette approche était extrêmement prometteuse.

Il a été montré que le zinc est concentré majoritairement dans les fractions grossières (500-2000 µm) et fines (< 2 µm) du sédiment initial. La fraction grossière est essentiellement constituée de scories noires et de grains vitreux colorés issus des activités métallurgiques environnantes. Dans ces grains, le zinc est principalement présent sous forme de sphalérite (ZnS) et, dans une moindre proportion, sous formes de willémite (Zn_2SiO_4), de zincite (ZnO) et associé aux oxyhydroxydes de fer mal cristallisés. Dans la fraction fine, ZnS et l'association Zn - oxyhydroxydes de fer mal cristallisés constituent les formes principales du zinc; un phyllosilicate zincifère a également été identifié mais cette espèce est minoritaire. Globalement, dans le sédiment total toutes fractions confondues, environ 70% du zinc se trouve sous forme de sphalérite et 30% est associé aux oxyhydroxydes de fer. La willémite, la zincite et le phyllosilicate zincifère sont minoritaires, chacune de ces espèces représentant moins de 10% environ de l'ensemble des formes du zinc. L'origine de la willémite, de la zincite, et d'au moins une partie de la sphalérite, présentes essentiellement dans les scories et grains vitreux colorés, provient de l'activité métallurgique locale. Une partie de la sphalérite est peut être d'origine diagénétique car les conditions physico-chimiques régnant dans le sédiment en place dans le canal sont compatibles avec sa précipitation. L'altération des minéraux primaires zincifères, et notamment de la sphalérite présente en abondance, entraîne la solubilisation d'une partie du zinc qui est ensuite refixé par les minéraux secondaires d'altération, à savoir les oxyhydroxydes de fer et les phyllosilicates.

Il convient de souligner que la combinaison de l'ensemble des approches physiques et chimiques a permis de conclure avec certitude que cette contamination était d'origine anthropique grâce à l'identification de la willémite et de la zincite, et de détecter qu'une partie du zinc était immobilisée par les phyllosilicates au sein du sédiment. D'autre part, l'identification des formes secondaires, oxyhydroxydes de fer et phyllosilicates, a permis d'identifier les deux principaux mécanismes de refixation du zinc dans le sédiment consécutifs à son oxydation.

Les résultats obtenus sur le suivi du site expérimental ont mis en évidence une migration du zinc au cours du temps. Une partie du zinc migre en solution, et ceci de façon épisodique. Lors des périodes estivales d'assèchement-oxydation, la sphalérite est oxydée et le zinc est lixivié dès les premières pluies. En outre, lors des périodes d'hydromorphie, des conditions de réduction partielle s'installent dans le sédiment et entraînent la réduction des formes oxydées du fer. S'ensuit alors une libération en solution du fer et des métaux associés, dont le zinc. Il est possible que le zinc qui migre en solution soit sous forme colloïdale, en association avec les oxyhydroxydes de fer et les phyllosilicates, cependant les techniques de prélèvement et d'analyse qui ont été utilisées ne permettent pas de conclure. La libération du zinc en solution n'est donc pas un phénomène continu mais elle suit, au premier ordre de façon cyclique, les périodes estivales d'assèchement-oxydation et hivernales d'hydromorphie-réduction.

Parallèlement, le suivi du zinc dans la fraction solide du sédiment et du sol sous-jacent a montré une évolution des teneurs et des formes physico-chimiques du métal au cours du temps. A la base du sédiment, la teneur en zinc dans la fraction < 50 µm semble augmenter au cours du temps. Après deux ans de dépôt, l'association Zn-S dans le sédiment est beaucoup moins abondante qu'initialement, du fait de la solubilisation d'une partie du stock de ZnS. Par contre, l'association du zinc avec les oxyhydroxydes de fer et les phyllosilicates s'est accrue. Dans les premiers centimètres du sol sous-jacent, la concentration en zinc augmente au cours du temps dans la fraction grossière (500-2000 µm) et dans les fractions fines (principalement < 2 µm et, dans une moindre mesure, dans la fraction < 50 µm). L'enrichissement en zinc de la fraction grossière provient d'un transport gravitaire des scories depuis le sédiment vers le sol. La compréhension du mécanisme d'enrichissement en zinc des fractions plus fines a nécessité de connaître la spéciation du zinc.

Dans la fraction < 50 µm du sol et après 16 mois de dépôt, le zinc se trouve principalement sous forme de ZnS (~70%), et dans une moindre mesure associé aux oxyhydroxydes de fer. Dans la fraction < 0.2 µm, le zinc est majoritairement associé aux phyllosilicates (~70%) et aux oxyhydroxydes de fer, alors qu'il était uniquement sous forme de phyllosilicates zincifères dans cette même fraction du sol initial. La présence de ZnS dans la fraction < 50 µm provient, comme pour la fraction grossière, d'un transport gravitaire des grains contenant de la sphalérite. L'origine des oxyhydroxydes de fer zincifères est probablement double. Pour une part ils pourraient provenir également d'un transport particulaire du sédiment vers le sol, mais également d'une précipitation *in-situ* car la solution du sol est sursaturée vis-à-vis des oxyhydroxydes de fer amorphes. La solution du sol est également sursaturée vis-à-vis des phyllosilicates zincifères, ce qui suggère que la quantité d'argile zincifère augmente au cours du temps. Cependant il n'a pas été possible de quantifier la proportion d'argile-Zn initialement présente de celle néoformée, voire éventuellement héritée du sédiment, après les 16 mois de dépôt.

Les bilans géochimiques effectués sur les deux années de suivi du site, bien qu'assez approximatifs, ont montré que la quantité de zinc exporté en solution durant cet intervalle de temps était faible (< 1% du stock initial) et que la majorité du zinc dissous était piégé dans la fraction solide par les oxyhydroxydes de fer et les phyllosilicates. Un schéma synthétique des formes chimiques du zinc présentes dans le sédiment, et de leur évolution au cours du temps est présenté dans la Figure 5-1.

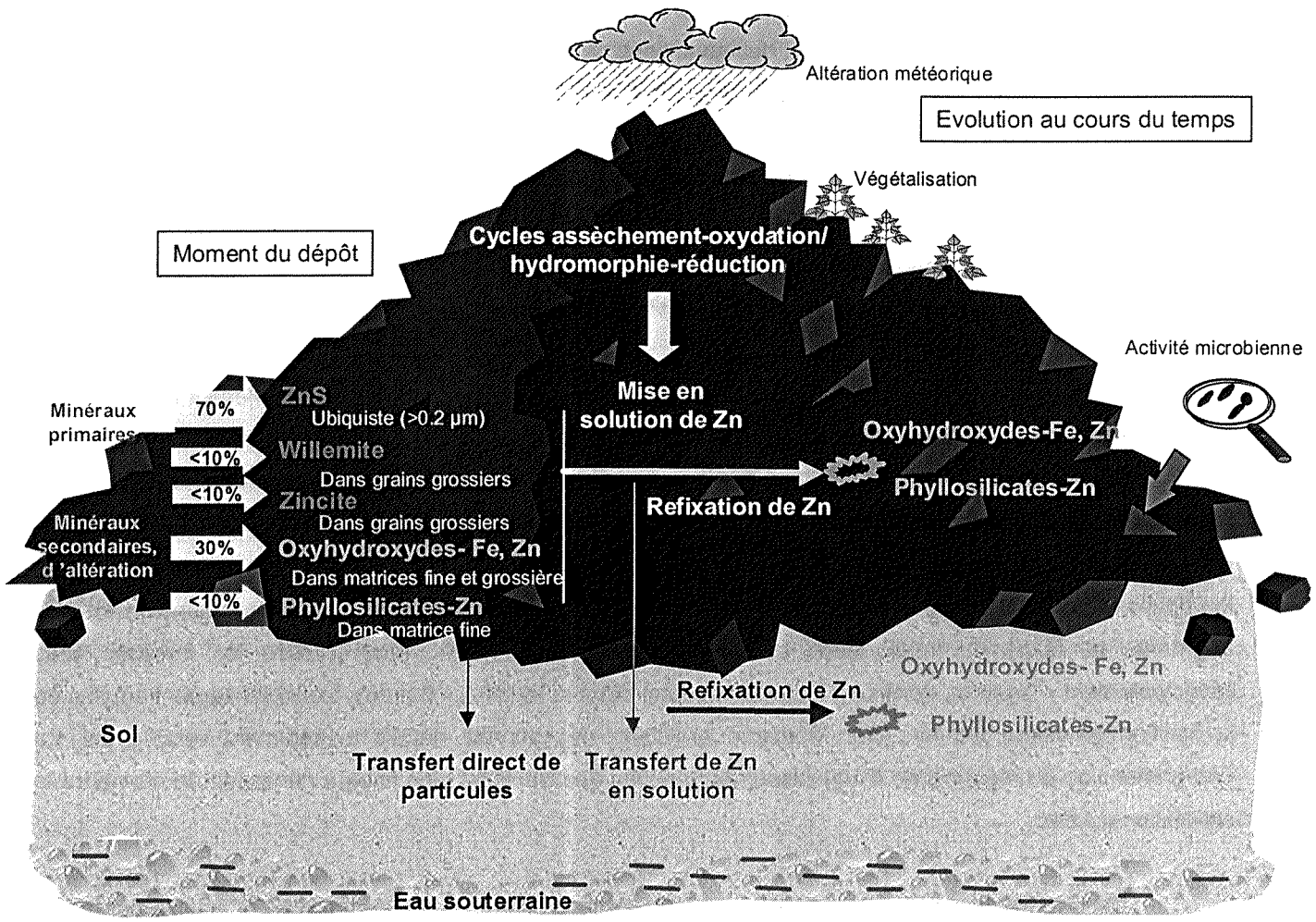


Figure 5-1 : Schéma synthétique des formes chimiques initialement présentes dans le sédiment et de leur évolution au cours du temps.

L'oxydation des sulfures contenus dans le sédiment représente le processus majeur conduisant à la remobilisation du zinc suite au dépôt. Cette oxydation est bien entendu liée à l'aération du sédiment mais peut être également renforcée par le développement de l'activité bactérienne ou par le développement végétal qui recouvre le dépôt. En effet, l'étude réalisée sur le même site par Tiffreau et al. (1999a) a montré que la mise en dépôt du sédiment favorisait le développement de bactéries aérobies sulfo-oxydantes, comme *Thiobacillus thiooxidans,* qui oxydent directement le soufre, et *Thiobacillus ferrooxidans*, qui par oxydation du fer(II) en fer (III) oxydent également les sulfures. Des essais de biolixiviation ont notamment mis en évidence le relargage du zinc par le sédiment suite au développement de ces bactéries. De même, l'influence du couvert végétal sur la mobilisation des métaux présents dans le sédiment a été étudiée (Tiffreau et al., 1999b; Marseille et al., 2000). Les résultats ont montré qu'un important couvert végétal se développait spontanément sur la parcelle expérimentale et les expériences menées en serre ont mis en évidence une plus grande mobilité du zinc suite au développement végétal. Cette mobilisation a été attribuée à l'aération du sédiment induite par le développement racinaire. La présence de carbone organique

dissous a également été avancée comme hypothèse pour rendre compte de la plus grande mobilité des métaux. L'oxydation des sulfures et la mobilisation du zinc sont vraisemblablement les résultats de l'imbrication de ces divers phénomènes mais il est difficile de savoir la part de chaque mécanisme dans le résultat final observé.

D'après cette étude, la majorité du zinc libéré par l'altération des minéraux primaires du sédiment est piégée par des phases secondaires, pour une part résultant de l'altération de ces minéraux, à savoir les oxyhydroxydes de fer suite à l'altération de la pyrite, et des phyllosilicates qui pour certains peuvent provenir de l'altération de la willémite. Le problème est alors de savoir comment vont évoluer ces phases d'altération au cours du temps. Les phyllosilicates sont relativement peu sensibles aux variations de pH et rédox, par conséquent ces espèces devraient peu évoluer. Il en est tout autrement pour les oxyhydroxydes de fer zincifères. En effet, une baisse de pH (~pH< 5) est susceptible de désorber le zinc associé, et donc de concourir à sa mise en solution dans le sol. Cette acidification pourrait résulter notamment de l'appauvrissement du stock de calcite contenu dans le sédiment, et dont la dissolution ne compenserait plus la baisse de pH liée à l'oxydation des sulfures. Les oxyhydroxydes de fer sont également sensibles aux conditions rédox et sont dissous lorsque le potentiel d'oxydo-réduction décroît du fait de la réduction des ions ferriques en ions ferreux. Ce phénomène a notamment été observé dans notre étude lors des périodes d'engorgement hivernal et concourt à la mise en solution du zinc. On peut donc penser que de longues périodes d'hydromorphie (inondations par exemple) seraient susceptibles de remettre en solution le zinc associé aux oxyhydroxydes de fer.

L'objectif à long terme de cette étude était d'essayer de formuler des propositions visant à réduire le danger lié à la dispersion des métaux dans l'environnement. D'après les résultats de ce travail, une première solution consisterait à essayer de préserver les métaux dans leurs formes physico-chimiques initiales afin de limiter leur mobilité. Pour cela, il faudrait limiter l'oxydation du sédiment vu que les sulfures sont peu solubles en milieu réducteur. Une solution radicale consisterait à immerger le sédiment, par exemple dans des gravières, mais le dépôt en couches épaisses sur une géomembrane avec recueil des eaux d'infiltration à la base du dépôt est une solution qui semble plus réaliste. L'alternative consisterait à favoriser la formation des minéraux d'altération qui piégent le zinc. La stabilité des oxyhydroxydes de fer zincifères serait préservée en maintenant un potentiel d'oxydo-réduction suffisamment élevé (évacuation des eaux stagnantes par un système de drainage par exemple) et en limitant l'acidification du milieu. Dans ce cas un amendement calcaire est recommandable pour maintenir un pH suffisamment élevé. La formation des phyllosilicates zincifères pourrait également être accrue par un apport en silice. Dans ce cas, on pourrait envisager des amendements riches en matériaux silicatés solubles.

Il est évident que les solutions retenues devront tenir compte du mode de dépôt. Si l'on cherche à concentrer en un seul endroit de grandes quantités de sédiments curés, la première solution semble la meilleure. Dans ce cas, il serait essentiel de recueillir et de traiter les eaux de lixiviation du sédiment afin d'éviter toute contamination de l'aquifère. Le site de dépôt de sédiment apparaît là comme un site de stockage et proscrit toute pratique agricole. Si l'on cherche au contraire à intégrer l'épandage de sédiment dans les pratiques agricoles, on cherchera alors à favoriser la production de phases d'altération stables afin

de limiter le plus possible le transfert du métal. Dans le cas du zinc, le risque d'une contamination importante de la nappe phréatique après filtration des solutions dans le sol apparaît limité, par contre le risque de son prélèvement par les racines des plantes nous semble beaucoup plus élevé et devra être soigneusement évalué.

A la suite de ce travail, plusieurs perspectives se dégagent.

D'un point de vue méthodologique, il serait particulièrement intéressant d'étudier les échantillons de sédiment et de sol non perturbés par µ-SXRF, dont la sensibilité en concentration est élevée, et par µ-EXAFS qui permettrait d'obtenir une information structurale sur les espèces néoformées à l'échelle du micron. Cette étude permettrait, d'une part, de valider les résultats obtenus par EXAFS sur des échantillons volumiques et, d'autre part, de détecter d'autres paragénèses secondaires éventuellement présentes.

D'un point de vue environnemental, plusieurs études complémentaires peuvent être envisagées. Il serait intéressant de suivre l'évolution du dépôt sur une période de temps plus longue. Ainsi, on pourrait déterminer le temps nécessaire à la dissolution du stock de sulfures de zinc. Comme mentionné plus haut, ce suivi à plus long terme permettrait également d'appréhender la stabilité des produits d'altération qui piègent le zinc, notamment en fonction des modifications du milieu (acidification, inondations etc...).

Un autre prolongement de ce travail serait d'étudier le transfert du zinc vers les plantes afin de connaître la fraction du zinc libéré par l'oxydation des sulfures qui sera préférentiellement piégée par les phases d'altération et celle qui sera transférée vers les plantes. En effet, si la rétention du zinc par les oxyhydroxydes de fer et les phyllosilicates est suffisante pour limiter son transfert vers les plantes, alors l'épandage de sédiment sur les sols agricoles ne présenterait pas de risque significatif pour les écosystèmes.

En outre, bien que le zinc soit le polluant métallique le plus concentré dans les sédiments considérés, d'autres éléments chimiques comme le cadmium et l'arsenic sont également présents. Du fait de la toxicité plus importante de ces éléments, et de la sensibilité des formes de l'arsenic aux conditions rédox, le devenir de ces éléments mériterait d'être étudié en détail.

En conclusion, il semblerait que les comportements géochimique et cristallochimique du zinc déterminés dans ce travail puissent être généralisés puisque son piégeage par les oxyhydroxydes de fer et les phyllosilicates a également été mis en évidence dans d'autres sites en Europe et aux Etats-Unis. Les connaissances scientifiques acquises sur cet élément semblent suffisantes pour envisager la mise au point de techniques de réhabilitation des sites contaminés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Adams F., Janssens K., et Snigirev A. (1998) Microscopic X-ray fluorescence analysis and related methods with laboratory and synchrotron radiation sources. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **13**, 319-331.

Al T. A., Blowes D. W., Martin C. J., Cabri L. J., et Jambor J. L. (1997) Aqueous geochemistry and analysis of pyrite surfaces in sulfide-rich mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 2353-2366.

Alastuey A., Garcia-Sanchez A., Lopez F., et Querol X. (1999) Evolution of pyrite mud weathering and mobility of heavy metals in the Guadiamar valley after the Aznalcollar spill, south-west Spain. *The Science of the Total Environment* **242**, 41-55.

Alloway B. J. (1995) *Heavy metals in soils*,(ed.B.J. Alloway) 2eme edition, Blackie academic & professional.

Al-Shukry R. (1993) Détermination de la pollution des sédiments de cours d'eau par les métaux lourds (Cu, Zn, Cd, Pb, Ni). Etude de leur accumulation et de leur relargage : rôle du pH, de la température et de la composition des sédiments. Thèse, Université de Limoges, France.

Altmann R. S. et Bourg A. C. (1997) Cadmium mobilisation under conditions simulating anaerobic to aerobic transition in a landfill leachate-polluted aquifer. *Water, Air and Soil Pollution* **94**, 385-392.

Astrom M. (1998) Partitioning of transition metals in oxidised and reduced zones of sulphide-bearing fine-grained sediments. *Applied Geochemistry* **13**, 607-617.

Aminoff G. (1921) Ueber Lauephotogramme und Struktur von Zinkit. *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **56**, 495-505.

Aström M. et Nylund K. (2000) Impact of historical metalworks on the concentrations of major and trace elements in sediments: a case study in Finland. *Applied Geochemistry* **15**, 807-817.

Ayati M. et Madsen H. E. L. (2000) Crystallization of some heavy-metal phosphates alone and in the presence of calcium ion. *Journal of Crystal Growth* **208**, 579-591.

Baize D. (1988) *Guide des analyses courantes en pédologie*, INRA.

Baize D. (1994) Teneurs totales en métaux lourds dans les sols français. Premiers résultats du programme Aspitet. *Courrier de l'environnement de l'INRA* **22**, 37-46.

Balistrieri L. S., Box S. E., Bookstrom A. A., et Ikramuddin M. (1999) Assessing the influence of reacting pyrite and carbonate minerals on the geochemistry of drainage in the Coeur d'Alene Mining District. *Environmental Science and Technology* **33**, 3347-3353.

Barton P. B. et Toulmin P. (1963) Sphalerite phase equilibria in the system Fe-Zn-S between 580°C and 850°C. *Geological Society of America Annual Meeting*, 1191.

Bécart D., Pavageau P., et Vivant D. (1997) Suivi de la qualité des sédiments, bilan de synthèse des analyses effectuées entre 1994 et 1997, Rapport Voies Navigables de France, Service navigation Nord-Pas de Calais, cellule qualité et police de l'eau.

Beer J. et Sturm M. (1992) *Rapport annuel EAWAG*, 15-20.

Benner S. G., Blowes D. W., Gould W. D., HerbertJr R. B., et Ptacek C. J. (1999) Geochemistry of a permeable reactive barrier for metals and acid mine drainage. *Environmental Science and Technology* **33**, 2793-2799.

Bermond A. (1999) Caractérisation chimique de la spéciation des métaux traces dans les sols. In *Spéciation des métaux dans les sols*, Les cahiers du Club Crin, Publications Ecrin. 73-91.

Berner R. (1967) Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides. *American Journal of Soil Science* **265**, 1-23.

Berner R. A. (1980) Early diagenesis : a theorical approach, Princeton University Press.

Berner R. A. (1981) A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sediment Petrology* **51**, 359-365.

Bertsch P. M., Hunter D. B., Nuessle P. R., et Clark S. B. (1997) Molecular characterization of contaminants in soils by spatially resolved XRF & XANES spectroscopy. *Journal de Physique IV* **C2**, 817-818.

Bigham J. M., Schwertmann U., Traina S. J., Winland R. L., et Wolf M. (1996) Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 2111-2121.

Bird J. R. et Williams J. W. (1989) *Ion beam for materials analysis*, Academic Press.

Blake R. L., Hessevick R. E., Zoltai T., et Finger L. W. (1966) Refinement of the hematite structure. *American Mineralogist* **51**, 123-129.

Bochatay L., Persson P., Lôvgren L., et Jr G. B. (1997) XAFS study of Cu(II) at the Water-Goethite (a-FeOOH) interface. *Journal de Physique IV* **C2**, 819-820.

Bogusz D. (1997) Traitement des sédiments et des boues toxiques : Etat des études et des travaux menés en France. *Communication during the conference "Environnement Nord-Pas de Calais -Quebec", Lille, Oct 1997.*

Bonneviot L., Clause O., Che M., Manceau A., et Dexpert H. (1989) EXAFS characterization of the adsorption sites of nickel ammine and ethylenediamine complexes on a silica surface. *Catalysis Today* **6**, 39-46.

Boscher-Barre N. et Trocellier P. (1993) Nuclear microprobe study of a woman's skeleton from the sixth century. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **73**, 413-418.

Bourg A., Thévenot D. R., Boutier B., et Mouchel J. M. (1992) Caractérisation de la mobilité des métaux lourds dans les sédiments. *Recherches Etudes Environnement Développement* **38-39**, 27-33.

Bowen H. J. M. (1979) *Environmental chemistry of the elements*, Academic Press.

Brigatti M. F., Corradini F., Franchini G., Mazzoni S., Medici L., et Poppi L. (1995) Interaction between montmorillonite and pollutants from industrial waste-waters : exchange of Zn2+ and Pb2+ from aqueous solutions. *Applied Clay Science* **9**, 383-395.

Brostigen G. et Kjekshus A. (1969) Redetermined crystal structure of FeS_2 (pyrite). *Acta Chemica Scandinavia* **23**, 2186-2188.

Butler I. B. et Rickard D. (2000) Framboidal pyrite formation via the oxydation of iron(II) monosulfide by hydrogen sulphide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 2665-2672.

Calmano W., Hong J., et Förstner U. (1993) Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Science and Technology* **28**, 223-235.

Cambier P. (1998) Mise au point de méthodes d'évaluation des risques liées à la contamination de terrains par des éléments toxiques. *Ministère Français de l'Environnement, Service de la recherche et des affaires économiques (SRAE), Rapport n°94-042*, 76 p.

Castaner R. et Prieto C. (1997) Fluorescence detection of extended X-ray absorption fine structure in thin films. *Journal de Physique III* **7**, 337-349.

Cauwenberg P. et Maes A. (1997) Influence of oxidation on sequential chemical extraction of dredged river slugde. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **68**, 47-57.

Charlet L. et Manceau A. (1992) X-Ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface II. Adsorption, coprecipitation and surface precipitation on hydrous ferric oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* **148**, 443-458.

Charlet L. et Manceau A. (1993) Structure, formation, and reactivity of hydrous oxide particles : insights from X-ray absorption spectroscopy. In *Environmental Particles*, Vol. 2 (ed. J. Buffle et H.V. Leeuwen), Lewis Publishers. 117-164.

Chester R. et Hughes M. J. (1967) A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chemical Geology* **2**, 249-262.

Christensen B. T. (1992) Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. *Advances in Soil Science* **20**, 2-90.

Chu W. K., Mayer J. W., et Nicolet M. A. (1978) *Backscaterring spectrometry*, Academic Press.

Chuan M. C., Shu G. Y., et Liu J. C. (1996) Solubility of heavy metals in a contaminated soil : effects of redox potential and pH. *Water, Air and Soil Pollution* **90**, 543-556.

Chukhrov F. V., Zvyagin B. B., Gorshkov A. I., Yermilova L. P., et Balashova V. V. (1973) Ferrihydrite. *Izvest. Akad. Nauk., SSSR, Ser. Geol.* **4**, 23-33.

Chukhrov F. V., Sakharov B. A., Gorshkov A., Drits V. A., et Dikov Y. P. (1985) Crystal structure of birnessite from the pacific ocean. *International Geology Review* **27**, 1082-1088.

Cornell R. M. et Schwertmann U. (1996) *The iron oxides, structure, properties, reactions, occurence and uses*, VCH Publishers.

Cotter-Howells J. D., Champness P. E., Charnock J. M., et Pattrick R. A. D. (1994) Identification of pyromorphite in mine-waste contaminated soils by ATEM and EXAFS. *European Journal of Soil Science* **45**, 393-402.

Cruvinel P. E., Flocchini R. G., Artaxo P., Crestana S., et Jr P. S. P. H. (1999) Elemental analysis of agricultural soil samples by particule induced X-ray emission (PIXE) technique. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **150**, 478-483.

Daskalakis K. D. et Helz G. R. (1992) Solubility of CdS (greenockite) in sulfidic waters at 25°C. *Environmental Science and Technology* **26**, 2462-2468.

Davies S. N. et DeWiest R. C. (1966) *Hydrogeology*, John Wiley & sons.

Davies B. E. (1995) Lead. In *Heavy metals in soils* (ed. B.J. Alloway), Blackie academic & professional. 206-220.

Davis J. A. et Kent D. B. (1990) Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In *Reviews in mineralogy vol 23 : Mineral-water interface geochemistry* (ed. M.F. HochellaJr et A.F. White), Mineralogical Society of America. 177-260.

Davis A., Eary L. E., et Helgen S. (1999) Assessing the efficacity of lime amendment to geochemically stabilize mine tailings. *Environmental Science and Technology* **33**, 2626-2632.

Davison W. (1991) The solubility of iron sulfides in synthetic and natural waters at ambient temperatures. *Aquatic Science* **53/54**, 309-329.

Decarreau A. (1981) Cristallogenèse à basse température de smectites trioctaédriques par viellissement de coprécipités silicométalliques de formule $(Si_{4-x}Al_x)M^{2+}{}_3O_{11}.nH_2O$. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences. série 2* **292**, 61-64.

Decarreau A. (1985) Partitioning of divalent transition elements between octahedral sheets of trioctahedral smectites and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 1537-1544.

De-Rooij N. M. et Gerrits H. J. (1995) The transport of pollutants from a sludge disposal site. *European Water Pollution Control* **5**, 43-55.

Descostes M., Mercier F., Beaucaire C., Trocellier P., et Thromat N. (2000) Applications of NMA and XPS to the characterization of the chemical species formed onto oxidized pyrite surfaces. *Proceedings of the 7th international conference on nuclear microprobe technology and applications*, 109-110.

Dhainaut D. (1992) Les points noirs du bassin Artois-Picardie. *Colloque 'La restauration des rivières et des canaux' 24-35 septembre, Bouvines, Belgique.*

Dhez P., Chevallier P., Lucatorto T. B., et Tarrio C. (1999) Instrumental aspects of x-ray microbeams in the range above 1keV. *Review of scientific instruments* **70**, 1907-1920.

Dinelli E., Morandi N., et Tateo F. (1998) Fine-grained weathering products in waste disposal from two sulfide mines in the northern Apennines, Italy. *Clay Minerals* **33**, 423-433.

Doner H. E. et Lynn W. C. (1989) Carbonate, halide, sulfate and sulfide minerals. In *Minerals in soil environments* (ed. Dixon et Weed), Soil Science Society of America.

Douay F., Semlali M. R., et Denaix L. (1997) Etude d'un secteur pollué par les métaux, transfert des métaux dans les sols. *Rapport du Conseil Régional Nord-Pas de Calais*, 39p.

Drever J. I. (1988) *The geochemistry of natural waters*, 2eme edition, Prentice Hall.

Drits V. A., Sakharov B. A., et Manceau A. (1993a) Structure of feroxyhite as determined by simulation of X-ray diffraction curves. *Clay Minerals* **28**, 209-222.

Drits V. A., Sakharov B. A., Salyn A. L., et Manceau A. (1993b) Structural model for ferrihydrite. *Clay Minerals* **28**, 185-207.

Drits V. A., Silvester E., Gorshkov A., et Manceau A. (1997) Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite: I Results from X-ray diffraction and selected area electron diffraction. *American Mineralogist* **82**, 946-961.

Duchaufour P. (1997) *Abrégé de Pédologie*, 3eme édition, Masson.

Duff M. C., Hunter D. B., Triay I. R., Bertsch P. M., Reed D. T., Sutton S. R., Shea-McCarthy G., Kitten J., Eng P., Chipera S. J., et Vaniman D. T. (1999) Mineral associations and average oxidation states of sorbed Pu on tuff. *Environmental Science and Technology* **33**, 2163-2169.

Dyrssen D. et Kremling K. (1990) Increasing hydrogen sulfide concentration and trace metal behavior in the anoxic baltic waters. *Marine Chemistry* **24**, 143-153.

Dzombak D. A. et Morel F. M. M. (1990) *Surface complexation modeling : hydrous ferric oxide*, Wiley.

Eick M. J. et Fendorf S. E. (1998) Reaction sequence of nickel (II) with kaolinite : mineral dissolution and surface complexation and precipitation. *Soil Science Society of America Journal* **62**, 1257-1267.

Ekwelgen C. (1994) Approche expérimentale des transferts hydriques des micropolluants dans la zone non saturée du sol : cas des métaux lourds issus des boues de curage des cours d'eau. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, France.

Emmerich W. E., Lund L. J., Page A. L., et Chang A. C. (1982) Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils. *Journal of Environmental Quality* **11**, 178-181.

Essington M. E. et Mattigod S. V. (1990) Element partitioning in size- and density- fractionated sewage sludge and sludge-amended soil. *Soil Science Society of America Journal* **54**, 385-394.

Essington M. E. et Mattigod S. V. (1991) Trace element solid-phase associations in sewage sludge and sludge-amended soil. *Soil Science Society of America Journal* **55**, 350-356.

Fay M. J., Proctor A., Hoffmann D. P., Houalla M., et Hercules D. M. (1992) Determination of the Mo surface environment of Mo/TiO_2 Catalysts by EXAFS, XANES and PCA. *Mikrochimica Acta* **109**, 281-293.

Flores-Velez L. M., Ducaroir J., Jaunet A. M., et Robert M. (1996) Study of the distribution of copper in an acid sandy vineyard soil by three different methods. *European Journal of Soil Science* **47**, 523-532.

Ford G. R., Kemner K. M., et Bertsch P. M. (1999) Influence of sorbate-sorbent interactions on the crystallization kinetics of nickel- and lead- ferrihydrite coprecipitates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 39-48.

Ford R. G. et Sparks D. L. (2000) The nature of Zn precipitates formed in the presence of pyrophyllite. *Environmental Science and Technology* **34**, 2479-2483.

Förstner U. (1995) Non-linear release of metals from aquatic sediments. In *Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments* (ed. Salomons et Stigliani), Springer Verlag.

Foucault A. et Raoult J. F. (1988) *Dictionnaire de géologie*, 3eme édition, Masson.

Framson P. E. et Leckie J. O. (1978) Limits of coprecipitation of cadmium and ferrous sulfides. *Environmental Science and Technology* **12**, 465-469.

Gadde R. R. et Laitinen H. A. (1974) Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxide. *Analytical Chemistry* **46**, 2022-2026.

Gandais V. et Marchandise P. (1992) Behaviour of micropollutants in soils amended with river cleaning out sludge in northern France. *Water Science and Technology* **25**, 433-440.

Garcia-Miragaya J. et Davalos M. (1986) Sorption and desorption of Zn on Ca-kaolinite. *Water, Air and Soil Pollution* **27**, 217-224.

Gatti L. V., Mozeto A. A., et Artaxo P. (1999) Trace elements in lake sediments measured by the PIXE technique. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **150**, 298-305.

Gilmour J. T. et Kittrick J. A. (1979) Solubility and equilibria of zinc in a flooded soil. *Soil Science Society of America Journal* **43**, 890-892.

Giovanoli R. (1980) *Geology and geochemistry of manganese*,(ed.J.M. Varenstov et J. Grassely) Academia Kiado.

Grossmann J. et Udluft P. (1991) The extraction of soil water by the suction-cup method : a review. *Journal of Soil Science* **42**, 83-93.

Gupta S. K. et Chen K. Y. (1975) Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environmental Letters* **10**, 129-158.

Hammade N. V. (2000) Caractérisation et valorisation des déchets et sous-produits industriels dans le domaine du génie civil et en technique routière. Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, France.

Hargé J. C. (1997) Spéciation comparée du zinc, du plomb et du manganèse dans des sols contaminés. Thèse, Université Joseph Fourier-Grenoble I, France.

Hayes K. F. (1987) Equilibrium , spectroscopic, and kinetic studies of ion adsorption at the oxide/aqueous interface. Ph.D thesis, Stanford University, USA.

Helgeson H. C., Delany J. M., Nesbitt H. W., et Bird D. K. (1978) Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *American Journal of Soil Science* **278**, 1.

Hesterberg D., Sayers D. E., Zhou W., Plummer G. M., et Robarge W. P. (1997) X-ray absorption spectroscopy of lead and zinc speciation in a contaminated groundwater aquifer. *Environmental Science and Technology* **31**, 2840-2846.

Jackson M. L. (1985) Soil chemical analysis - Advanced course. *2nd edition, 11th printing. Published by the author, Madison, USA .53705.*

Johansson S. E. A. et Campbell J. L. (1988) *PIXE : a novel technique for elemental analysis*, John Wiley and Son.

Juillot F. (1998) Localisation et spéciation de l'arsenic, du plomb, et du zinc dans des sites et sols contaminés. Comparaison avec un sol développé sur une anomalie géochimique naturelle du plomb. Thèse, Université Paris 7, France.

Kabata-Pendias A. et Pendias H. (1984) *Trace elements in soils and plants*, CRC press.

Kalbasi M., Racz G. J., et Lewen-Rudgers L. A. (1978) Reaction products and solubility of applied zinc compounds in some Manitoba soils. *Soil Science* **125**, 55-64.

Kaplan D. I., Hunter D. B., Bertsch P. M., Bajt S., et Adriano D. C. (1994) Application of synchrotron X-ray fluorescence spectroscopy and energy dispersive X-ray analysis to identify contaminant metals on groundwater colloids. *Environmental Science and Technology* **28**, 1186-1189.

Kemner K. M., Yun W., Cai Z., Lai B., Lee H. R., Maser J., Legnini D. G., Rodrigues W., Jastrow J. D., Miller R. M., et Pratt S. T. (1999) Using zone plates for x-ray microimaging and mirospectroscopy in environmental science. *Journal of Synchrotron Radiation* **6**, 639-641.

Kersten M. (1988) Geochemistry of priority pollutants in anoxic sludges : Cd, As, Methylmercury, and chlorinated organics. In *Chemistry & biology of solid waste : dredged material and mine tailings* (ed. Salomons et Förstner), Springer Verlag.

Kiekens L. (1995) Zinc. In *Heavy metals in soils* (ed. B.J. Alloway), Blackie academic & professional. 284-305.

Kisi E. H. et Elcombe M. M. (1989) Parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction. *Acta crystallographica* **45**, 1867-1870.

Koningsberger D. et Prins R. (1988) *X-Ray absorption : Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*, Wiley.

Klaska K. H., Eck J. C., et Pohl D. (1978) New investigation of willemite. *Acta Crystallographica* **34**, 3324-3325.

Kucha H., Martens A., Ottenburgs R., De-Vos W., et Viaene W. (1996) Primary minerals of Zn-Pb mining and metallurgical dumps and their environmental behavior at Plombières, Belgium. *Environmental Geology* **27**, 1-15.

Kurbatov M. H., Wood G. B., et Kurbatov J. D. (1951) Isothermal adsorption of cobalt from dilute solutions. *Journal of chemistry and physics* **55**, 1170-1182.

Laboyrie H. P. (1993) Contamination of the surface water by disposal of contaminated dredged material. *Proceedings of the CATS II congress, Antwerp*, 67-76.

Laforce M., Fendorf S., Guangchao L., et Rosenzweig R. (1999) Redistribution of trace elements from contaminated sediments of Lake Coeur d'Alene during oxygenation. *Journal of Environmental Quality* **28**, 1195-1200.

Lamble G. M., Reeder R. J., et Northrup P. A. (1997) Characterization of heavy metal incorporation in calcite by XAFS spectroscopy. *Journal de Physique IV* **C2**, 793-797.

Langmuir D. (1997) *Aqueous environmental geochemistry*, Prentice Hall.

Laperche V., Traina S. J., Gaddam P., et Logan T. J. (1996) Chemical and mineralogical characterizations of Pb in a contaminated soil : reactions with synthetic apatite. *Environmental Science and Technology* **30**, 3321-3326.

Lecomte P. et Sondag F. (1980) Regional geochemical reconnaissance in the Belgian Ardennes : secondary dispersion patterns in stream sediments. *Mineralium Deposita* **15**, 47-60.

Lee F. Y. et Kittrick J. A. (1984) Electron microprobe analysis of elements associated with zinc and copper in an oxidizing and an anaerobic soil environment. *Soil Science Society of America Journal* **48**, 548-554.

Legret M., Divet L., et Juste C. (1988) Migration et spéciation des métaux lourds dans un sol soumis à des épandages de boues de station d'épuration à très forte charge en Cd et Ni. *Water Resources* **22**, 953-959.

Legret M. (1993) Speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soil. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **51**, 161-165.

Lothenbach B., Furrer G., Scharli H., et Schulin R. (1999) Immobilization of zinc and cadmium by montmorillonite compounds : effects of aging and subsequent acidification. *Environmental Science and Technology* **33**, 2945-2952.

Loyaux-Lawniczak S. (1999) Mécanismes d'immobilisation du chrome dans les sols : diagnostic de la pollution d'une friche industrielle et réactivité des ions chromates vis-à-vis du fer divalent. Thèse, Université Henri Poincaré, Nancy I, France.

Luo Y. et Christie P. (1995) Chemical forms and plant uptake of copper and zinc in soils amended with a lime stabilised sewage sludge cake. *Proceedings of the third International Conference on Biogeochemistry of Trace Elements, 15-19 mai, Paris, France.*

LutherIII G. W., Meyerson A. L., Krajewski J. J., et Hires R. (1980) Metal sulfides in estuarine sediments. *Journal of Sediment Petrology* **50**, 1117-1120.

LutherIII G. W. , Theberge S. M., et Rickard D. T. (1999) Evidence for aqueous clusters as intermediates during zinc sulfide formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 3159-3169.

Ma Q. Y., Traina S. J., Logan T. J., et Ryan J. A. (1993) In situ lead immobilization by apatite. *Environmental Science and Technology* **27**, 1803-1810.

Ma Q. Y., Traina S. J., Logan T. J., et Ryan J. A. (1994) Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni, and Zn on Pb immobilization by hydroxyapatite. *Environmental Science and Technology* **28**, 1219-1228.

Manceau A., Ilorca S., et Calas G. (1987) Crystal chemistry of cobalt and nickel in lithiophorite and asbolane from New Caledonia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 105-113.

Manceau A. et Combes J. M. (1988) Structure of Mn and Fe oxides and oxyhydroxides : a topological approach by EXAFS. *Physics and Chemistry of Minerals* **15**, 283-295.

Manceau A., Combes J. M., et Calas G. (1989) Chemical and structural applications of X-ray absorption spectroscopy in mineralogy. *Journal of chemistry and physics* **86**, 1533-1545.

Manceau A. et Charlet L. (1992) X-ray absorption spectroscopy study of the sorption of Cr(III) at the oxide/water interface. I. Molecular mechanism of Cr(III) oxidation on Mn oxides. *Journal of Colloid and Interface Science* **148**, 425-442.

Manceau A. et Drits V. A. (1993) Local structure of ferrihydrite and feroxyhite by EXAFS spectroscopy. *Clay Minerals* **28**, 165-184.

Manceau A., Boisset M. C., Sarret G., Hazemann J. L., Mench M., Cambier P., et Prost R. (1996) Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Environmental Science and Technology* **30**, 1540-1552.

Manceau A., Chateigner D., et Gates W. P. (1998) Polarized EXAFS, distance-valence least-squares modeling (DVLS), and quantitative texture analysis approaches to the structural refinement of Garfield nontronite. *Physics and Chemistry of Minerals* **28**, 347-365.

Manceau A., Schlegel M. L., Nagy K. L., et Charlet L. (1999) Evidence for the formation of trioctahedral clay upon sorption of Co^{2+} on quartz. *Journal of Colloid and Interface Science* **220**, 181-197.

Manceau A., Lanson B., Schlegel M. L., Hargé J. C., Musso M., Eybert-Bérard L., Hazemann J. L., Chateigner D., et Lamble G. M. (2000a) Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *American Journal of Science* **300**, 289-343.

Manceau A., Schlegel M. L., Musso M., Sole V. A., Gauthier C., Petit P. E., et Trolard F. (2000b) Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 3643-3661.

Manceau A. et Schlegel M. L. (2001) Texture effect on polarized EXAFS amplitude. *Physics and Chemistry of Minerals* **28**, 52-56.

Marot F. (1997) Caractérisation et traitement de sédiments de dragage contenant des polluants métalliques et des matières organiques. Thèse, Université du Havre, France.

Marseille F., Tiffreau C., Laboudigue A., et Lecomte P. (2000) Impact of vegetation on the mobility and bioavailability of trace elements in a dredged sediment deposit : a greenhouse study. *Agronomie* **20**, 547-556.

Martin E. (1996) Réactivité du fer et du manganèse au cours de la diagénèse précoce de sédiments de l'estuaire de la Seine. Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, France.

Martin H., Wilhelm E., Laville-Timsit L., Lecomte P., Sondag F., et Warnant P. (1984) Enhancement of stream-sediment geochemical anomalies in Belgium and France by selective extractions and mineral separations. *Journal of Geochemical Exploration* **20**, 179-203.

Martin J. M., Nirel P. M. V., et Thomas A. J. (1987) Sequential extraction techniques : promises and problems. *Marine Chemistry* **22**, 313-341.

Martin T. A. et Kempton J. H. (2000) In situ stabilization of metal-contaminated groundwater by hydrous ferric oxide : an experimental and modeling investigation. *Environmental Science and Technology* **34**, 3229-3234.

Martinetto P., Dran J. C., Moignard B., Salomon J., et Walter P. (2000) In situ RBS study of the kinetics of galena thermal oxidation by means of ^{4}He external micro-beam. *Proceedings of the 7th international conference on nuclear microprobe technology and applications, 11-15 Septembre, Bordeaux, France*, 119.

Martinez C. E. et McBride M. B. (1998) Solubility of Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} and Zn^{2+} in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxides. *Environmental Science and Technology* **32**, 743-748.

Mattigod S. V., Page A. L., et Thornton I. (1986) Identification of some trace metal minerals in a mine-waste contaminated soil. *Soil Science Society of America Journal* **50**, 254-258.

Maxwell J. A., Campbell J. L., et Teesdale W. J. (1989) The Guelph PIXE software package. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **43**, 218-230.

Mayer M. (1997) SIMNRA user's guide. *Technical report IPP 9/113, Max-Planck-Institut für plasmaphysik, Garching.*

McBride M. B. (1994) *Environmental chemistry of soils*, Oxford University Press.

McDowell A. A., Lamble C. M., Celestre R. S., Patel J. R., et Padmore H. A. (1998) Progress towards sub-micron hard x-ray imaging using elliptically bent mirrors and its ammplications. *SPIE Conference on X-ray microfocusing : applications and techniques, San Diego, California, July 1998* **3449**, 137-144.

McKenzie R. M. (1980) The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Australian Journal of Soil Research* **18**, 61-73.

McKenzie R. M. (1989) Manganese oxides. In *Minerals in soil environments* (ed. Dixon et Weed), Soil Science Society of America.

Mehra O. P. et Jackson M. L. (1960) Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Proceedings of the Seventh National Conference on Clays and Clay Minerals, Clays and Clay minerals, London, Pergamon Press*, 317-327.

Mesjasz-Przybylowicz J., Grodzinska K., Przybylowicz W. J., Godzik B., et Szarek-Lukaszewska G. (1999) Micro-PIXE studies of elemental distribution in seeds of silene vulgaris from a zinc dump in Olkusz, southern Poland. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **158**, 306-311.

Meyer J. S., Davidson W., Sundby B., Oris J. T., Lauren D., Förstner U., Hong J., et Crosby D. G. (1994) The effects of variable redox potentials, pH, and light on bioavailability in water-sediments environments. In *Bioavailability : physical, chemical, and biological interactions* (ed. Hamelink, Landrum, Bergman ,et Benson), Lewis Plublishers.

Miller W. P. et McFee W. W. (1983) Distribution of cadmium, zinc, copper and lead in soils of industrial northwestern Indiana. *Journal of Environmental Quality* **12**, 29-33.

Ministère-de-l'aménagement-du-territoire-et-de-l'environnement. (1998) Arrêté fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles. *Journal officiel de la république française, 31 janvier*, 1563-1571.

Moore D. M. et Reynolds Jr R. C. (1997) *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, 2eme edition, Oxford University Press.

Morin G., Ostergren J. D., Juillot F., Ildefonse P., Calas G., et BrownJr G. E. (1999) XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailings : importance of adsorption processes. *American Mineralogist* **84**, 420-434.

Morse J. W. et LutherIII G. W. (1999) Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 3373-3378.

Mosbah M., Piccot D., Clochiatti R., Metrich N., Gosset J., et Joron J. L. (1993) Micro-PIXE within magmatic inclusions using GUPIX sofware. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **82**, 139-144.

Neff D. et Dillmann P. (2000) Phosphorus localisation and quantification in archaeological iron artefacts by micro PIXE analyses. *Proceedings of the 7th international conference on nuclear microprobe technology and applications, 11-15 Septembre, Bordeaux, France*, 50.

Nesbitt H. W. et Muir I. J. (1994) X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine pyrite surface reacted with water vapour and air. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 4667-4679.

Nirel P. M. V. et Morel F. M. M. (1990) Pitfalls of sequential extractions. *Water Resources* **24**, 1055-1056.

Nriagu J. O. et Coker R. D. (1980) Trace metals in humic and fulvic acids from Lake Ontario sediments. *American Chemical Society* **14**, 443-446.

Nuffield E. W. (1966) *X-ray diffraction methods*, Wiley J & sons.

O'Day P. A., Carroll S. A., et Waychunas G. A. (1998) Rock-water interactions controlling zinc, cadmium, and lead concentrations in surface waters and sediments, US Tri-State Mining District. 1 : Molecular identification using X-ray absorption spectroscopy. *Environmental Science and Technology* **32**, 943-955.

O'Day P. A., Carroll S. A., Randall S., Martinelli R. E., Anderson S. L., Jelinski J., et Knezovich J. P. (2000) Metal speciation and bioavailability in contaminated estuary sediments, Alameda Naval Air Station, California. *Environmental Science and Technology* **34**, 3665-3673.

Orlic I. et Tang S. M. (1999) Elemental depth profiles in marine sediments of Singapore coastal waters. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **150**, 291-297.

Ostergren J. D., BrownJr G. E., Parks G. A., et Tingle T. N. (1999) Quantitative speciation of lead in selected mine tailings from Leadville, CO. *Environmental Science and Technology* **33**, 1627-1636.

Palanques A., Puig P., Guillén J., Querol X., et Alastuey A. (1999) Zinc contamination in the bottom and suspended sediments of the Guadalquivir estuary after the Aznalcollar spill (south-western Spain). Control of hydrodynamic processes. *The Science of the Total Environment* **242**, 211-220.

Park S. W. et Huang C. P. (1987) The surface acidity of hydrous CdS(s). *Journal of Colloid and Interface Science* **117**, 431-441.

Park S. W. et Huang C. P. (1989) The adsorption characteristics of some heavy metal ions onto hydrous CdS(s) surface. *Journal of Colloid and Interface Science* **128**, 245-257.

Parkman R. H., Curtis C. D., Vaughan D. J., et Charnock J. M. (1996) Metal fixation and mobilisation in the sediments of Afon Goch estuary - Dulas Bay, Anglesey. *Applied Geochemistry* **11**, 203-210.

Pickering W. F. (1986) Metal ion speciation - soils and sediments (a review). *Ore Geology Reviews* **1**, 83-146.

Pierrisnard F. (1996) Impact de l'amendement des boues résiduaires de la ville de Marseille sur des sols à vocation agricole : comportement de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, des hydrocarbures et des composés polaires. Thèse, Université d'Aix-Marseille III, France.

Post J. E. et Appleman D. E. (1988) Chalcophanite, $ZnMn_3O_7.3H_20$: New crystal structure determinations. *American Mineralogist* **73**, 1401-1404.

Post J. E. et Appleman D. E. (1994) Crystal structure refinement of lithiophorite. *American Mineralogist* **79**, 370-374.

Potter R. M. et Rossman G. R. (1979) The tetravalent manganese oxides: identification, hydratation, and structural relationships by infrared spectroscopy. *American Mineralogist* **64**, 1199-1218.

Prinsloo M. W., Reinecke S. A., Przybylowicz W. J., Mesjasz-Przybylowicz J., et Reinecke A. J. (1999) Micro-PIXE studies of Cd distribution in the nephridia of the earthworm *Eisenia fetida* (oligochaeta). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **158**, 317-322.

Prost R. (1984) Propriétés de surface et réactivité des constituants argileux des sols. *Livre jubilaire du cinquantenaire de l'Association Française pour l'Etude des Sols*, 211-221.

Prost R., Laperche V., et Tinet D. (1997) Importance of speciation in formulating rules for soils contaminated with trace elements. In *Remediation of soils contaminated with metals* (ed. I.K. Iskandar et D.C. Adriano), Science Reviews. 135-152.

Rajander J., Harju L., Lill J. O., Saarela K. E., Lindroos A., et Heselius S. J. (1999) Monitoring of chromium, copper and arsenic in contaminated soils using thick-target PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **150**, 510-515.

Reeder R. J., Lamble G. M., et Northrup P. A. (1999) XAFS study of the coordination and local relaxation around Co^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, and Ba^{2+} trace elements in calcite. *American Mineralogist* **84**, 1049-1060.

Rehr J. J., Albers R. C., et Zabinski S. I. (1992) High-order multiple-scaterring calculations of X-ray absorption fine structure. *Physical Review Letters* **69**, 3397-3400.

Remazeilles C. et Quillet V. (2000) PIXE elemental mapping on original manuscripts with an external microbeam. Application to manuscripts damaged by iron gall ink corrosion. *Proceedings of the 7th international conference on nuclear microprobe technology and applications, 11-15 Septembre, Bordeaux, France,* 51.

Ressler T., Wong J., Roos J., et Smith I. L. (2000) Quantitative speciation of Mn-bearing particulates emitted from autos burning (methylcyclopentadienyl) manganese tricarbonyl-added gasolines using XANES spectroscopy. *Environmental Science and Technology* **34**, 950-958.

Righi D. et Meunier A. (1995) Origin of clays by rock weathering and soil formation. In *Origin and mineralogy of clays* (ed. B. Velde), Springer. 43-161.

Robert M. (1996) *Le sol : interface dans l'environnement, ressources pour le développement*, 3eme édition, Masson.

Ruby M. V., Davis A., et Nicholson A. (1994) *In situ* formation of lead phosphates in soils as a method to immobilize lead. *Environmental Science and Technology* **28**, 646-654.

Rudd T., Campbell J. A., et Lester J. N. (1988) The use of model compounds to elucidate metal forms in sewage sludge. *Environmental Pollution* **50**, 225-242.

Rybicka E. H., Wilson M. J., et McHardy W. J. (1994) Chemical and mineralogical forms and mobilization of copper and lead in soils from a Cu-smelting area in Poland. *Journal of Environmental Science and Health* **29**, 531-546.

Salomon W. et Förstner U. (1984) *Metals in the hydrocycle*, Spinger-Verlag.

Salomons W. et Förstner U. (1988) *Chemistry & biology of solid waste : dredged material and mine tailings*, Springer Verlag.

Salt D. E., Prince R. C., Baker A. J. M., Raskin I., et Pickering I. J. (1999) Zinc ligands in the metal hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* as determined using X-ray absorption spectroscopy. *Environmental Science and Technology* **33**, 713-717.

Sarret G., Manceau A., Cuny D., VanHaluwyn C., Déruelle S., Hazemann J. L., Soldo Y., Eybert-Bérard L., et Menthonnex J. J. (1998a) Mechanisms of lichen resistance to metallic pollution. *Environmental Science and Technology* **32**, 3325-3330.

Sarret G., Manceau A., Spadini L., Roux J. C., Hazemann J. L., Soldo Y., Eybert-Bérard L., et Menthonnex J. J. (1998b) Structural determination of Zn and Pb binding sites in *Penicillium chrysogenum* cell walls by EXAFS spectroscopy. *Environmental Science and Technology* **32**, 1648-1655.

Schacklette H. T. et Boerngen J. G. (1984) Element concentrations in soils and other surficial materials of the conterminous United States. *US Geological Survey Prof paper* **1270**.

Scheidegger A. M., Lamble G. M., et Sparks D. L. (1997) Spectroscopic evidence for the formation of mixed-cation hydroxide phases upon metal sorption on clays and aluminium oxides. *Journal of Colloid and Interface Science* **186**, 118-128.

Schindler P. W. et Stumm W. (1987) The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxides minerals. In *Aquatic surface chemistry* (ed. W. Stumm), John Wiley. 83-110.

Schindler P. W. (1990) Co-adsorption of metal ions and organic ligands : formation of ternary surface complexes. In *Mineral-water interface geochemistry, in Reviews in Mineralogy*, Vol. 23 (ed. M.F. Hochella Jr et A.F. White), Mineralogical society of America. 281-305.

Schlegel M. L., Manceau A., et Charlet L. (1997) EXAFS study of Zn and ZnEDTA sorption at the goethite (a-FeOOH)/Water interface. *Journal de Physique IV* **C2**, 823-824.

Schlegel M. L., Manceau A., Chateigner D., et Charlet L. (1999) Sorption of metal ions on clay minerals. I.Polarized EXAFS evidence for the adsorption of Co on the edges of hectorite particles. *Journal of Colloid and Interface Science* **215**, 140-158.

Schlegel M. L., Manceau A., Charlet L., et Hazemann J. L. (2001) Adsorption mechanism of Zn on hectorite as a function of time pH, and ionic strength. *American Journal of Science*, in press.

Schulze D. G. (1988) Separation and concentration of iron-containing phases. In *Iron in soils and Clay minerals* (ed. J.M. Stucki), D Reidel Compagny. 63-81.

Schwertmann U. et Taylor R. M. (1989) Iron oxides. In *Minerals in soil environments* (ed. Dixon et Weed), Soil Science Society of America.

Séry A., Manceau A., et Neville-Greaves G. (1996) Chemical state of Cd in apatite phosphate ores as determined by EXAFS spectroscopy. *American Mineralogist* **81**, 864-873.

Shuman L. M. (1982) Separating soil iron- and manganese-oxide fractions for microelement analysis. *Soil Science Society of America Journal* **46**, 1099-1102.

Shuman L. M. (1985) Fractionation method for soil microelements. *Soil Science* **140**, 11-22.

Sigg L., Behra P., et Stumm W. (2000) *Chimie des milieux aquatiques*, 3eme edition, Dunod.

Silvester E., Manceau A., et Drits V. A. (1997) Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite.II. Results from chemical studies and EXAFS spectroscopy. *American Mineralogist* **82**, 962-978.

Simpson S. L., Apte S. C., et Batley G. E. (1998) Effect of short-term resuspension events on trace metal speciation in polluted anoxic sediments. *Environmental Science and Technology* **32**, 620-625.

Singh S. P., Tack F. M., et Verloo M. G. (1998) Heavy metal fractionation and extractability in dredged sediment derived surface soils. *Water, Air and Soil Pollution* **102**, 313-328.

Six P., Prez J. P., Darmendrail D., Breda G., et Leroux D. (1990) Aspects réglementaires et problèmes posés par l'élimination des produits de curage des cours d'eau. *Annales Société Géologique du Nord*, 169-174.

Six P. (1993) Banque de données sur les éléments minéraux traces dans les sols du département du Nord. *Rapport de la chambre d'agriculture du Nord, Lille.*

Skinner B. P. B. (1959) Effect of FeS on the unit cell edge of sphalerite. *Economic Geology* **54**, 1040.

Snider K. T. et Mackin J. E. (1989) Transformations of sulfur compounds in marsh-flat sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 2311-2323.

Sobanska S. (1999) Etude de la spéciation du plomb et du zinc dans des poussières industrielles et dans un sol contaminé. Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, France.

Sobanska S., Ricq N., Laboudigue A., Guillermo R., Brémard C., Laureyns J., Merlin J. C., et Wignacourt J. P. (1999) Microchemical investigations of dust emitted by a lead smelter. *Environmental Science and Technology* **33**, 1334-1339.

Song Y., Wilson M. J., Moon H. S., Bacon J. R., et Bain D. C. (1999) Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particle size fractions of some wastes, sediments and soils in Korea. *Applied Geochemistry* **14**, 621-633.

Spadini L., Manceau A., Schindler P. W., et Charlet L. (1994) Structure and stability of Cd^{2+} surface complexes on ferric oxides. *Journal of Colloid and Interface Science* **168**, 73-86.

Sposito G., Lund L. J., et Chang A. C. (1982) Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge I : Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. *Soil Science Society of America Journal* **46**, 260-264.

Sposito G. (1984) *The surface chemistry of soils*, Oxford University Press.

Sposito G. (1989) *The chemistry of soils*, Oxford University Press.

Stipp S. L. et Hochella Jr M. F. (1991) Structure and bonding environments at the calcite surface as observed by XPS and LEED. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 1723-1736.

Stipp S. L., Hochella Jr M. F., Parks G. A., et Leckie J. O. (1992) Cd^{2+} uptake by calcite, solid-state diffusion, and the formation of solid-solution : interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, LEED, and AES). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 1941-1954.

Stumm W., Huang C. P., et Jenkins S. R. (1970) Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems. *Croatica Chemica Acta* **42**, 223-244.

Stumm W. et Morgan J. J. (1996) *Aquatic chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters*,(ed.J.L. Schnoor et A. Zehnder) 3^{eme} edition, Wiley interscience.

Sutton S. R., Bajt S., Delaney J., Schulze D., et Tokunaga T. (1995) Synchrotron x-ray fluorescence microprobe : quantification and mapping of mixed valence state samples using micro-XANES. *Review of scientific instruments* **66**, 1464-1467.

Swanson R., Ilsley W. H., et Stanislowski A. G. (1983) Crystal structure of zinc citrate. *Journal of Inorganic Chemistry* **18**, 187-194.

Tack F. M., Callewaert O. W. J. J., et Verloo M. G. (1996) Metal solubility as a function of pH in a contaminated, dredged sediment affected by oxidation. *Environmental Pollution* **91**, 199-208.

Tack F. M. G., Singh S. P., et Verloo M. G. (1999) Leaching behaviour of Cd, Cu, Pb and Zn in surface soils derived from dredged sediments. *Environmental Pollution* **106**, 107-114.

Takeno S., Zôka H., et Niihara T. (1970) Metastable cubic iron sulfide with special reference to mackinawite. *American Mineralogist* **55**, 1639-1649.

Teo B. K. (1986) *EXAFS : Basic principles and data analysis*, Springer-Verlag.

Tessier A., Campbell P. G. C., et Bisson M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* **51**, 844-851.

Thiry M. et van Oort F. (1999a) Les phases minérales majeures et mineures d'une friche industrielle de métallurgie des métaux non-ferreux : état d'altération, évolution géochimique et devenir des métaux polluants du site de Mortagne-du-Nord. In *Spéciation des métaux dans le sol*, Les cahiers du club Crin, Publications Ecrin. 108-135.

Thiry M. et van Oort F. (1999b) De l'échantillonnage à la spéciation: pertinence des analyses minéralogiques par diffraction des rayons X dans les sites et sols pollués par des métaux. In *Spéciation des métaux dans les sols*, Les cahiers du clun Crin, Publications Ecrin. 96-107.

Tiffreau C. et Trocellier P. (1998) Modelling the sorption of mercury (II) on (hydr)oxides : application of ion beam analysis to sorption processes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **136-138**, 308-312.

Tiffreau C., Isaure M. P., Laboudigue A., Lors C., et Marseille F. (1999a) *Problématique des sédiments toxiques : impact sur un sol non pollué du dépôt de sédiments contaminés*, Rapport CNRSSP n°35.

Tiffreau C., Marseille F., Isaure M. P., Lors C., Laboudigue A., Branchu P., et Lecomte P. (1999b) Impact of contaminated dredged sediment deposits on clean soils: an interdisciplinary study of the mobility and bioavailability of the metallic pollution. *4^{th} Conference on Characterisation And Treatment of Sediments (CATS), 15-17 Septembre, Antwerpen, Belgium*, 243-252.

Trocellier P., Badillo V., Barre N., Bois L., Cachoir C., Gallien J. P., Guilbert S., Mercier F., et Tiffreau C. (1999) Nuclear microprobe applications to radioactive waste management basic research. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **158**, 511-516.

Troger L., Arvanitis D., Baberschke K., Michaelis H., Grimm U., et Zschech E. (1992) Full correction of the self-absorption in soft-fluorescence extended x-ray-absorption fine structure. *Physical review B* **46**, 3283-3289.

Vaughan D. J. et Craig J. R. (1978) *Mineral chemistry of metal sulfides*,(ed.C.E.S. Series) Cambridge University Press.

Wadsley A. D. (1955) The crystal structure of of chalcophanite $ZnMn_3O_7.3H_2O$. *Acta crystallographica* **6**, 433-438.

Wagman D. D., Evans W. H., Parker V. B., Shumm R. H., Halow I., Bailey S. M., Churney K. L., et Nuttall R. L. (1982) The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. *Journal of physical and chemical reference data, suppl. 2* **11**.

Wallmann K., Kersten M., Gruber J., et Forstner U. (1993) Artifacts in the determination of trace metal binding forms in anoxic sediments by sequential extraction. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **51**, 187-200.

Wallmann K., Petersen W., Reiners C., et Gramm H. (1995) Trace element diagenesis in pollutes sediments of the river Elbe estuary, *in* "Sediments and toxic substances", Springer Verlag.

Wasserman S. R. (1997) The analysis of mixtures : application of principal component analysis to XAS spectra. *Journal de Physique IV* **7**, 203-205.

Wasserman S. R., Allen P. G., Shuh D. K., Bucher J. J., et Edelstein N. M. (1999) EXAFS and principal component analysis : a new shell game. *Journal of Synchrotron Radiation* **6**, 284-286.

Watt F. et Grime G. W. (1987) *Principles and applications of high energy microbeams*, Adam Higler.

Webb S. M., Leppard G. G., et Gaillard J. F. (2000) Zinc speciation in a contaminated aquatic environment : characterization of environmental particles by analytical electron microscopy. *Environmental Science and Technology* **34**, 1926-1933.

Welter E., Calmano W., Mangold S., et Tröger L. (1999) Chemical speciation of heavy metals in soils by use of XAFS spectroscopy and electron microscopical techniques. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **364**, 238-244.

Wilkin R. T. et Barnes H. L. (1997) Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 323-339.

Williams D. E., Vlamis J., Pukite A. H., et Corey J. E. (1984) Metal movement in sludge-treated soils after six years of sludge addition. 1 : cadmium, copper, lead, and zinc. *Soil Science* **137**, 351-359.

Wilson M. J. (1999) The origin and formation of clay minerals in soils : past, present and future perspectives. *Clay Minerals* **34**, 7-25.

Wolf P. U., Schindler P. W., Berthou H., et Jorgensen C. K. (1977) X-ray induced photoelectron spectrometric evidence for heavy metals adsorption by molybdenum disulfide from aqueous solution. *Chimia* **31**, 223-225.

Xenophontos L., Stevens G., et Przybylowicz W. J. (1999) Micro-PIXE elemental imaging of pyrites from the Bulawayan-Bubi Greenstone Belt, Zimbabwe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **150**, 496-501.

Xia K., Bleam W., et Helmke P. A. (1997) Studies of the nature of binding sites of first row transition elements bound to aquatic and soil humic substances using X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 2223-2235.

Xu Y., Schwartz F. W., et Traina S. J. (1994) Sorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} on hydroxyapatite surfaces. *Environmental Science and Technology* **28**, 1472-1480.

Yarlagadda P. S., Matsumoto M. R., VanBenschoten J. E., et Kathuria A. (1995) Characteristics of heavy metals in contaminated soils. *Journal of Environmental Engineering* **121**, 276-286.

Yeh C., Lu Z. W., Froyen S., et Zunger A. (1992) Zinc blende-wurtzite polytypism in semiconductors. *Physical review B- Condensed Matter* **46**, 10086-10097.

Yun W., Pratt S. T., Miller R. M., Cai Z., Hunter D. B., Jarstfer A. G., Kemner K. M., Lai B., Lee H. R., Legnini D. G., Rodrigues W., et Smith C. I. (1998) X-ray imaging and microspectroscopy of plants and fungi. *Journal of Synchrotron Radiation* **5**, 1390-1395.

Zachara J. M., Cowan C. E., et Resch C. T. (1991) Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 1549-1562.

Zaggia L. et Zonta R. (1997) Metal-sulphide formation in the contaminated anoxic sludge of the Venice canals. *Applied Geochemistry* **12**, 527-536.

Zhang P. et Ryan J. A. (1998) Formation of pyromorphite in anglesite-hydroxyhapatite suspensions under varying pH conditions. *Environmental Science and Technology* **32**, 3318-3324.

ANNEXES

Les spectroscopies EXAFS, P-EXAFS et µ-EXAFS et la micro-fluorescence X sur rayonnement synchrotron (µ-SXRF)

Annexe 1

1- Le rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron est une radiation électromagnétique émise par des électrons relativistes accélérés dans un champ magnétique à des vitesses proches de celle de la lumière. La radiation est très intense et présente un spectre continu 'blanc' allant de l'infrarouge lointain aux rayons γ. Ce type de rayonnement tient une place prépondérante dans de nombreux domaines scientifiques, grâce d'une part à sa très large distribution spectrale (depuis le proche infrarouge jusqu'aux rayons X durs, à savoir de quelques eV à 10^5 eV) et d'autre part à l'intensité du flux de photons délivré, notamment avec les synchrotron de troisième génération (ESRF, ALS). Pour exemple, les synchrotrons de 1^{ere} génération permettent l'obtention d'un flux de l'ordre de 10^{12} - 10^{13} photon/s/mm^2/mrad^2, ceux de 2^{eme} génération de l'ordre de 10^{14}-10^{15} photon/s/µm^2/mrad^2 et ceux de 3^{eme} génération de 10^{19}-10^{21} photon/s/µm^2/mrad^2, comparé à un flux de l'ordre de 10^8 photon/s/µm^2/mrad^2 pour les tubes à rayons X classiques. Les électrons produits et accélérés sont introduits dans l'anneau de stockage maintenu sous vide. Le rayonnement est émis au niveau des aimants de courbures ou des éléments d'insertion (onduleurs ou wigglers). Les onduleurs (composés d'une centaine d'aimants alignés de part et d'autre du faisceau) délivrent un faisceau d'une très grande brillance mais dans un domaine d'énergie restreint, et les wigglers (comprenant moins de pôles magnétiques que les onduleurs) sont utilisés pour produire un flux élevé sur une large gamme spectrale. Chaque source de lumière est caractérisée par son énergie critique d'émission et son flux de photons en fonction de l'énergie. Ces paramètres dépendent de l'énergie des électrons dans l'anneau (6 GeV à l'ESRF, correspondant eau domaine d'étude des rayons X durs, 1.9 GeV à l'ALS et 1.85 à DCI du LURE, correspondant à des domaines d'énergie des ultra-violets et rayons X mous). Par exemple, à l'ESRF, pour une énergie de 6 GeV et une intensité de 100mA, un onduleur permet d'obtenir un flux de photons de l'ordre de 10^{18} ph/s/0.1%. Le flux tombe entre 10^{12} et 10^{14} pour un simple aimant de courbure.
Nos expériences sur rayonnement synchrotron ont été effectuées à l'ESRF et à l'ALS.

2- La spectroscopie EXAFS

Cette partie consacrée à la spectroscopie EXAFS a pour objectif de donner les éléments nécessaire pour comprendre le principe et la mise en œuvre de cette méthode. Pour de plus amples informations, on pourra se reporter aux ouvrages spécialisés (Teo, 1986; Koningsberger et Prins, 1988).

2-1 Principe

La spectroscopie d'absorption des rayons X est basée sur l'interaction des rayons X avec la matière. La méthode consiste à mesurer l'absorbance µx de l'échantillon étudié en fonction de l'énergie du rayonnement incident. En mode transmission, µx est défini par la loi de Beer-Lambert : $I = I_0 \exp(-\mu x)$.

I0 et I représentent respectivement l'intensité du faisceau incident et l'intensité du faisceau transmis, x, l'épaisseur de l'échantillon, μ le coefficient d'absorption linéaire.

Plusieurs régions sont à considérer dans un spectre d'absorbance (Figure A1-1) :

- la première région se caractérise par une décroissance monotone de l'absorbance en fonction de l'énergie croissante des rayons X. L'énergie incidente est alors inférieure à l'énergie de liaison des électrons de cœur de l'atome cible et les rayons X ne sont donc pas absorbés par l'atome cible.
- la deuxième région se caractérise par une augmentation brutale de l'absorbance, à une valeur d'énergie donnée appelée seuil d'absorption. La valeur E_0 de l'énergie du seuil d'absorption dépend de la nature de l'atome étudié. A cette valeur, l'énergie incidente est égale à l'énergie de liaison des électrons de cœur de l'atome étudié. Avant que l'énergie incidente n'atteigne E_0, l'électron passe de son état fondamental à un état excité situé au dessous du seuil de l'énergie de Fermi. L'analyse de cette zone du spectre fournit des informations sur la structure électronique de l'atome étudié. Lorsque l'énergie incidente atteint E_0, l'électron de cœur est éjecté vers le continuum. A des valeurs d'énergies de E_0 + 50 eV, l'énergie cinétique du photo-électron éjecté est faible et son libre parcours moyen est grand (plusieurs dizaines d'angstroms). L'onde associé sonde alors un large domaine spatial, et il peut se produire des phénomènes de diffusion multiple avec les atomes voisins. Cette région autour de l'énergie de seuil est appelé XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)
- la troisième région spectrale se caractérise par des oscillations de l'absorbance. Cette région s'étend de E_0 + 50 eV à E_0 + 1000 eV. A ces énergies, l'énergie cinétique du photo-électron éjecté est suffisante pour qu'il soit considéré comme libre et son libre parcours moyen est de ce fait limité. L'onde sonde un faible domaine spatial autour de l'atome absorbeur (~ 3-4 Å). Dans le cas d'un gaz mono-atomique, l'atome est isolé et, après seuil, l'absorbance décroit de façon monotone. En revanche, dans le cas d'un composé, la sphère de coordination de l'atome cible contient d'autres atomes : l'onde associé au photo-électron éjecté est rétrodiffusée par ces atomes voisins et interfère avec l'onde émergente, donnant lieu à des oscillations de l'absorbance dites oscillations EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). L'étude de ces oscillations fournit des informations structurales sur l'environnement local de l'élément étudié *i.e.* la distance, la nature, le nombre des atomes entourant l'atome absorbeur. Il est donc possible d'étudier des composés amorphes ou mal cristallisés. En outre, la technique est spécifique à un élément cible donné, ce qui en fait une sonde structurale locale et chimiquement sélective.

  C'est cette région EXAFS que nous avons utilisée pour accéder à la spéciation du zinc dans les divers échantillons étudiés.

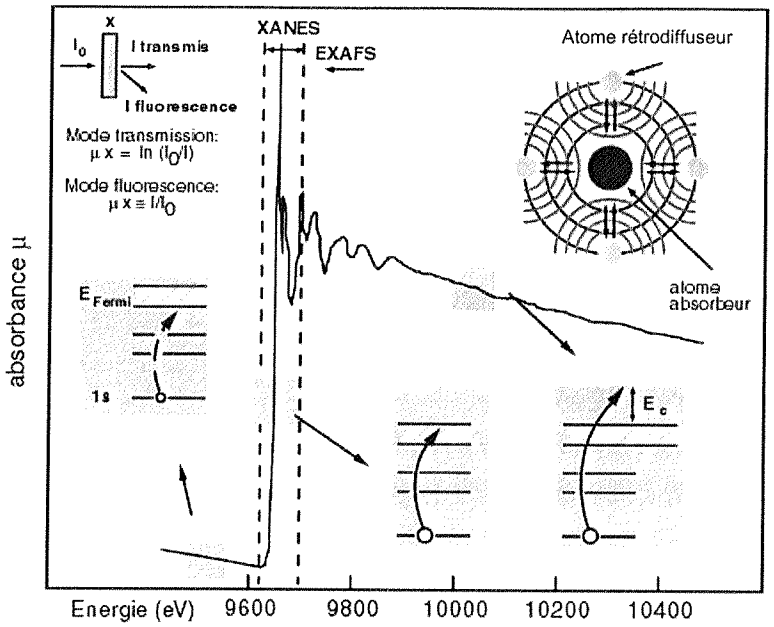


Figure A1-1 : Principe physique de la spectroscopie d'absorption des rayons X, exemple d'un spectre au seuil K du zinc.

2-2 Formulation du signal EXAFS

Le signal EXAFS représente la somme de toutes les contributions des atomes voisins de l'atome cible. On peut le définir comme une somme de sinusoïdes amorties, chacune d'elles étant associée à une couche atomique entourant l'atome absorbeur. L'équation EXAFS peut d'écrire :

$$\chi(k) = -S_0^2 \sum_i \frac{N_i}{kR_i^2} |\phi_i(\pi,k)| e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{\frac{-2R_i}{\lambda(k)}} \sin\left[2kR_i + \varphi_i(k) + 2\delta_c(k)\right]$$

avec k : vecteur d'onde et $k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(h\nu - E_0)}$ où m_e est la masse de l'électron, hν l'énergie du photon incident et E_0 l'énergie d'ionisation de l'élément absorbant (= h/2π avec h, constante de Planck)

S_0^2 : facteur d'échelle, terme de réduction d'amplitude dû aux effets multi-électroniques,

N_i : nombre de voisins de type i situés à la distance Ri de l'atome absorbeur

R_i : longueur effective du chemin i

$|\phi_i(\pi,k)|$: amplitude de rétrodiffusion de l'atome de type i

σ_i : facteur de Debye-Waller dans l'approximation d'une distribution gaussienne. Il comprend un terme de désordre statique (distribution des distances) et dynamique (agitation thermique)

λ : libre parcours moyen de l'électron. Il comprend les processus de diffusion inélastique du photo-électron par les électrons de valence

$\delta_c(k)$:fonction de déphasage de l'atome central

$\varphi_i(k)$: fonction de déphasage de l'atome rétrodiffuseur

Le terme sinus correspond à la composante oscillante. Il comprend un terme lié à la distance interatomique (R_i) et deux termes électroniques liés à la nature des atomes (φ_i et δ_c). La fréquence des oscillations dépend donc de la distance interatomique et de la nature des atomes. Le terme d'amplitude dépend du nombre de voisins (Ni) et du numéro atomique des atomes rétrodiffuseurs dans la couche i (ϕ_i).

L'équation EXAFS est basée sur plusieurs approximations :

- la transition est de nature dipolaire
- l'électron éjecté est d'un niveau s
- les fonctions d'onde de l'électron (dans l'état initial et dans l'état final) sont mono-électroniques ie seul le photo-électron éjecté du niveau 1s participe au processus d'absorption (pas d'interaction entre les électrons)
- le potentiel des atomes est de symétrie sphérique
- l'onde sortante est sphérique
- la distribution des distances est harmonique et suit une distribution gaussienne
- l'interaction entre le photo-électron éjecté et l'atome voisin est une diffusion simple ie le trajet du photo-électron est un aller-retour entre l'absorbeur et le rétrodiffuseur. Cette approximation est valable pour des valeurs de k supérieures à 3-4 Å (libre parcours moyen limité) et pour le premières couches atomiques. Dans les autres cas, la diffusion multiple doit généralement être prise en compte.

2-3 Extraction de spectre EXAFS et analyse des données

2-3-1 Extraction du spectre EXAFS

Le traitement des données EXAFS (Figure A1-2) consiste à extraire au mieux les oscillations du spectre d'absorption qui traduisent les variations du coefficient d'absorption de l'atome cible dans l'échantillon étudié. L'absorbance mesurée lors de l'expérience contient une composante liée à l'absorption de la matrice (μ_0) et une autre liée à l'atome absorbeur (μ_1) dont il faut s'affranchir pour obtenir le signal EXAFS. On obtient la relation :

$$\chi = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_1 - \mu_0}$$

μ_0 après seuil est déterminée en extrapolant l'absorption mesurée avant seuil par une fonction polynomiale. $\mu 1$ est déterminée à l'aide d'une fonction spline. Afin de comparer les spectres entre eux, E_0 doit être déterminé de façon identique pour chaque spectre et est déterminé à la mi-hauteur du saut d'absorption.

Le spectre est représenté dans l'espace des k en convertissant χ (E) en χ (k) par la relation

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(h\nu - E_0)}$$

Le terme exp $(-2\sigma^2_i k^2)$ dans l'équation EXAFS entraîne un amortissement du spectre vers les grandes valeurs de k et l'on atténue cet effet en pondérant le spectre χ (k) par k^n. Pour donner un poids important à cette zone, on choisit n = 3. La transformée de Fourier de la fonction $k^3\chi$ (k) permet de passer de l'espace réciproque en $Å^{-1}$ à l'espace réel en Å. Cependant, le domaine $k^3\chi$ (k) est borné alors que le domaine d'intégration s'étend de 0 à $+\infty$: les effets des bornes entraînent l'apparition de lobes sur le modules de la transformée de Fourier qui n'ont pas de signification structurale. Pour atténuer ces lobes sans affecter l'amplitude des pics, on pondère $k^3\chi$ (k) par une fenêtre d'apodisation de type Kaiser dont les paramètres (bornes, τ) sont judicieusement choisis. On obtient alors une fonction de distribution radiale (FDR), module des parties réelle et imaginaire de la TF, sur laquelle les contributions des différentes couches atomiques autour de l'atome absorbeur apparaissent sous forme de pics à différentes distances. Cette FDR permet donc de visualiser la distribution des couches atomiques autour de l'atome cible mais les distances visualisées sont légèrement décalées par rapport aux distances réelles du fait des termes de déphasages φ_i et δ_c présents dans la fonction sinus de l'équation EXAFS et non corrigés lors de la TF. Ce décalage est fonction de la distance et de la nature de chaque voisin mais on peut estimer que les distances apparentes sont plus courtes que les distances réelles d'environ 0.3-0.4 Å.

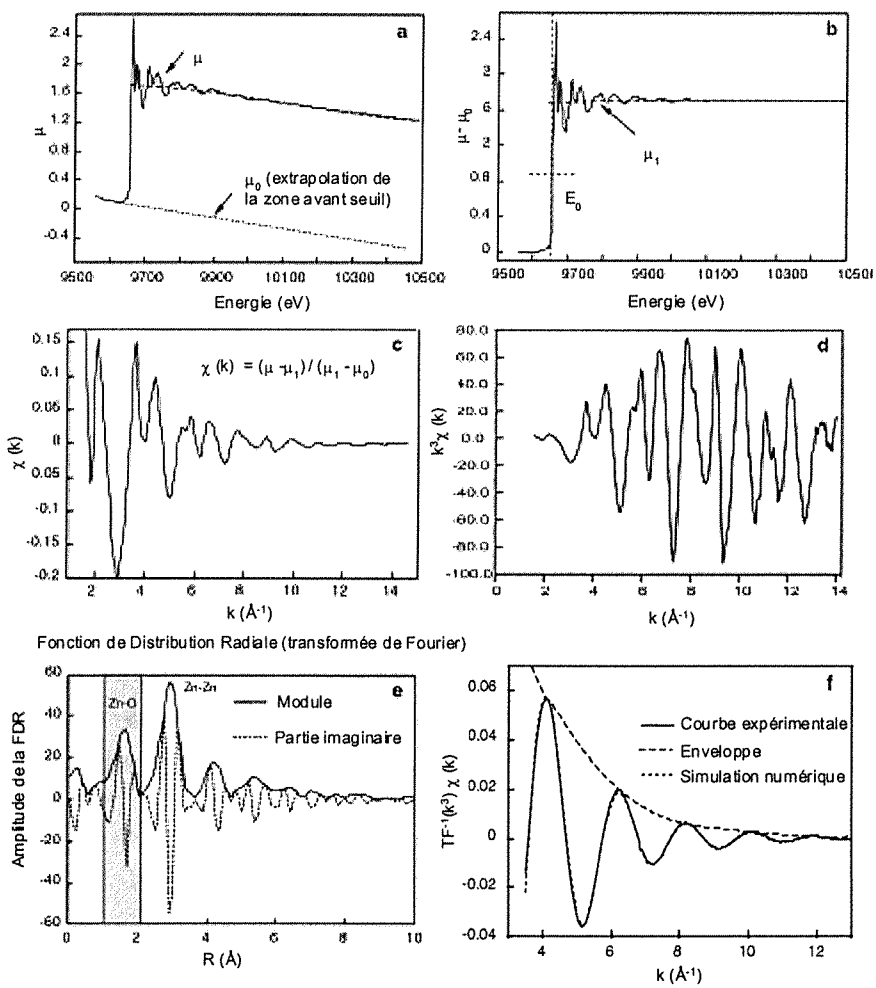


Figure A1-2 : Etapes de l'extraction et de l'analyse des données.

2-3-2 Analyse des données par simulation numérique

L'objectif de la simulation est de déterminer les distances interatomiques réelles R, la nature et le nombre de voisins N ainsi que le facteur de Debye-Waller σ de chaque couche atomique. Pour ce, on simule numériquement la fonction $\chi(k)$ expérimentale par son expression théorique. Cette opération nécessite de connaître certains termes : le libre parcours moyen $\lambda(k)$ pour chaque couche atomique, les fonctions d'amplitude de rétrodiffusion $|\phi_i(k)|$ et de déphasage $\varphi_i(k)$ de chaque atome i, et la fonction de déphasage de l'atome central $\delta_c(k)$. Ces termes sont soit extraits à partir de spectres de composés de référence, dont la structure doit être la plus proche possible de celle du composé inconnu, soit calculés de façon théorique. La simulation numérique peut être effectuée sur le spectre total $\chi(k)$, mais il est souvent plus pratique de simuler chaque couche atomique séparément car le nombre de paramètres ajustés est alors moins grand. De plus, on s'affranchit des contributions des couches éloignées ($R \geq 4$Å) dont la prise en compte dans la simulation est délicate. Pour cela, on isole la contribution $\chi_i(k)$ de chaque couche atomique par filtrage par transformée de Fourier (Fig2A, e). Le nombre de paramètres ajustés ne doit pas dépasser le nombre de points indépendants P_i donné par la formule de Nynquist $P_i=2\Delta k\Delta R/\pi$, où Δk et ΔR sont les fenêtres dans l'espace réciproque (fenêtre d'intégration) et réel (bornes de la transformée de Fourier inverse) pour la couche atomique considérée.

Pour réaliser ces simulations numériques, on utilise en premier lieu un programme (FEFF7) qui permet de réaliser des calculs *ab initio* en onde courbe et qui utilise le formalisme de la diffusion simple. Le programme est utilisé pour calculer des fonctions d'amplitude, de déphasage et de libre parcours moyen de paires atomiques données qui seront utilisées pour la simulation des contributions de diffusion simple des couches atomiques par le programme FITEX. Les fonctions sont soit expérimentales, *i.e.*, extraites à partir de composés de référence, soit théoriques (fonctions de McKale ou fonctions calculées par FEFF entre autres) mais il est maintenant admis que les fonctions expérimentales sont préférables aux fonctions théoriques. En effet, si les deux structures sont proches, la transférabilité des fonctions d'amplitude, de déphasage et de libre parcours moyen du composé de référence au composé étudié est très bonne. En outre, la procédure d'extraction du spectre EXAFS étant identique pour les deux composés, la précision sur N sera meilleure. Si l'on ne dispose pas de composés de référence approprié, on utilise des fonctions théoriques.

En second lieu, on utilise le programme de simulation numérique FITEX. Ce programme de simulation permet d'affiner les paramètres structuraux d'un spectre $\chi(k)$ par minimisation du carré des écarts. Ce programme utilise l'approximation de diffusion simple et des fonctions d'amplitude et de déphasage calculées par FEFF à partir de composés de référence dont la structure est connue, ou expérimentales.

2-4 Mise en œuvre expérimentale et détection du signal

Une ligne de lumière est classiquement composée d'un monochromateur (double cristal de silicium) qui permet, à partir du faisceau blanc, de sélectionner une longueur d'onde selon la loi de Bragg, d'un ou plusieurs miroirs servant à rejeter les longueurs d'onde harmoniques, de fentes

verticales et horizontales servant à collimater le faisceau, d'un détecteur I0 et d'un détecteur I. L'intensité du faisceau monochromatique I0 est mesurée en amont de l'échantillon par une chambre à ionisation ou une diode. En mode transmission, le détecteur mesurant I, situé en aval de l'échantillon, est également une chambre à ionisation ou une diode. En mode fluorescence, c'est un photo-multiplicateur ou d'un détecteur résolu en énergie, positionné à 45° de l'échantillon, qui mesure l'intensité de fluorescence I_1 (Figure A1-3).

Nos expériences ont été réalisées sur la ligne BM 32 de L'ESRF, située à la sortie d'un aimant de courbure. Sur cette ligne, un miroir situé en amont du monochromateur focalise le faisceau verticalement, et un courbeur sur le second cristal du monochromateur le focalise sagittalement. En mode transmission, le détecteur est une diode, en mode fluorescence, il s'agit d'un détecteur multi-éléments au germanium résolu en énergie (Canberra).

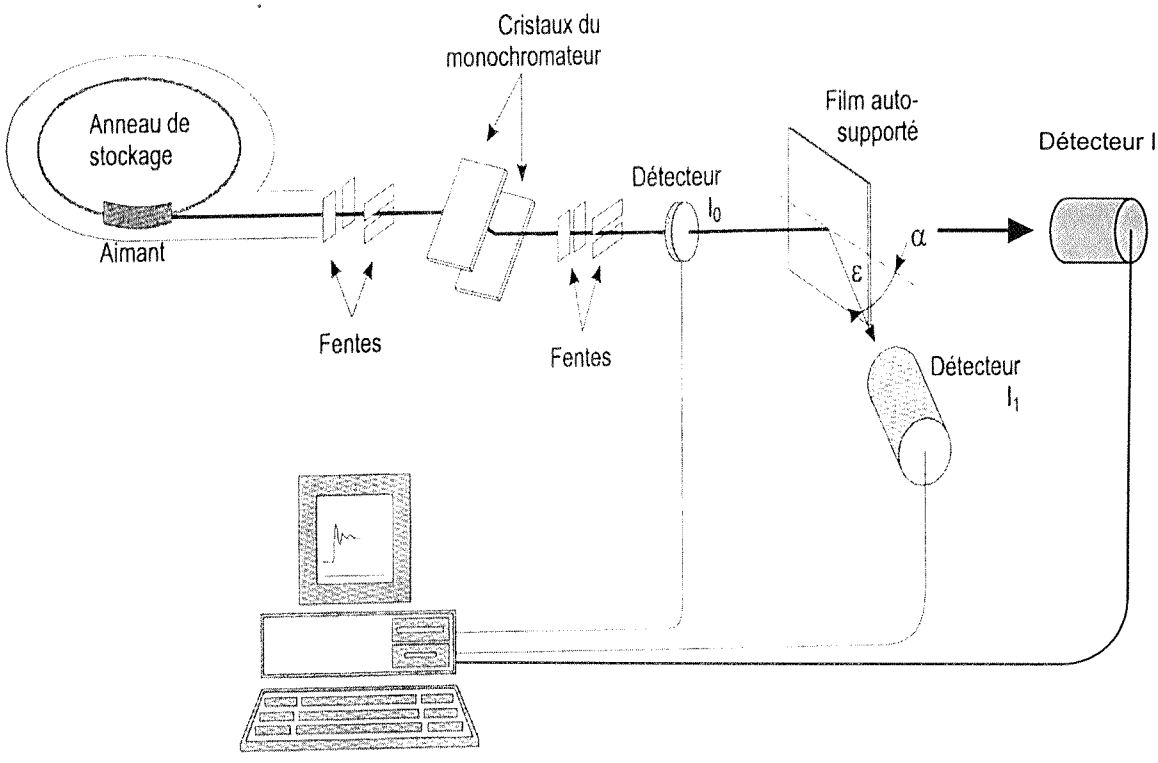


Figure A1-3 : Schéma d'une ligne d'absorption des rayons X.

Les spectres d'absorbance peuvent être enregistrés en mode transmission ou en mode fluorescence. Le mode transmission est une mesure directe du signal d'absorption ($I = I_0 \exp(-\mu x)$) tandis que le mode fluorescence est une mesure indirecte puisque ce sont des mesures de désexcitation radiative (fluorescence) que l'on mesure. Dans ce dernier cas, le signal est directement proportionnel à I/I0 ($\ln(I/I0) = \mu x$). Le mode transmission est utilisé pour les échantillons concentrés en élément absorbant alors que le mode fluorescence est utilisé pour les échantillons dilués ou concentrés dans une matrice peu absorbante. Il est impératif que l'élément étudié ne soit pas trop concentré en mode fluorescence afin d'éviter tout phénomène de réabsorption par l'échantillon.

3- La spectroscopie EXAFS polarisée

3-1 Principe

Le rayonnement synchrotron est polarisé linéairement dans le plan horizontal des électrons de l'anneau. Cette propriété du faisceau permet de réaliser des mesures angulaires sur des composés anisothropes en faisant varier l'angle entre le vecteur électrique du faisceau incident et le plan de la préparation de l'échantillon (Manceau et al., 1998). L'amplitude du spectre dépend de l'angle existant entre le vecteur électrique du rayonnement incident et la direction atome absorbeur - atome rétrodiffuseur de l'échantillon. Le spectre d'un composé anisothrope peut s'écrire :

$$\chi_{ij}(k,\theta) = 3 < \cos^2\theta_{ij} > \chi_{ij}^{iso}(k) = \sum_{j=1}^{Ncrist} (3\cos^2\theta_{ij})\chi_{ij}^{iso}(k)$$

avec ij : paire atomique considérée

θ_{ij} : angle entre le vecteur électrique du rayonnement incident et le vecteur qui connecte l'atome absorbeur i à l'atome rétrodiffuseur j

$\chi_{ij}^{iso}(k)$: contribution isotropique de la $j^{ième}$ couche *i.e.* signal EXAFS de l'échantillon non orienté.

Le signal est sommé sur les N atomes de la $j^{ième}$ couche, car pour une orientation du champ électrique donnée, les atomes n'ont pas le même angle θ.

Il découle de l'équation que les atomes voisins j situés le long de la direction de polarisation (θ = 0) sont préférentiellement sondés alors que les atomes situés à la perpendiculaire de cette direction (θ = 90),sont 'invisibles'. Ainsi, quand le vecteur champ électrique se rapproche de la parallèle à la direction du couple absorbeur-rétrodiffuseur (θ = 0), l'amplitude des oscillations augmente alors qu'elle diminue dans le cas contraire. Les mesures en P-EXAFS fournissent donc une information structurale qui dépend de l'orientation.

Cet effet permet de sonder la structure des composés anisotropes et de détecter des atomes peu rétrodiffuseurs tels que Si ou Al présents dans les minéraux argileux. Dans le cas de préparation de films orientés d'argiles, le plan de préparation est confondu avec le plan (a,b) des feuillets.

La Figure A1-4 montre que cette technique permet de renforcer, dans une argile contenant des métaux (Me) dans sa couche octaédrique, les contributions Me-Me lorsque le vecteur champ électrique est parallèle au plan des feuillets, et Me-(Si,Al) lorsque le vecteur est perpendiculaire au plan des feuillets.

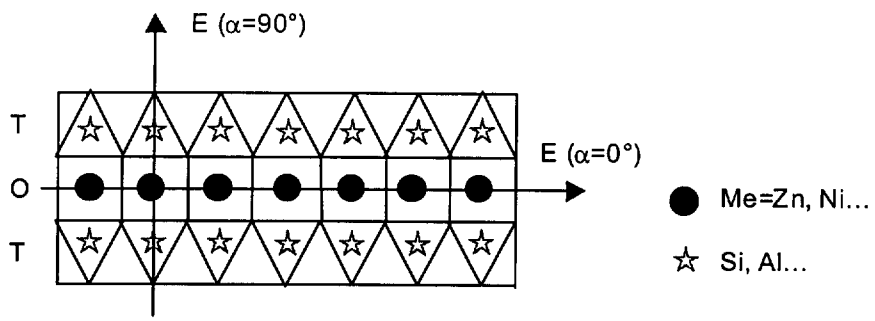


Figure A1-4 : Représentation structurale schématique d'une argile TOT et polarisation.

3-2 Méthodologie

Un spectre EXAFS polarisé orienté parallèlement au champ électrique (α : angle entre la surface du film et le vecteur champ électrique du faisceau X proche de 0°) est obtenu en orientant le film perpendiculairement à la direction du faisceau. Expérimentalement, on ne peut pas mesurer une orientation perpendiculaire au champ électrique et on dispose alors le film sous incidence rasante (α ~80°). On enregistre ainsi les spectres EXAFS à plusieurs angles pour des valeurs de α comprises entre 0et 80°.

L'extraction du signal EXAFS et l'analyse des données se fait de façon identique à l'EXAFS classique.

3-3 Analyse texturale

L'application de l'EXAFS polarisé requiert une orientation la meilleure possible des particules dans le film afin de localiser les atomes diffuseurs en fonction de la direction de polarisation. Les plans cristallographiques ab doivent donc être parallèles à la surface du film. Cette distribution, dans les films auto-supportés, adopte une forme gaussienne. Meilleure sera l'orientation et plus la dépendance angulaire sera marquée et il est donc important de savoir si les particules sont bien orientées ou non dans le film. La détermination de l'orientation des particules se fait par analyse texturale par diffraction des rayons X. La distribution des orientations représente une description statistique de l'orientation des particules dans l'échantillons. Cette orientation est évaluée en déterminant la distribution des pôles {hkl} des plans de diffraction, c'est à dire la distribution de l'orientation des vecteurs perpendiculaires aux plans de diffraction. Trois mouvements de rotation sont mis en œuvre θ_{hkl} (angle de Bragg), γ (angle azimuthal) et ρ (angle de tilt) (Figure A1-5).

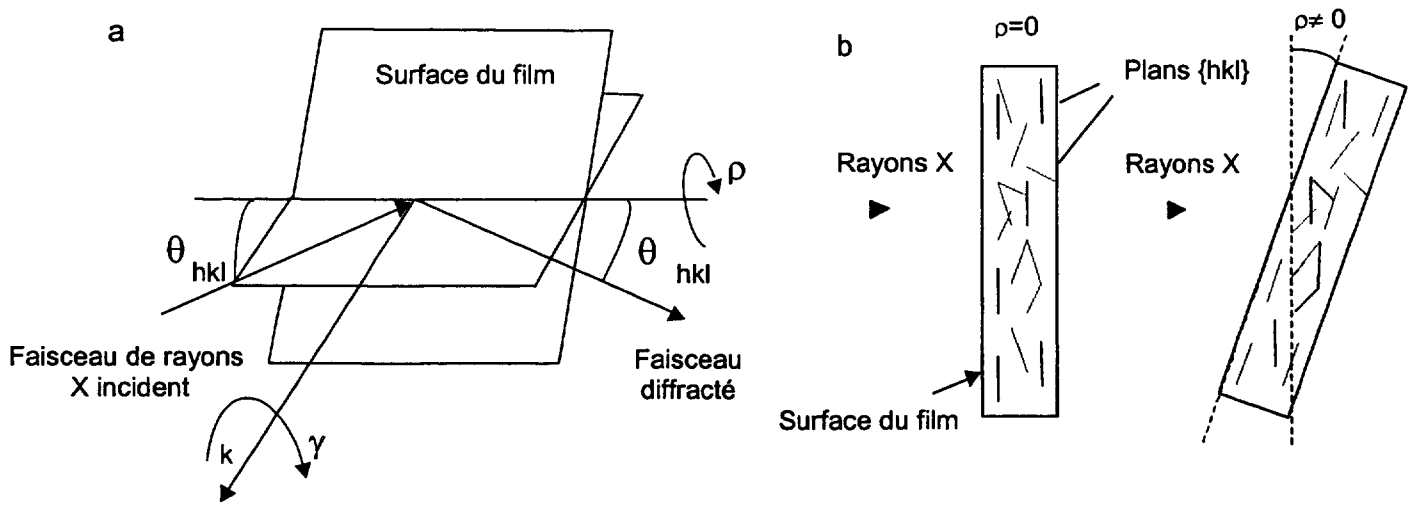


Figure A1-5 : Géométrie de diffraction des rayons X utilisée pour l'analyse structurale. (a) : Une figure de pôle {hkl} est mesurée pour une valeur θhkl fixe pendant que l'échantillon est en rotation autour de γ et ρ. (b) : Vue de côté de (a) montrant comment les plans cristallographiques sont amenés en position de diffraction par une rotation de ρ.

Dans la géométrie présentée sur la figure, seul les plans {hkl} dont les pôles sont alignés avec la direction k sont en position de diffraction. L'intensité de diffraction est proportionnelle au nombre de plans cristallins qui satisfont cette position. La rotation de l'échantillon dans chaque position autour de γ et ρ conserve l'angle θ_{hkl} et permet ainsi à tous les plans cristallins de l'échantillon d'être amenés en position de diffraction. La densité de pôle P_{hkl} (γ, ρ) est ensuite obtenue en normalisant les intensités de diffraction mesurées par la moyenne des intensités obtenue en intégrant les intensités de toutes les positions possible (γ, ρ). En projetant la densité de pôle sur le plan du film, on obtient une figure de pôle qui permet de visualiser la qualité de la texture.

4- La micro-fluorescence X sr rayonnement synchrotron (µ-SXRF) et le micro-EXAFS (µ-EXAFS)

Le dispositif d'expérience µ-SXRF et µ-EXAFS diffère d'une configuration d'EXAFS précédemment décrite par les éléments de focalisation du faisceau X et le système de balayage associé. Nos expériences on été effectuées sur la ligne 10.3.2 de l'ALS, située à la sortie d'un aimant de courbure. Le système de focalisation repose essentiellement sur des miroirs courbes (disposition de Kirkpatrick-Baez) qui permettent de focaliser un faisceau de rayons X (4-12keV) sur quelques microns (McDowell, 1998). Le monochromateur, composé de quatre cristaux, situé après les miroirs, peut être déplacé afin de permettre l'utilisation du faisceau blanc focalisé pour les expériences en microfluorescence X.

La détection se fait en mode fluorescence X avec un détecteur solide SiLi.

Les spectres obtenus par µEXAFS sont traités de façon identique aux spectres obtenus par EXAFS.

Les techniques par microsonde nucléaire

Annexe 2

Cette annexe consacrée aux techniques par microsonde nucléaire ont pour objectif d'apporter quelques informations élémentaires. Pour plus de renseignement, le lecteur est invité à consulter des ouvrages complets sur les faisceaux d'ions et les microsondes nucléaires (Bird et Williams, 1989; Watt et Grime, 1987), le PIXE (Johansson et Campbell, 1988), et le RBS (Chu et al., 1978).

1- PIXE

1-1 Spectre et intensité de l'émission X caractéristique

Pour une cible mince homogène dont l'épaisseur est faible devant le parcours des ions, l'intensité Ix produite par un faisceau d'énergie E_1 et d'intensité I_1 est donnée par l'expression :

$I_x = N_1.n_0.t.\sigma_{E1}.\omega_x.b^{\alpha}_x\varepsilon$

Avec n_0 : nombre d'atomes par cm^3,

t : épaisseur du film (en cm)

N_1 : nombre d'ions frappant la cible par cm^2 et par seconde

σ_{E1} : section efficace d'ionisation à l'énergie E_1 (en cm^2)

ω_x : rendement de fluorescence

b^{α}_x : fraction de l'émission apparaissant dans la raie α

ε : efficacité de détection

Pour une cible épaisse :

$$I_x = N_1 n_0 \omega_x b^{\alpha}_x \varepsilon \int_{E_1}^{0} \frac{\sigma(E)}{S(E)} T(E) dE$$

avec $T(E) = \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\frac{\cos\alpha}{\sin\theta}\int\frac{dE}{S(E)}\right]$ et $S(E) = \frac{1}{\rho}.\frac{dE}{dx}$

où μ représente le coefficient d'absorption des rayons X, ρ la densité du solide, α l'angle d'incidence du faisceau, et θ, l'angle de détection.

Dans les deux cas, le paramètre important est la section efficace d'ionisation en couche profonde. Dans le cas des protons et des hélions, cette grandeur est relativement bien connue. L'éjection des électrons de l'atome cible est gouvernée par l'interaction coulombienne entre le noyau incident et les électrons de la cible. Cette interaction est maximale quand la vitesse de l'ion incident est comparable à la vitesse de l'électron sur son orbite.

1-2 Traitement des données

Différents programmes de dépouillement des spectres X existent mais le plus utilisé est le programme GUPIX (Maxwell et al., 1989) qui nécessite soit le recours à un étalon interne soit l'emploi d'un étalon externe. L'analyse qualitative des éléments de numéro atomique supérieur à 10 ne présente pas de difficulté, en revanche l'analyse quantitative est quelquefois délicate pour les échantillons massifs à cause des risques d'interférences du fond dû à l'échantillon, et de l'absorption

des rayons X dans le matériau, qui est fonction de la composition du matériau. Aussi une meilleure sensibilité est obtenue pour une cible mince.

Sa sensibilité est maximale pour les éléments situés dans les deux domaines de numéro atomique : 20<Z<35 et 75<Z<85, correspondant aux maximums des sections efficaces pour les niveaux respectifs K et L (figure A2-1)

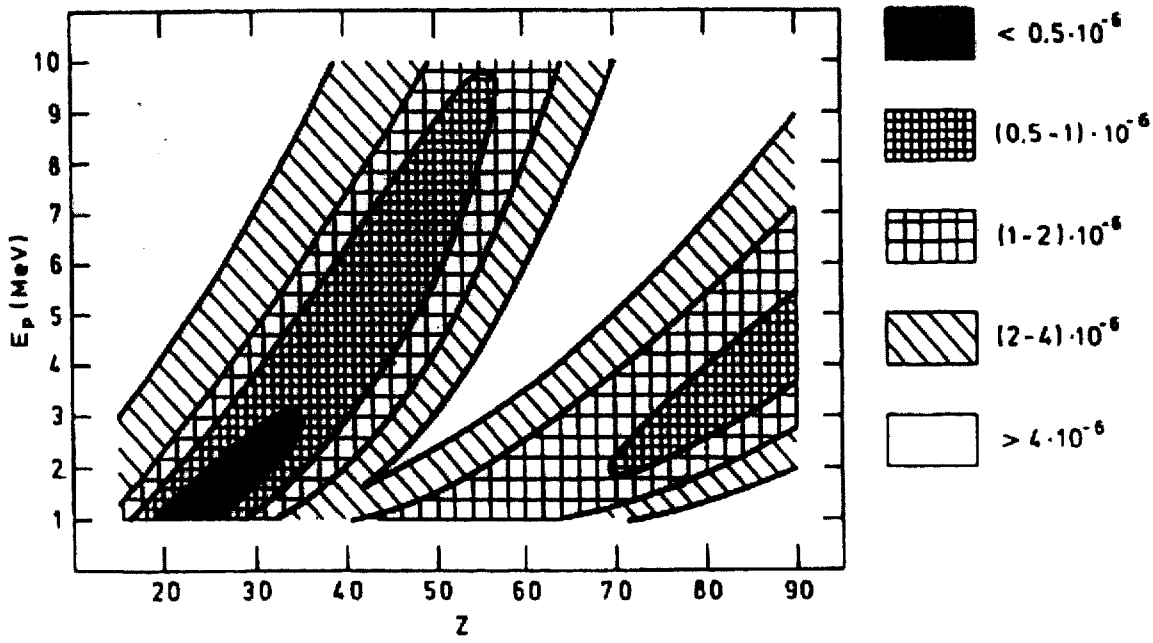


Figure A2-1 : Sensibilité de l'analyse PIXE en fonction du numéro atomique des l'atome cible et de l'énergie des protons. D'après Johansson et Campbell (1988).

2- RBS

2-1 Spectres RBS

La largeur en énergie du spectre de rétrodiffusion, produit par un film mince homogène d'épaisseur t est donnée par :

$$\Delta E = \Delta t\left[K\left(\frac{dE}{dx}\right)_{E_1} + \frac{1}{|\cos\theta|}\left(\frac{dE}{dx}\right)_{KE_1}\right]$$

où $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{E_1}$ représente la perte d'énergie à l'énergie incidente E_1.

Pour un film mince, le spectre RBS sera constitué d'une succession de pics étroits. Dans le cas d'une cible épaisse, le spectre suit une loi fonction de $1/(E_1+E_t)^2$ où E_t représente l'énergie de la particule à la profondeur t. Cela confère au spectre un aspect en forme de plateaux.

2-2 Traitement des données

Pour des éléments A et B distribués de façon homogène dans un film, le rapport des concentrations est donné par :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{H_A \Delta E_A \sigma_B}{H_B \Delta E_B \sigma_A}$$

avec H : hauteur du pic

ΔE : largeur en énergie du pic

σ : section efficace Rutherford

Dans les échantillons épais, l'énergie perdue par l'ion incident en fonction de la profondeur peut être utilisée pour fournir des informations sur les profils de concentration des éléments. Ainsi plusieurs programme dont SIMNRA permettent de calculer un spectre RBS et de l'ajuster à un spectre expérimental. En ajustant successivement la courbe calculée aux points expérimentaux, il est possible de remonter aux teneurs des éléments dans l'échantillon et à leur localisation en profondeur.

3 – Mise en œuvre expérimentale et détection des signaux

Classiquement, une microsonde nucléaire se compose d'une source d'ions (source de type RF portée à haute tension), d'un accélérateur de particule, d'une ligne de faisceau, d'un système de focalisation et de balayage, et d'une chambre d'analyse où sont disposés l'échantillon et les divers détecteurs. La source d'ions est constituée d'un accélérateur électrostatiquede particules (Van de Graff *i.e.* simple étage ou tandem) ou plus rarement d'un cyclotron. Le faisceau est focalisé par des fentes puis par des quadrupôles. La cible est localisée dans une chambre maintenue sous vide (10^{-6} à 10^{-8} Pa) équipée d'une caméra optique. Les détecteurs de rayons X et de particules chargées sont disposés dans la chambre et les signaux peuvent être collectés simultanément. Nos expériences ont été réalisées sur la microsonde du laboratoire Pierre Süe dont la configuration est présentée dans la Figure A2-2.

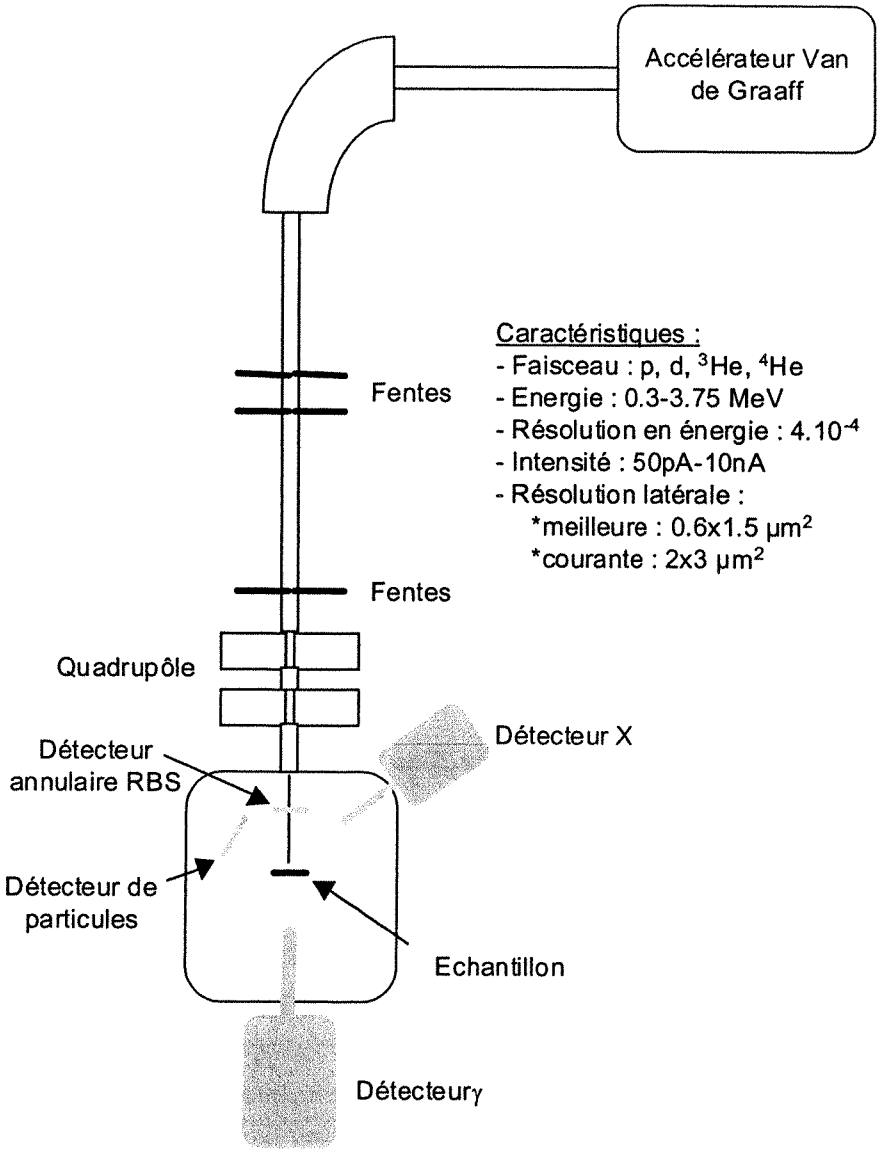


Figure A2-2 : Configuration de la microsonde nucléaire du Laboratoire Pierre Süe

Les détecteurs X utilisés sont des semi-conducteurs constitués de silicium dopé au lithium : diode Si(Li). La résolution de tels détecteurs est d'environ 140 eV. Le détecteur utilisé lors de nos expériences est un détecteur Si(Li) de diamètre d'ouverture 7 mm.

La plupart des détecteurs RBS utilisés sont des détecteurs solides à barrière de surface, constitués de silicium de quelques millimètres d'épaisseur recouvert d'un film d'or. Les détecteurs annulaires permettent la détection le plus proche possible de 180°. Les résolutions des détecteurs sont de l'ordre de 13 à 18 keV pour des ions de 5 MeV. Le détecteur utilisé lors de nos analyses est un détecteur annulaire de surface de 100 mm^2 et d'épaisseur 100 µm.

Caractérisation du sol au moment t_0

Annexe 3

Le profil pédologique observé avant le dépôt ainsi que les distributions granulométriques des différents horizons du sol sont présentés dans les figures A3-1 et A3-2. Rappelons que la parcelle a été creusée pour le dépôt de sédiment : le sol ne commence donc qu'à 40 cm, la partie supérieure étant constituée par le sédiment.

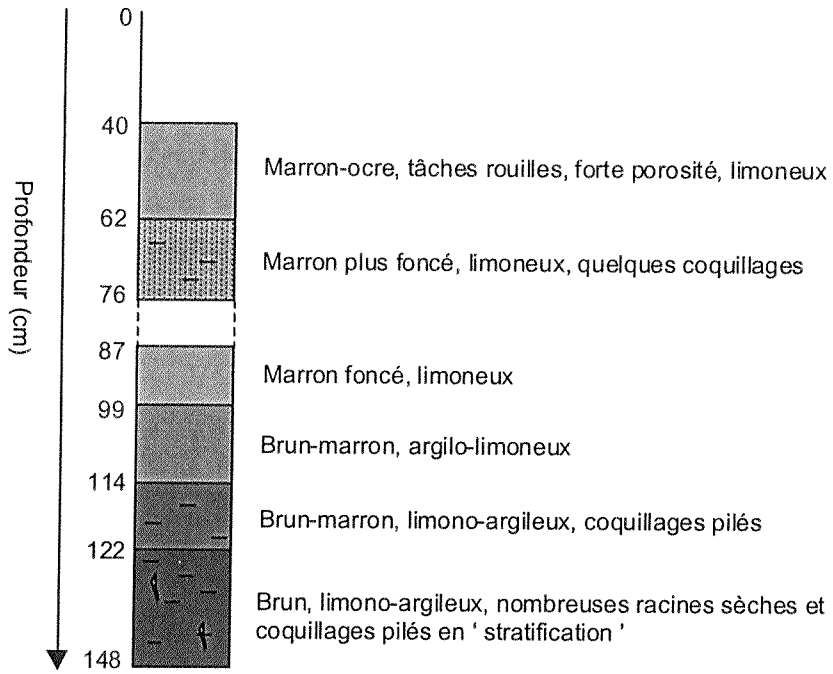


Figure A3-1 : Description du profil pédologique au moment t_0.

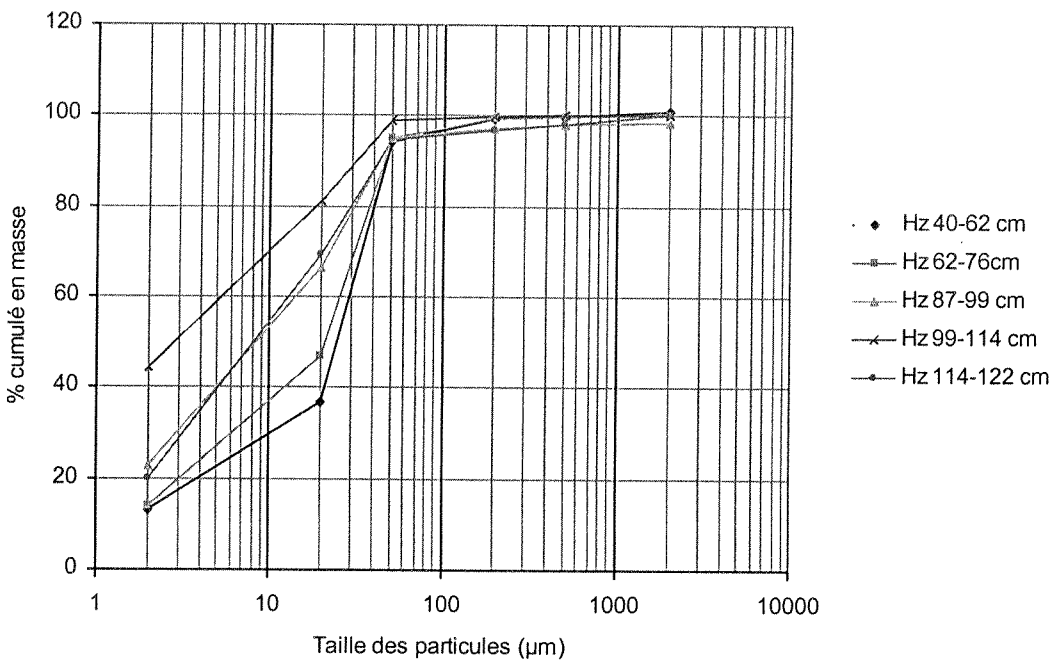


Figure A3-2 : Répartition granulométrique des différents horizons (Hz) su sol.

Les courbes granulométriques des différents horizons du sol présentent globalement la même allure entre elles et traduisent un matériau fin (au moins 80% de la masse de chaque horizon est inférieure à 40 µm). La proportion d'argiles granulométriques avoisine 20% dans les horizons profonds mais est plus faible dans les échantillons de surface (~10%). On remarque un horizon très argileux situé entre 99 et 114 cm de profondeur. Les deux horizons de surface ont une composition moins fine que les horizons sous-jacents, probablement à cause des divers débris notamment végétaux souvent présents en surface. En se reportant au diagramme de texture (Baize, 1988), les deux horizons de surface peuvent être qualifiés de limons moyens, l'horizon entre 99 et 114 cm d'argile limoneuse et l'horizon plus profond de limons argileux.

La composition minéralogique du sol a été déterminée par diffraction des rayons X. Dans l'horizon de surface, les minéraux détectés sont, majoritairement le quartz et la calcite, suivi par de l'albite ($NaAlSi_3O_8$) et des microclines ($KalSi_3O_8$). Dans le bas du profil, la calcite est quasi exclusive, avec des traces d'aragonite ($CaCO_3$). Les préparations orientées des fractions <2µm ont permis de déterminer que les minéraux argileux se trouvent sous forme d'illites, de smectites, de chlorite et de kaolinite.

Bilan de la répartition des éléments dans le sédiment initial

Annexe 4

Répartition des éléments (en % massique) dans les différentes fractions granulométriques du sédiment. :

	500-2000 µm	200-500 µm	50-200 µm	20-50 µm	2-20 µm	< 2µm	Cumul %
Zn	11	9	3	10	55	12	104
S	5	4	5	7	45	8	75
Mg	15	8	4	12	43	8	91
P	4	3	4	10	62	13	96
K	12	12	10	19	38	6	97
Na	10	14	9	28	33	3	97
Pb	12	10	4	13	72	12	124
Cd	16	4	5	7	63	23	118
Mn	16	11	7	12	49	10	104
Fe	8	6	4	13	67	13	110
Al	12	9	5	16	58	11	112
Ca	15	10	6	4	40	3	78

Le cumul des pourcentages massiques de répartition, idéalement égal à 100%, varie autour de cette valeur en fonction des éléments, de 75% pour S à 124% pour Pb. Les écarts peuvent être expliqués par le cumul des erreurs effectuées lors des différentes opérations et la difficulté d'analyser le soufre.

Répartition des éléments (en % massique) dans les différentes classes de grains de la fraction 2000-500 µm du sédiment :

	Scories noires non bulleuses	Scories noires bulleuses	Grains vitreux colorés	Grains rouges	Grains blancs	Fragments organiques	Cumul %
Zn	18	52	16	2.4	1.8	0.2	90.9
S	27	63	25	1.9	2.1	14.3	132.8
Mg	20	19	39	4.6	1.5	0.0	84.4
P	2	12	3	2.9	2.8	87.2	110.4
K	19	43	42	8.6	1.2	0.3	113.9
Na	21	53	35	4.5	1.7	0.0	116.0
Pb	16	55	17	2.4	0.9	0.1	91.7
Cd	26	34	10	0.0	0.5	0.5	70.9
Mn	14	30	53	3.7	5.6	0.3	106.0
Fe	17	36	39	12.3	1.2	0.4	105.1
Al	14	32	43	8.0	1.0	0.0	97.2
Ca	25	6	19	1.4	22.0	0.4	74.2

Le cumul des % de répartition varie de 71% pour Cd à 133% pour S, avec des divergences pouvant être expliquées par le cumul des erreurs effectuées lors des différentes opérations et la difficulté d'analyser le soufre.

Suivi de la parcelle
Echantillons aqueux

Annexe 5

1- Résultats analytiques du suivi des éléments dans l'eau interstitielle

1-1 Bougies du groupe a

Bougies de surface (a)

Date de prélèvement	Zn (µg/l)	Pb (µg/l)	Cd (µg/l)	Cu (µg/l)	Ca (mg/l)	Mn (mg/l)	Fe (mg/l)
31/07/1997	136.44			3.26	163.27	0.00	0.02
04/08/1997	6.97	7.15	0.10	4.32	169.08	0.00	0.03
06/08/1997				1.71	107.96	0.00	0.00
08/08/1997	12.82	2.97	0.08	11.17	163.14	0.01	0.07
13/08/1997	8.36	7.22	0.14	3.44	160.47	0.00	0.01
19/08/1997	13.85		0.04	2.20	146.79	0.00	0.01
27/08/1997	<50	<10	2	<20	158	<0.02	0.02
04/09/1997	<50	<10	1	<20	171	0.03	0.18
10/09/1997	<50	<10	<1	<20	170	<0.02	<0.02
23/09/1997	<50	<10	<1	70	148	0.02	0.21
08/10/1997	<50	<10	<1	<20	189	<0.02	<0.02
23/10/1997	<50	<10	<1	<20	216	<0.02	<0.02
05/11/1997	<50	<10	<1	<20	224	<0.02	0.02
19/11/1997	140	<10	<1	40	214	0.02	0.34
04/12/1997	<10	<10	<1	<10	246	0.04	0.51
07/01/1998	30	<10	<1	<20	193	<0.02	0.24
06/02/1998	<10	<10	<1	<10	248	<0.01	0.08
26/02/1998	160	<10	<1	<10	270	<0.01	0.16
12/03/1998	420	<10	2.4	<10	256	0.04	0.70
24/03/1998	<10	<10	<1	<10	316	<0.01	0.08
21/04/1998	280	<10	<1	<10	390	0.01	0.12
07/05/1998	11	<3	<1	1.1	316	<0,01	0.03
26/05/1998	242	4.3	<1	5.3	510	0.01	0.11
11/06/1998	319	<3	<1	3.3	592	0.02	0.16
03/07/1998	1056	<3	<1	5.4	639	0.11	0.34
24/07/1998	352	<3	<1	5.2	680	0.03	0.06
02/10/1998	88	9	<1	129.1	525	0.01	0.02
09/12/1998	291	6.1	<1	1.8	503	0.52	0.46
18/01/1999	382	<3	<1	7.2	481	0.73	0.41
04/03/1999	198	<3	<1	20.4	498	0.46	0.62
09/04/1999	750	<3	<1	<1	553	0.50	0.25
26/05/1999	1200	<3	<1	<1	468	0.23	0.16
29/06/1999	230	<3	2	77	515	0.11	0.03
27/07/1999	106	<3	<1	19	516	0.18	< 0,02
08/09/1999	956				341	0.10	0.13
08/10/1999	268				362	0.03	0.15
23/12/1999	360				386	0.06	0.09

Bougies de profondeur moyenne (a)

Date de prélèvement	Zn (µg/l)	Pb (µg/l)	Cd (µg/l)	Cu (µg/l)	Ca (mg/l)	Mn (mg/l)	Fe (mg/l)
31/07/1997	14.17		0.02	4.92	162.55	0.00	0.05
04/08/1997	8.11			2.15	209.08	0.00	0.02
06/08/1997	173.28	0.56	0.10	4.92	207.97	0.01	0.13
08/08/1997	19.85	0.12	0.15	10.80	216.02	0.01	0.13
13/08/1997	126.46	9.92	0.24	4.79	233.81	0.01	0.04
19/08/1997	13.25		0.07			0.00	0.01
27/08/1997	<50	<10	<1	<20	210	<0.02	<0.02
04/09/1997	<50	<10	<1	<20	234	0.02	0.13
23/10/1997	<50	<10	<1	<20	200	<0.02	<0.02
07/01/1998	56	<10	4	<20	204	<0.02	0.15
06/02/1998	120	<10	1	<10	177	<0.01	0.38
26/05/1998		<3	1.5	<10			
07/09/1998	759	14.8	1.8	10	573	0.01	0.11
02/10/1998	451	255	<1	14.9	202	0.01	0.07
09/12/1998	271	<3	1.1	352	198	0.05	0.44
18/01/1999	1020		<1	2.8	221	0.05	0.61
09/04/1999	1790				378	0.08	1.50
26/05/1999	3210				405	0.06	0.59
29/06/1999	6030				295	0.06	0.73
27/07/1999	329	<3	<1	33	327	0.01	0.06
23/12/1999	2390				185	0.06	0.14

Bougies profondes (a)

Date de prélèvement	Zn (µg/l)	Pb (µg/l)	Cd (µg/l)	Cu (µg/l)	Ca (mg/l)	Mn (mg/l)	Fe (mg/l)
31/07/1997	27.39	0.14	0.08	4.72	197.46	0.54	0.03
04/08/1997	40.82	2.85	0.23	6.35	218.84	0.88	0.36
06/08/1997	83.62	7.74	0.75	13.26	207.4	0.77	0.18
08/08/1997	18.05	7.37	0.21	11.20	204.41	0.74	0.15
13/08/1997	55.80	6.33		4.50	208.93	0.80	0.54
19/08/1997	16.55	6.07	0.22	5.48	210.17	0.83	0.44
27/08/1997	<50	<10	<1	<20	222	1.16	0.82
04/09/1997	<50	<10	<1	<20	224	1.16	0.58
10/09/1997	<50	<10	<1	<20	210	0.78	0.04
19/09/1997	<50	<10	<1	<20	200	0.38	0.11
23/09/1997	<50	<10	<1	<20	164	<0.02	<0.02
23/10/1997	120	<10	<1	<20	202	<0.02	<0.02
05/11/1997	<50	<10	<1	<20	196	<0.02	0.04
19/11/1997	680	40	3	20	189	0.10	2.40
03/12/1997	60	<10	<1	<10	198	0.03	0.39
07/01/1998	<10	<10	<1	<20	204	<0.02	0.05
06/02/1998	<10	<10	<1	<10	202	<0.01	0.20
26/02/1998	80	<10	<1	<10	187	<0.01	0.17
12/03/1998	360	<10	<1	<10	176	0.02	0.24
24/03/1998	<10	<10	<1	<10	165	<0.01	0.07
21/04/1998	360	<10	<1	<10	200	0.03	0.28
07/05/1998	682	<3		<1	165	0.02	0.03
26/05/1998	320	4.1	<1	6.2	176	0.06	0.22
11/06/1998	506	3.9	<1	4.3	206	0.26	0.26
03/07/1998	605	3.3	<1	5	216	0.50	0.17
24/07/1998	286	8.5	9.3	9.6	213	0.25	0.08
07/09/1998	1749	30.7	2.6	24.6	226	0.13	0.41
02/10/1998	110	14.5	<1	8.5	188	0.08	0.03
09/12/1998	208	<3	<1	7.5	204	0.45	0.30
18/01/1999	218	<3	<1	7.7	199	0.28	0.31
04/03/1999	1250	<3	1.5	<1	194	0.13	0.94
09/04/1999	415	<3	<1	38	202	0.02	0.15
26/05/1999	2140				207	0.08	0.68
29/06/1999	863	<3	<1		222	0.03	0.13
27/07/1999	5420				195	0.13	1.00
08/09/1999	417				224	0.35	0.07
08/10/1999	799				199	0.13	0.23
23/12/1999	345				221	0.68	0.20

1-2 Bougies du groupe b

Bougies de surface (b)

Date de prélèvement	Zn (µg/l)	Pb (µg/l)	Cd (µg/l)	Cu (µg/l)	Ca (mg/l)	Mn (mg/l)	Fe (mg/l)
31/07/1997	17.80	1.48		2.54	170.66	0.09	0.05
04/08/1997	13.73		0.02	1.58	166.9	0.09	0.05
08/08/1997	5.83	2.75		12.40	178.33	0.01	0.02
13/08/1997	46.20	7.54	0.21	2.12	170.13	0.03	0.02
19/08/1997	7.50	8.18	0.02	5.60	177.61	0.10	0.02
27/08/1997	<50	<10	<1	<20	194	0.24	<0.02
04/09/1997	<50	<10	<1	<20	196	0.16	<0.02
10/09/1997	<50	<10	<1	<20	200	0.06	<0.02
23/09/1997	<50	<10	<1	<20	210	0.02	<0.02
08/10/1997	<50	<10	<1	<20	206	<0.02	<0.02
23/10/1997	<50	<10	<1	<20	216	<0.02	<0.02
05/11/1997	<50	<10	<1	<20	226	<0.02	0.06
19/11/1997	180	<10	<1	<20	224	0.02	0.33
03/12/1997	30	<10	<1	<10	242	0.02	0.27
07/01/1998	<10	<10	<1	<20	256	<0.02	0.04
06/02/1998	<10	<10	<1	<10	266	<0.01	0.11
26/02/1998	<10	<10	<1	<10	332	<0.01	<0.01
24/03/1998	<10	<10	<1	<10	356	<0.01	0.04
21/04/1998	220	<10	<1		412	0.04	0.13
07/05/1998	<10	<1	<1	1.2	0.16	<0,01	0.06
26/05/1998	1320	23.3	2.2	19.1	456	0.08	1.13
11/06/1998	209	3	<1	2.6	517	0.12	0.19
03/07/1998	462	3	<1	5.1	553	0.20	0.13
24/07/1998	275	<3	<1	3.7	595	0.29	0.07
07/09/1998	1133	8.9	<1	7.38	450	0.19	0.19
02/10/1998	165	361	<1		325	0.07	0.03
09/12/1998	191	<3	<1	6.1	369	0.13	0.37
18/01/1999	225	<3	<1	3.5	422	0.14	0.26
04/03/1999	610	<3	<1	24.8	472	0.16	0.37
09/04/1999	380	<3	<1	32	509	0.14	0.16
26/05/1999	3850				495	0.19	1.34
29/06/1999	465	<3	3	118	511	0.06	0.52
27/07/1999	180	<3	<1	16	478	0.05	<0,02
08/09/1999	529				316	0.09	0.05
23/12/1999	668				303	0.06	0.09

Bougies de profondeur moyenne (b)

Date de prélèvement	Zn (µg/l)	Pb (µg/l)	Cd (µg/l)	Cu (µg/l)	Ca (mg/l)	Mn (mg/l)	Fe (mg/l)
29/07/1997	21.42			8.50	195.42	0.06	0.01
31/07/1997	7.23	0.44		1.96	211.64	0.02	0.03
04/08/1997	5.93	2.19	0.16	3.27	241.74	0.02	0.02
06/08/1997	20.27			2.55	228.18	0.01	0.02
08/08/1997	7.45	8.53	0.06	8.93	253.37	0.01	0.02
19/08/1997	9.65	8.50	0.14	5.66	234.73	0.00	0.06
27/08/1997	<50	<10	<1	<20	234	0.02	<0.02
04/09/1997	<50	<10	<1	<20	260	0.03	<0.02
10/09/1997	<50	<10	<1	<20	232	<0.02	<0.02
23/09/1997	<50	<10	<1	<20	238	<0.02	<0.02
08/10/1997	<50	<10	1	<20	240	<0.02	<0.02
23/10/1997	<50	<10	<1	<20	242	<0.02	<0.02
05/11/1997	<50	<10	<1	<20	230	<0.02	0.10
19/11/1997	<50	<10	<1	20	220	0.02	0.10
03/12/1997	<10	<10	<1	<10	234	<0.01	<0.02
07/01/1998	<10	<10	<1	<20	220	<0.02	<0.02
06/02/1998	<10	<10	<1	<10	228	<0.01	0.07
12/03/1998	720	11	2.4	<10	168	0.04	1.10
24/03/1998	<10	<10	<1	<10	193	<0.01	0.05
21/04/1998	600	<10	<1	<10	228	0.03	0.14
07/05/1998	187	<1	<1	<1	194	0.04	0.11
26/05/1998	220	12.8	<1	3.6	227	0.11	0.34
11/06/1998	308	6.3	<1	2.8	267	0.14	0.50
03/07/1998	539	3.7	<1	3.4	270	0.13	0.14
24/07/1998	330	<3	<1	2.8	304	0.12	0.13
07/09/1998	968	542	1.5	3449	364	0.14	0.21
02/10/1998	583	1489	1	42.7	385	0.11	0.06
09/12/1998	2560	<3	1.3	11.8	285	0.15	0.63
18/01/1999	205	<3	<1	6	368	0.20	0.32
04/03/1999	1540	<3	<1	24.6	417	0.13	0.65
09/04/1999	3710	25	<1	<1	432	0.10	0.51
26/05/1999	487	<3	<1	<1	435	0.10	0.06
29/06/1999	6460	15	19	<1	472	0.47	6.41
27/07/1999	405	<3	<1	51	384	0.05	0.03
08/10/1999	3890				206	0.09	0.93
23/12/1999	6190				207	0.10	8.57

Bougies profondes (b)

Date de prélèvement	Zn (µg/l)	Pb (µg/l)	Cd (µg/l)	Mn (mg/l)	Fe (mg/l)	Ca (mg/l)	Cu (µg/l)
29/07/1997				0.00	0.00	122.35	1.03
31/07/1997	11.38			0.09	0.02	211.18	2.67
04/08/1997	7.00	2.73		0.23	0.01	220.91	2.32
06/08/1997	13.88		0.05	0.24	0.05	206.67	2.11
08/08/1997	10.51	8.48	0.14	0.05	0.02	209.84	3.78
13/08/1997	12.81	3.01	0.02	0.04	0.01	212.87	2.67
19/08/1997	6.37	7.50	0.11	0.10	0.01	223.48	9.56
27/08/1997	<50	<10	<1	0.32	<0.02	224	<20
04/09/1997	<50	<10	<1	0.03	<0.02	218	<20
10/09/1997	<50	<10	<1	0.23	<0.02	216	<20
23/09/1997	<50	<10	<1	0.25	<0.02	220	<20
08/10/1997	<50	<10	<1	0.14	0.02	222	<20
23/10/1997	<50	<10	<1	0.04	<0.02	210	<20
05/11/1997	<50	<10	<1	0.07	0.05	214	<20
19/11/1997	100	<10	1.2	0.07	0.12	204	<20
03/12/1997	<10	<10	<1	0.11	<0.02	212	<10
07/01/1998	<10	<10	<1	0.15	0.08	202	<20
26/02/1998	<10	<10	<1	0.16	0.28	194	<10
24/03/1998	<10	<10	<1	0.02	0.06	204	<10
21/04/1998	280	<10	<1	0.04	0.27	258	<10
07/05/1998		<3	<1				18.22
26/05/1998	528	11.7	<1	0.07	0.65	253	7
11/06/1998	330	6.1	<1	0.39	0.26	378	3.5
03/07/1998	1550	9	<1	0.69	0.43	437	7.2
24/07/1998	429	<3	<1	0.68	0.07	519	3.1
07/09/1998	1606	5.4	<1	0.76	0.12	487	7.35
02/10/1998	154	140.6	<1	0.53	0.03	349	6.2
09/12/1998	479		<1	0.73	0.37	239	
18/01/1999	220	<3	<1	0.76	0.13	248	3.3
04/03/1999	1000	<3	<1	0.88	0.61	271	23.5
09/04/1999	3140			0.42	1.76	289	
26/05/1999	1930			0.32	7.26	425	
29/06/1999	3900	7	<1	0.17	1.20	354	<1
27/07/1999	2660	<3	1.3	0.11	0.07	268	55
08/09/1999	563			0.49	0.11	251	
08/10/1999	1830			0.13	0.27	195	
23/12/1999	324			0.17	0.11	212	

1-3 Bougies du groupe c

Bougies de surface (c)

Date de prélèvement	Zn (µg/l)	Pb (µg/l)	Cd (µg/l)	Cu (µg/l)	Ca (mg/l)	Mn (µg/l)	Fe (mg/l)
29/07/1997				1.0608	137.60	0.00	0.00
31/07/1997	171.73	16.36	7.63	12.13	240.55	0.06	0.23
04/08/1997	18.29	0.20				0.06	0.07
06/08/1997	20.12		0.11	1.54	236.65	0.01	0.05
08/08/1997	10.99	4.79	0.02	2.99	248.03	0.00	0.01
13/08/1997	10.84	2.39	0.08	3.73	255.43	0.00	0.01
19/08/1997	6.98	7.25	0.15	12.7	267.49	0.00	0.02
27/08/1997	80	<10	6	<20	214	0.04	0.92
04/09/1997	<50	<10	<1	<20	254	0.08	0.07
10/09/1997	<50	<10	<1	<20	248	0.07	<0.02
23/10/1997	<50	<10	5	<20	258	<0.02	0.02
05/11/1997		<10	4				0.04
19/11/1997		<10	1				0.29
07/01/1998	<10	<10	<1	<20	216	<0.02	0.02
26/05/1998		4.7	2	<10			
02/10/1998	352		<1	15.6	323	0.02	0.15
09/12/1998	1170		1.5	19.3	338	0.03	0.53
18/01/1999	855	<3			223	0.05	0.66
04/03/1999	6570		3.6		295	0.10	1.65
09/04/1999	2470				273	0.06	0.91

Bougies de profondeur moyenne (c)

Date de prélèvement	Zn (µg/l)	Pb (µg/l)	Cd (µg/l)	Cu (µg/l)	Ca (mg/l)	Mn (µg/l)	Fe (mg/l)
29/07/1997	0.36					0.00	
31/07/1997	688.09	4.9	<1	9.06	162.32	0.01	0.15
04/08/1997	8.00	3.5	<1	8.67	250.08	0.01	0.03
06/08/1997	113.01	0.8		2.56	239.2	0.05	0.03
08/08/1997	12.50	8.9	<1	9.50	245.01	0.01	0.03
19/08/1997	11.28	8.1	<1	11.57	248.06	0.01	0.04
04/09/1997	<50	<10	<1	<20	258	<0.02	<0.02
10/09/1997	<50	22.0	2	<20	204	<0.02	0.39
19/09/1997	<50	<10	<1	<20	246	<0.02	<0.02
08/10/1997	110	35.0	<1	40	254	<0.02	0.12
23/10/1997	<50	<10	<1	<20	262	<0.02	<0.02
05/11/1997	<50	<10	<1	<20	262	<0.02	0.05
03/12/1997	330	<10	<1	<10	250	0.02	0.17
07/01/1998	190	<10	<1	<20	172	<0.02	0.28
06/02/1998	26	<10	<1	<10	266	0.14	0.53
26/02/1998	90	<10	<1	<10	240	<0.01	0.18
12/03/1998	580	<10	1.5	<10	232	<0.01	0.27
21/04/1998	950	<10	1.1	24	226	0.01	0.21
26/05/1998	396	19.3	2.3	8.85	241	0.07	1.64
09/12/1998	564		1.6		256	0.04	0.34
18/01/1999	709		5.4		241	0.08	2.07
04/03/1999	1210	<3	1	11.4	286	0.03	0.37
09/04/1999	1710				278	0.14	1.62
26/05/1999	745				392	0.11	0.30
29/06/1999	26600	21.0	62	<1	359	0.22	2.95
27/07/1999	386	<3	<1	<1	355	0.04	0.31
08/09/1999	339				253	0.03	0.06
23/12/1999	753				210	0.17	0.48

Bougies profondes (c)

Date de prélèvement	Zn (µg/l)	Pb (µg/l)	Cd (µg/l)	Cu (µg/l)	Ca (mg/l)	Mn (mg/l)	Fe (mg/l)
29/07/1997				2.69	161.57	0.00	0.01
31/07/1997	12.44	7.39	0.13	9.69	244.66	0.03	0.05
04/08/1997	35.73	7.51		45.32	235.74	0.03	0.06
06/08/1997	11.14	6.92		13.70	233.18	0.01	0.03
08/08/1997	34.67	8.22	0.24	8.58	235.29	0.00	0.01
13/08/1997	5.62	2.96	0.11	3.18	236.38	0.00	0.01
19/08/1997	21.24	7.25		10.64	223.82	0.00	0.03
27/08/1997	<50	<10	2	<20	246	0.05	0.16
04/09/1997	<50	<10	<1	<20	248	0.13	<0.02
10/09/1997	<50	<10	<1	<20	244	0.09	<0.02
08/10/1997	<50	22	2	30	258	0.02	0.30
23/10/1997	<50	<10	<1	<20	248	<0.02	<0.02
05/11/1997	<50	<10	<1	<20	248	<0.02	<0.02
07/01/1998	<10	<10	<1	<20	222	<0.02	<0.02
26/02/1998	<10	<10	<1	<10	240	<0.01	0.12
12/03/1998	300	<10	1.6	<10	226	<0.01	0.18
24/03/1998	<10	<10	<1	<10	240	<0.01	0.05
21/04/1998	680	<10	1.4	22	290	0.01	0.22
07/05/1998	700	<1	<1	<1	328	<0,01	0.01
26/05/1998	420	6.7	1.2	4.7	387	0.03	0.61
11/06/1998	649	12.5	1	91.1	424	0.07	2.00
03/07/1998	308	5.1	<1	4.7	422	0.14	0.20
24/07/1998	330	2.8	<1	4.2	406	0.08	0.09
07/09/1998	66	<1	<1	2.1	295	0.01	0.02
02/10/1998	275	3		5.06	314	0.28	0.06
18/01/1999	382	<3	<1	6.2	257	0.48	0.70
04/03/1999	1360		1	12.2	241	0.25	0.47
09/04/1999	948	<3	<1	<1	270	0.08	1.18
26/05/1999	3290				348	0.08	0.75
29/06/1999	15400				290	0.10	1.37
27/07/1999	112				236	0.02	0.09
08/09/1999	415				210	0.03	0.06
08/10/1999	2530				191	0.20	1.61
23/12/1999	10200				192	0.09	0.24

2- Résultats analytiques du suivi des éléments dans l'eau du bassin A

Cations (B.A.)

Date de prélèvement	Zn (µg/l)	Pb (µg/l)	Cd (µg/l)	Cu (µg/l)	Mn (mg/l)	Fe (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Na (mg/l)	K (mg/l)	Al (mg/l)	Si (mg/l)	P (mg/l)
06/08/1997	78.70	7.26	0.27	3.03	0.12	0.48	104.39						
08/08/1997	40.18	3.82	0.00	4.19	0.14	0.25	152.38						
13/08/1997	25.27	0.38	0.17	1.20	0.10	0.25	109.12						
27/08/1997	150	<10	<1	<20	0.75	0.30	592	48.3	127	18.6			
04/09/1997	85	55	<1	<20	0.96	0.03	612	42	106	16.5			
10/09/1997	70	<10	<1	<20	0.95	<0.02	584	42.1	94.8	17.6			
19/09/1997	60	<10	<1	<20	0.52	<0.02	476	36.2	95	17.9			
08/10/1997	170	<10	<1	<20	1.33	<0.02	588	45.4	89.6	19.4			
14/10/1997	420	<10	<1	<20	1.40	0.21	556	43.8	77.2	11.3			
23/10/1997	220	<10	<1	<20	1.80	<0.02	644	56.5	99.6	11.6			
05/11/1997	180	<10	<1	<10	2.10	1.10	566	62.2	94.2	13.4			
19/11/1997	1000	<10	<1	20	2.32	22.00	520	51.6	72	12.7			
03/12/1997	140	<10	<1	<10	3.90	51.00	644	61.6	69.5	13.5			
16/12/1997	380	<10	<1	<20	3.50	63.00	559	56	68.2	8.5			
07/01/1998	1100	<10	<1	<20	2.82	41.00	540	43.3	49.6	10.2			
22/01/1998	390	<10	<1	<10	3.30	67.00	590	50	51.5	11.4			
06/02/1998	140	<10	<1	<10	3.03	65.00	650	54.3	54.1	11.8			
26/02/1998	<10	<10	<1	<10	2.80	71.00	624	49.7	139	11.5			
12/03/1998	400	<10	5	<10	2.32	51.00	540	42	45.7	10.8			
24/03/1998	<10	<10	1	<10	3.20	81.00	660	48.6	53.2	12.5			
21/04/1998		<10	1.6										
07/05/1998	86	<3	<1	3	2.66	65.50	810	52	44.2	15.2	<0,05	7.15	
27/05/1998	32	<3	1.5	3	1.08	0.12	595	47.7	50.5	15	<0,05	5.2	
11/06/1998	1380	<3	4.4	6	1.70	1.18	545	38.6	42.4	7.59	<0,05	4.94	
03/07/1998	65	2.2	<1	3	1.18	<0,02	635	47.1	54.5	10.1	<0,05	5.82	
02/10/1998	16000	<3	83.5	27	1.45	1.02	580	45.9	60	7.53	<0,05	6.05	
09/12/1998	15400	<3	27.2	19	4.66	40.00	504	41.4	60.8	27.3	0.05	6.52	0.236
18/01/1999	13400	<3	8.3	7	6.08	93.20	511	65.7	64	31.5	<0,05	7.05	0.128
04/03/1999	4800	<3	1.9	3	5.88	154.00	547	80.4	91.9	28.3	<0,05	6.72	0.18
09/04/1999	1040	<3	<1	5	5.72	128.00	652	41.9	72.2	28.5	<0,05	7.37	0.39
26/05/1999	165	<3	1	4	4.43	71.00	498	47.3	90.9	33.2	<0,05	7.65	0.207
29/06/1999	73	<3	<1	5	3.50	27.80	685	46.6	58.2	25.7	<0,05	5.96	0.2
08/10/1999	23700				3.98	0.02	604	43	60.8	16.9	<0,05	8.2	0.847
23/12/1999	3180				0.21	<0,02	116	9.69	7.3	24	<0,05	5.01	

Anions (B.A.)

Date de prélèvement	NO3- (mg/l)	Cl- (mg/l)	SO4-- (mg/l)	PO4--- (mg/l)
06/08/1997	3.1	99	193	4.5
08/08/1997	<0.5	33	315	<0.1
13/08/1997	<0.5	92	80	12
27/08/1997	<0.5	95	1470	1
04/09/1997	2.3	78	1360	0.8
10/09/1997	4.4	82	1210	4.2
19/09/1997	5.3	79	1330	8.4
08/10/1997	40	71	1370	2.2
14/10/1997	1.1	55	1330	0.1
23/10/1997	<0.5	72	1490	<0.1
05/11/1997	2.3	78	1680	<0.1
19/11/1997	0.7	59	132	0.2
03/12/1997	0.8	54.6	1380	0.1
16/12/1997	1.7	50	1300	0.1
07/01/1998	1.9	35	1180	<0.1
22/01/1998	3.1	36	1310	<0.1
06/02/1998	0.7	39	1360	<0.1
26/02/1998	1.7	39	1360	<0.1
12/03/1998	2.4	31.9	1170	<0.1
24/03/1998	1.6	34	1370	<0.1
21/04/1998	0.7	29.5	1090	<0.1
07/05/1998	7.2	33	1380	<0.1
26/05/1998	3.4	37.2	1450	<0,1
11/06/1998	<0,5	27.3	1350	0.2
03/07/1998	1.5	31.2	205	<0,1
02/10/1998	130	33	1520	0.1
09/12/1998	0.8	34	1240	<0,1
18/01/1999	0.5	37.3	1230	<0,1
04/03/1999		37	1210	<0,1
09/04/1999	1.7	31	1400	<0,1
26/05/1999	13	41	1510	<0,1
29/06/1999	1.7	2.6	1500	<0,1

3- Résultats analytiques du suivi des éléments dans la nappe

3-1 Piézomètre Amont (piézomètre 1)

Cations (nappe piezo1)

Date de prélèvement	Zn (µg/l)	Pb (µg/l)	Cd (µg/l)	Cu (µg/l)	Ca (mg/l)	Mn (mg/l)	Fe (mg/l)	Mg (mg/l)	Na (mg/l)	K (mg/l)	Al (mg/l)	Si (mg/l)
16/06/1997	0.61		0.02		236.67	0.77	0.97					
24/07/1997	1.62		0.07	2.03	237.71	0.72	1.22					
29/07/1997	0.87	5.01			224.52	0.35	0.08					
31/07/1997	80.04	5.57	0.39	1.11	241.84	0.96	2.79					
04/08/1997	1.89				233.85	1.05	1.96					
06/08/1997	6.09	1.46		0.41	235.65	1.08	1.48					
08/08/1997	2.98	0.13	0.10	1.53	225.66	0.68	0.47					
13/08/1997	3.92				245.25	0.84	1.24					
19/08/1997	2.70	3.93		0.44	241.10	1.10	2.01					
27/08/1997	<50	<10	<1	<20	238	1.45	0.13	8.4	39.90	1		
04/09/1997	<50	<10	<1	<20	244	1.10	0.02	8.3	40.5	0.8		
10/09/1997	<50	<10	<1	<20	242	1.25	1.80	8.2	40.8	0.9		
19/09/1997	<50	<10	<1	<20	243	1.47	3.20	8.2	42.2	1		
23/09/1997	<50	<10	<1	<20	240	1.40	4.40	8	40.4	0.9		
08/10/1997	<50	<10	<1	<20	243	1.35	3.00	8.4	41.4	0.9		
23/10/1997	<50	<10	<1	<20	248	0.94	3.50	8.7	42.6	0.7		
05/11/1997	<50	<10	<1	<10	240	0.95	2.90	8.9	37	0.8		
19/11/1997	<10	<10	<1	<10	249	0.78	2.20	9	37.8	0.6		
03/12/1997	<10	<10	<1	<10	278	0.66	1.20	9.9	36.6	1		
16/12/1997	<50	<10	<1	<20	253	0.67	1.50	9.2	38	1.1		
07/01/1998	<10	<10	<1	<20	262	0.73	1.30	9	2.7	<0.5		
22/01/1998	14	<10	<1	<10	269	0.66	1.40	9.4	34	<0.5		
06/02/1998	10	<10	<1	<10	304	0.87	2.00	10.6	37.7	1.1		
26/02/1998	<10	<10	<1	<10	273	0.62	1.40	10	35.5	0.6		
12/03/1998	<10	<10	1.5	<10	284	0.64	1.20	10.8	32.8	0.5		
24/03/1998	<10	<10	<1	<10	292	0.64	1.00	10.4	36	0.6		
21/04/1998		<10	<1						35.6	0.5		
07/05/1998	<10	<3	<1	<1	373	0.59	1.22	9.54	33.1	0.565	<0,05	16.3
26/05/1998	<10	<3	1.7	1.56	250	0.51	0.76	10.1	35.6	1.35	<0,05	15.4
11/06/1998	<10	<3	<1	2.62	278	0.67	1.76	8.71	34.25	0.855	<0,05	17.6
24/07/1998	<10	<3	<1	2.23	279.5	0.97	3.53	9.59	42.25	0.559	<0,05	16.8
07/09/1998	<10	<3	<1	5.34	264	0.83	1.61	12.6	40.2	0.756	<0,05	13.7
02/10/1998	<10	<3	<1	<1	270	0.80	3.00	11.2	39.75	0.79	<0,05	16.2
09/12/1998	<10	<3	<1	7.16	292	0.67	1.88	9.95	35.6	1.65	<0,05	16
18/01/1999	15	<3	<1	<1	319	0.54	0.35	11.1	40.1	1.37	<0,05	17.4
04/03/1999	18	<3	<1	<1	333	0.60	1.01	10.5	48.2	2.53	<0,05	16.1
09/04/1999	<10	<3	<1	2	329	0.58	1.16	10	38.5	1.33	<0,05	16.9
26/05/1999	<10	<3	<1	2.4	252	0.56	0.41	10.1	38.2	1.38	<0,05	16.6
29/06/1999	<10	<3	<1	3	359	0.63	1.19	11.5	27.4	2.02	<0,05	14.4
27/07/1999	<10	<3	<1	3	365	0.87	1.41	11.6	25.6	1.34	<0,05	13.9
08/10/1999	14				394	0.78	2.39	12.4	35.2	1.78	0.47	18.4
23/12/1999	14				404	0.83	1.69	14.7	33.3	2.29	<0,05	19.2

Anions (nappe piezo 1)

Date de prélèvement	NO3- (mg/l)	Cl- (mg/l)	SO4-- (mg/l)	PO4--- (mg/l)
16/06/1997	<0.5	81	24	<0.1
24/07/1997	<0.5	81	28	<0.1
29/07/1997	<0.5	76	28	1.7
31/07/1997	<0.5	81	24	0.2
04/08/1997	<0.5	82	28	<0.1
06/08/1997	<0.5	83	27	<0.1
08/08/1997	2.6	81	36	<0.1
13/08/1997	<0.5	84	46	<0.1
19/08/1997	<0.5	82	31	0.4
27/08/1997	<0.5	83	26	0.2
04/09/1997	<0.5	82	40	<0.1
10/09/1997	<0.5	85	31	<0.1
19/09/1997	<0.5	86	32	0.2
23/09/1997	<0.5	83	39	0.7
08/10/1997	<0.5	82	26	0.4
23/10/1997	<0.5	79	57	1.8
05/11/1997	<0.5	82	38	0.4
19/11/1997	<0.5	78.3	53.1	1.6
03/12/1997	0.5	74.8	69.4	1.3
16/12/1997	0.5	76	74.8	1.3
07/01/1998	1.3	72	96	0.7
22/01/1998	<0.5	71	116	0.5
06/02/1998	<0.5	72	96	0.7
26/02/1998	<0.5	73	88	1.2
12/03/1998	<0.5	68.8	124	1.2
24/03/1998	0.5	68	118	0.7
21/04/1998	<0.5	66.6	222	0.7
07/05/1998	<0.5	69	120	0.8
26/05/1998	<0,5	63.2	119	1.1
11/06/1998	<0,5	68.2	103	<0,1
24/07/1998	<0,5	65	129	<0,1
07/09/1998	0.5	54	259	0.3
02/10/1998	<0,5	57	230	1.7
09/12/1998	<0,5	46	198	<0,1
18/01/1999	<0,5	51.9	235	0.9
04/03/1999	0.8	50	269	1
09/04/1999	<0,5	54	270	0.5
26/05/1999	<0,5	53	252	0.9
29/06/1999	<0,5	44.7	350	1.4
27/07/1999	<0,5	39.9	403	0.4

3-2 Piézomètre Aval (piézomètre 2)

Cations (nappe piezo 2)

Date de prélèvement	Zn (µg/l)	Pb (µg/l)	Cd (µg/l)	Cu (µg/l)	Ca (mg/l)	Mn (mg/l)	Fe (mg/l)	Mg (mg/l)	Na (mg/l)	K (mg/l)	Al (mg/l)	Si (mg/l)
16/06/1997	1.66				144.3	0.38	0.11					
24/07/1997	1.42				144.02	0.38	0.05					
29/07/1997	4.73			0.71	138.13	0.38	0.39					
31/07/1997	2.88	1.67	0.05	1.05	143.03	0.36	0.89					
04/08/1997	2.72			0.19	141.42	0.38	0.19					
06/08/1997	5.99	4.70		1.46	140.19	0.37	0.03					
08/08/1997	1.58			0.20	146.96	0.39	0.32					
13/08/1997	3.30			0.40	154.64	0.42	0.73					
19/08/1997	0.94	0.47	0.05	0.39	150.51	0.40	0.68					
27/08/1997	<50	<10	<1	<20	154	0.45	<0.02	10.3	38.7	1.7		
04/09/1997	<50	<10	<1	<20	158	0.45	<0.02	10.3	38.6	1.6		
10/09/1997	<50	<10	<1	<20	153	0.44	0.61	10.2	39.6	1.6		
19/09/1997	<50	<10	<1	<20	154	0.46	0.33	10.4	39.0	1.6		
23/09/1997	<50	<10	<1	<20	154	0.46	0.50	10.6	41.4	1.6		
08/10/1997	<50	<10	<1	<20	157	0.48	0.40	10.8	43.2	1.6		
23/10/1997	<50	<10	<1	<20	160	0.49	0.40	10.6	41.2	1.7		
05/11/1997	<50	<10	<1	<10	155	0.50	0.66	11	36.6	1.2		
19/11/1997	<50	<10	<1	<20	160	0.51	1.20	10.7	35.4	1.2		
03/12/1997	<10	<10	<1	<10	177	0.54	1.10	11.5	33.3	1.2		
07/01/1998	<10	<10	<1	<20	171	0.53	1.20	10.6	2.1	<0.5		
22/01/1998	<10	<10	<1	<10	178	0.57	1.60	11.1	31.1	1.3		
06/02/1998	<10	<10	<1	<10	175	0.58	1.50	11.4	35.2	1.7		
26/02/1998	<10	<10	<1	<10	171	0.57	1.30	12.3	37.4	1.4		
12/03/1998	<10	<10	1.2	<10	170	0.54	1.30	11.4	33.3	1.1		
24/03/1998	<10	<10	<1	<10	172	0.57	0.81	11.8	36.0	1.2		
21/04/1998		<10	<1						33.1	1.2		
07/05/1998	<10	<3	<1	1.68	164.5	0.52	0.84	10.4	37.2	1.7	<0,05	10.3
26/05/1998	<10	1.7	<1	2.61	165	0.52	0.63	11.2	38.1	2.2	<0,05	11.6
11/06/1998	<10	1.4	<1	1.74	165.5	0.52	0.86	11.1	39.0	3.2	<0,05	11.6
24/07/1998	<10	<3	<1	1.82	162	0.47	0.78	10.6	49.8	1.9	0.06	12.1
07/09/1998	<10	<3	<1	<1	138.5	0.43	0.67	10.3	40.9	2.2	<0,05	12.5
02/10/1998	<10	<3	<1	<1	145.5	0.50	1.06	10.7	40.0	1.9	<0,05	11.6
09/12/1998	<10	<3	<1	<1	167	0.50	1.60	9.95	33.5	2.5	<0,05	8.3
18/01/1999	<10	<3	<1	<1	190	0.57	0.65	10.8	35.4	2.7	<0,05	8.4
04/03/1999	<10	<3	<1	<1	194	0.60	1.34	10.8	40.1	2.5	<0,05	8.0
09/04/1999	<10	<3	<1	<1	141	0.49	0.81	9.68	35.4	2.5	<0,05	9.0
26/05/1999	<10	<3	<1	<1	163	0.45	0.21	9.71	37.5	3.2	<0,05	9.9
29/06/1999	<10	<3	<1	14	165	0.46	0.83	9.38	25.3	4.4	<0,05	10.2
27/07/1999	<10	<3	<1	1	149	0.36	0.38	7.54	32.0	2.6	<0,05	8.9
08/10/1999	<10				194	0.53	1.04	9.85	35.2	2.6	<0,05	11.5
23/12/1999	69				170	0.15	<0,02	17.2	59.2	15.3	<0,05	7.6

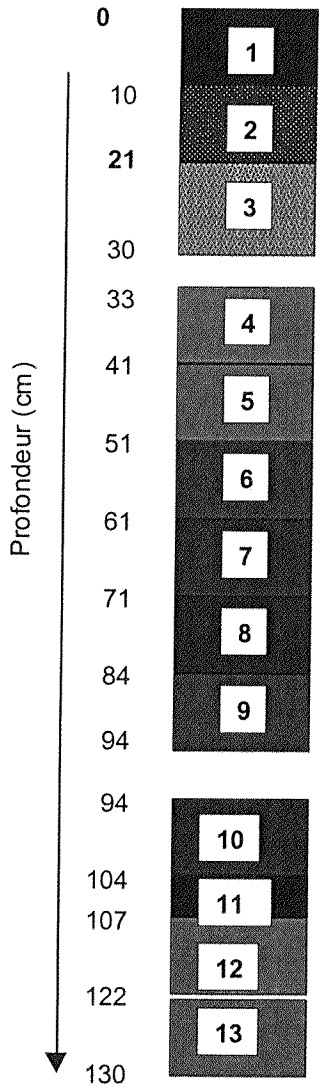
Anions (nappe piezo 2)

Date de prélèvement	NO3- (mg/l)	Cl- (mg/l)	SO4-- (mg/l)	PO4--- (mg/l)
16/06/1997	<0.5	35	22	1.2
24/07/1997	<0.5	34	17	1.7
29/07/1997	<0.5	32	18	0.8
31/07/1997	<0.5	28	22	1.3
04/08/1997	<0.5	34	17	1.8
06/08/1997	<0.5	34	16	<0.1
08/08/1997	0.7	35	26	0.6
13/08/1997	<0.5	36	22	1.4
19/08/1997	<0.5	35	17	1.8
27/08/1997	<0.5	36	17	1.7
04/09/1997	<0.5	36	21.7	1.5
10/09/1997	<0.5	36	20	1.6
19/09/1997	<0.5	39	18	2
23/09/1997	<0.5	38	17	2.2
08/10/1997	<0.5	41	15	2.3
23/10/1997	<0.5	36	28	1.5
05/11/1997	6.3	36	26	1.4
19/11/1997	<0.5	33.5	34.9	2.1
03/12/1997	<0.5	30	48.4	1.5
07/01/1998	<0.5	27	59	1.6
22/01/1998	<0.5	26	87.8	0.7
06/02/1998	<0.5	30	50	1.1
26/02/1998	<0.5	34	44	1.3
12/03/1998	<0.5	27.8	52.6	1.5
24/03/1998	<0.5	31	42	1
21/04/1998	<0.5	26.7	56.8	1.1
07/05/1998	<0.5	34	33.6	1.5
26/05/1998	<0,5	41.9	27.1	0.6
11/06/1998	0.5	41.7	25.6	0.2
24/07/1998	<0,5	41	21	0.6
07/09/1998	0.5	47	20	2.3
02/10/1998	<0,5	44	64	2.8
09/12/1998	<0,5	27	54	0.7
18/01/1999	<0,5	24.8	85.2	0.5
04/03/1999	0.7	22	120	0.8
09/04/1999	<0,5	27	56	1.2
26/05/1999	<0,5	36	28.1	2.1
29/06/1999	<0,5	35.9	23.1	2.5
27/07/1999	<0,5	26.5	8.5	1.3

Suivi de la parcelle
Echantillons solides

Annexe 6

Profil pédologique observé pour le forage effectué sur le bassin B de la parcelle le 5/11/1997, soit 3 mois après le dépôt de sédiment.



1 : Sédiment noir

2 : Sédiment noir, très foncé au fond

3 : Sol marron ocre, argilo-limoneux, petites traces noires au milieu

4 : Sol marron, argilo-limoneux homogène

5 : Sol marron de plus en plus foncé vers le bas

6 : Sol marron foncé, argilo limoneux, coquillages

7 : Sol marron, de plus en plus noir au fond, points marrons et noirs, limono-argileux

8 : Sol très noir, argilo-limoneux, porosité très fine, coquillages en lamelles

9 : Sol brun, argilo-limoneux, pas de coquillages

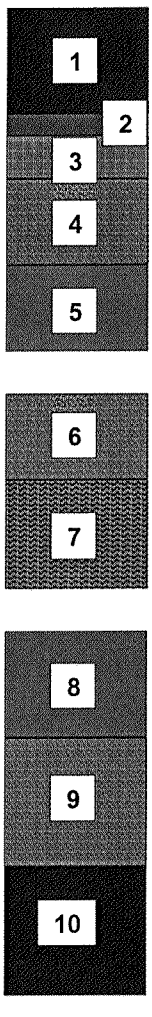
10 : Sol marron et noir, non homogène

11 : Sol très noir, homogène, argileux, quelques coquillages

12 : Sol brun, plus marron vers le bas, argilo-limoneux

13 : Horizon stratifié en couches de 1 à 2 cm, alternance de couches marron foncé puis de fins liserés noirs et horizon brun, limono-sableux, nombreux coquillages larges et plats

Profil pédologique observé pour le forage effectué sur le bassin B de la parcelle le 12/05/1998, soit 9 mois après le dépôt de sédiment.



1 : séd, noir, sableux,grains de sable clairs visible, friable

2 : séd, plus noir, sableux

3 : séd, gris bleu, compact, taches rouille (qq mm)
interface avec le sol de qq mm plus noire

4 : sol marron gris, compact, traces noirâtres et rouille
argilo-limoneux, qq morceaux de coquillage

5 : sol marron, compact, pas de traces noires, taches rouilles,
argilo-limoneux, qq morceaux de coquillage

6 : sol marron, taches rouilles nombreuses et qq taches noires
argilo-limoneux, qq morceaux de coquillages

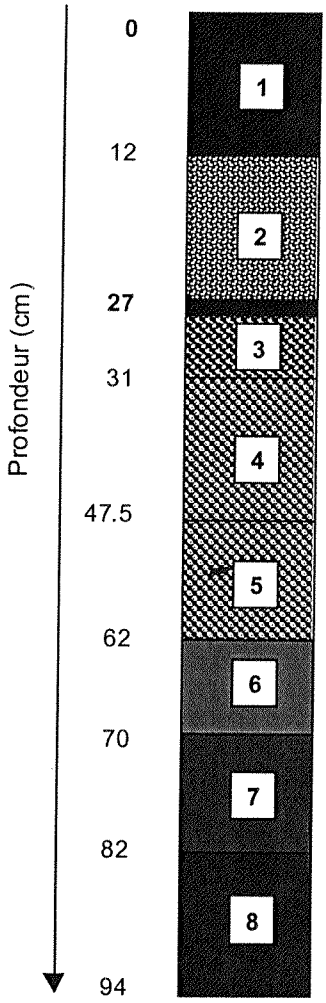
7 : sol marron, bandes horizontales alternées rouilles et noiratres
argilo-limoneux, nombreux morceaux coquillages

8 : sol marron taches rouilles et noires, fin, argilo-limoneux,
qq coquillages en place mais **mélangés avec sédiment entrainé**

9 : sol marron taches rouilles et noir,
argilo-limoneux

10 : sol brun, de + en + foncé, plus poreux, plus de coquillages vers le bas,
de - en - de taches rouilles (absentes au fond, plus sableux vers le bas)

Profil pédologique observé pour le forage effectué sur le bassin B de la parcelle le 24/07/1998, soit 12 mois après le dépôt de sédiment.



1 : sédiment noir, sableux, hétérogène, grains de sable clairs et rouges visibles, friable, concrétions rouges par endroit, amas noirs argileux par endroit

2 : sédiment noir, hétérogène, partie suppérieure argileuse.
Partie intermédiaire sableuse, à grains jaunes et agrégats argileux.
Partie inférieure argileuse noire, interface avec sol nette très noire

3 : sol marron, compact, argilo-limoneux taches noires et rouilles millimétriques, qq morceaux coquillages

4 : sol marron, limono-argileux, taches noires plus nombreuses que taches rouilles, qq morceaux coquillage

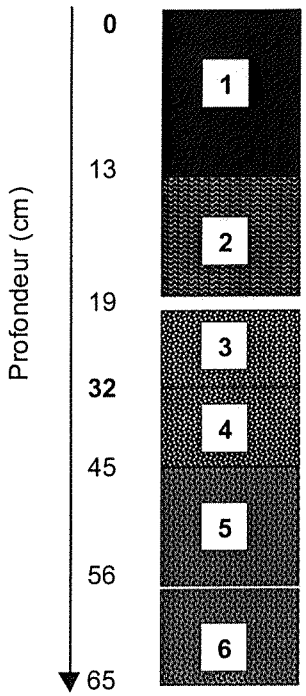
5 : sol marron, limono-argileux, plus argileux qu 'au dessus, taches noires plus nombreuses que taches rouilles, qq coquillages, assez homogène

6 : idem sol marron, assez homogène, argiluex. taches rouilles et noires

7 : sol marron et noir tacheté, limono-argileux, de plus en plus foncé, coquillages

8 : sol brun, de plus en plus foncé, plus poreux, plus de coquillages, qq taches rouilles vers le bas

Profil pédologique observé pour le forage effectué sur le bassin B de la parcelle le 21/12/1998, soit 17 mois après le dépôt de sédiment.



1 : sédiment noir, très homogène, limono-sableux

2 : sédiment noir avec traces vertes sableuses

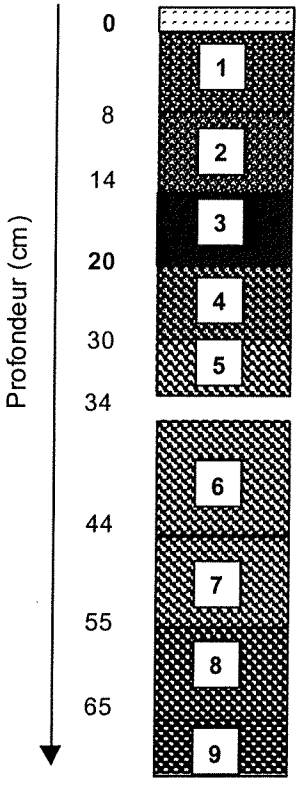
3 : sédiment + sable rouge, hétérogène, zones argileuses noires, détrempé

4 : argile noire + sable rouge, interface sédiment/sol argileuse, détrempé

5 : sol marron + taches noires, détrempé

6 : idem, détrempé

Profil pédologique observé pour le forage effectué sur le bassin B de la parcelle le 01/07/1999, soit 23 mois après le dépôt de sédiment.



1 : couche de mousse + racines + sédiment noir, taches rouilles, très sableux

2 : sédiment noir, sableux

3 : sédiment noir, plus argileux, qq coquillages

4 : sol brun clair, argilo-limoneux, humide, assez homogène, taches rouilles

5 : idem, traces noires, bout de carotte

6 : sol marron argilo-limoneux, + taches noires, homogène

7 : idem

8 : idem, plus brun vers le bas

9 : idem, encore plus brun

THESE DE DOCTORAT - UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

SPECIATION ET TRANSFERT DU ZINC DANS UN DEPOT DE SEDIMENT DE CURAGE CONTAMINE: *Evolution le long du profil pédologique*

Marie-Pierre ISAURE

Résumé

Pour assurer l'entretien des voies navigables, les sédiments de canaux sont régulièrement curés et généralement mis en dépôt. Cette pratique peut s'avérer dangereuse pour l'environnement lorsque ces sédiments sont contaminés. Le but de ce travail était d'identifier la spéciation du zinc dans un sédiment pollué et dans le sol sous-jacent après dépôt. Le transfert du zinc du sédiment vers le sol au cours du temps a été suivi par analyse des eaux, du sédiment et du sol. Les formes chimiques du zinc dans les phases solides ont été déterminées en combinant des techniques de micro-analyse (MEB-EDS, μ-PIXE, μ-RBS, μ-SXRF) et la spectroscopie EXAFS, après fractionnement physique et chimique des échantillons. Les spectres EXAFS ont été exploités par analyse en composantes principales. Les principaux résultats de ce travail sont les suivants:

• Dans le sédiment initial, le zinc est majoritairement présent sous forme de sphalérite (ZnS) et associé aux oxyhydroxydes de fer mal cristallisés. Trois espèces minoritaires, la willémite (Zn_2SiO_4), la zincite (ZnO) et un phyllosilicate zincifère ont été également identifiées. La présence de willémite, de zincite, et d'au moins une partie de la sphalérite, est attribuée aux activités anthropiques de grillage du minerai de zinc. La fixation d'une partie du zinc par les oxyhydroxydes de fer et les phyllosilicates résulte de l'altération des minéraux primaires.

• L'oxydation des sulfures est le processus majeur contribuant à la mise en solution du zinc au cours du temps. La réduction des oxyhydroxydes de fer survenant lors des périodes d'hydromorphie concourt, dans une moindre mesure, à la mise en solution du zinc associé.

• Au cours du temps, la proportion de ZnS diminue dans le sédiment au profit des formes secondaires. Un enrichissement en zinc a été mesuré après 16 mois de dépôt dans les premiers centimètres du sol sous-jacent. La majorité du zinc est alors sous forme de ZnS du fait d'une importante migration particulaire *per descensum*. Une autre partie du métal présent dans le sol est associée aux phyllosilicates et oxyhydroxydes de fer. Les conditions physico-chimiques du milieu (pH, Eh, concentrations en zinc, silice et fer dissous) sont favorables à la précipitation du zinc et de la silice libre sous forme de phyllosilicate zincifère, et à celle du fer dissous sous forme d'oxyhydroxydes de fer amorphes susceptibles de fixer le zinc.

• Les bilans géochimiques montrent que la quantité de zinc exportée en solution, pendant la période de suivi du dépôt (16 mois), est faible en regard du stock contenu dans le sédiment, mais que cette quantité augmente de façon significative au cours du temps. Cependant, la majorité du zinc exporté en solution est vraisemblablement refixée par les phases d'altération.

• Les phases d'altération comme les oxyhydroxydes de fer et les phyllosilicates pourraient être exploitées à des fins de rémédiation.

MOTS-CLES

Spéciation - zinc - sédiment de curage - sol - pollution - EXAFS - μ-PIXE - μ-RBS - μ-SXRF - MEB-EDS