



HAL
open science

Spéciation comparée du zinc, du plomb et du manganèse dans des sols contaminés

Jean Claude Harge

► **To cite this version:**

Jean Claude Harge. Spéciation comparée du zinc, du plomb et du manganèse dans des sols contaminés. Géochimie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1997. Français. NNT: . tel-00743936

HAL Id: tel-00743936

<https://theses.hal.science/tel-00743936>

Submitted on 22 Oct 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

Jean-Claude HARGÉ

pour obtenir le titre de DOCTEUR de
L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I
(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité : Géophysique - Géochimie - Géomécanique

**SPÉCIATION COMPARÉE
DU ZINC, DU PLOMB ET DU MANGANÈSE
DANS DES SOLS CONTAMINÉS**

Date de soutenance : le 6 juin 1997

Composition du jury :

C. Boutron	Président	Professeur, Université J. Fourier, Grenoble
R. Gourdon	Rapporteur	Maître de Conférence, INSA, Lyon
R. Prost	Rapporteur	Directeur de Recherches, INRA, Versailles
A. Manceau	Directeur de thèse	Directeur de Recherches, CNRS, Grenoble
J. L. Hazemann	Examineur	Chargé de Recherches, CNRS, Grenoble
P. Lecomte	Examineur	Directeur CNRSP, Douai
M. Mench	Examineur	Chargé de Recherches, INRA, Bordeaux

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
 MAISON DES SCIENCES
 DOCUMENTATION
 B.P. 53
 F. 38041 GRENOBLE CEDEX
 Tél. 04 76 83 54 27 - Fax 04 76 51 49 58
 Mail: plalour@ujf-grenoble.fr

19 AOÛT 2003

OBSERVATOIRE DE GRENOBLE
et
**LABORATOIRE DE GEOPHYSIQUE INTERNE
ET TECTONOPHYSIQUE**

THESE
présentée par

Jean-Claude HARGÉ

pour obtenir le titre de DOCTEUR de
L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I
(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité : **Géophysique - Géochimie - Géomécanique**

**SPÉCIATION COMPARÉE
DU ZINC, DU PLOMB ET DU MANGANÈSE
DANS DES SOLS CONTAMINÉS**

Date de soutenance : le 6 juin 1997

Composition du jury :

C. Boutron	Président	Professeur, Université J. Fourier, Grenoble
R. Gourdon	Rapporteur	Maître de Conférence, INSA, Lyon
R. Prost	Rapporteur	Directeur de Recherches, INRA, Versailles
A. Manceau	Directeur de thèse	Directeur de Recherches, CNRS, Grenoble
J. L. Hazemann	Examineur	Chargé de Recherches, CNRS, Grenoble
P. Lecomte	Examineur	Directeur CNRSSP, Douai
M. Mench	Examineur	Chargé de Recherches, INRA, Bordeaux

OBSERVATOIRE DE GRENOBLE
Laboratoire de Géophysique
Interne et Tectonophysique
I.R.I.G.M. - B.P. 53
38041 GRENOBLE CEDEX 9

Remerciements

Ce travail a été réalisé au LGIT (Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique) à Grenoble sous la direction d'Alain Manceau. Je le remercie d'avoir consacré une part importante de son temps à encadrer mes recherches. Je suis heureux d'associer à ce travail Martine Musso, Bruno Lanson, Laurent Eybert et Lorenzo Spadini. J'ai apprécié leur grande disponibilité et leur sympathie. Merci à Géraldine, Yvonne, Laurent, Alain, Jean-Louis et Michel pour l'enregistrement de nombreux spectres EXAFS. Je remercie également Céline, Géraldine, Uta, Emmanuelle et Michel ainsi que tous les membres de LGIT, du LGM et du LTHÉ pour les bons moments passés et les gâteaux réalisés.

Je remercie également Jean-Paul Tricard d'ELF Pau ainsi que Bruno Lanson pour la réalisation et l'exploitation des cartes de répartition des éléments dans les nodules.

Merci à Jean-Louis Hazemann de m'avoir accueilli à Grenoble au Laboratoire de Cristallographie la première année de la thèse. J'ai également apprécié la sympathie de toutes les personnes de ce laboratoire et de la ligne CRG/IF du Synchrotron de Grenoble.

Je remercie Norbert Clauer de m'avoir accueilli à l'Institut de Géologie de Strasbourg. Les personnes de son laboratoire sont vraiment très sympathiques et très chaleureuses.

Il est impératif d'associer à ce travail Denis Baize de l'INRA d'Orléans ainsi que Jaco Vangronsveld de l'Université de Hasselt qui nous ont fournis respectivement les sols du Morvan et de Maatheide ainsi que de nombreux renseignements. Je tiens également à associer Paul Solda qui a préparé et prélevé les échantillons provenant de Bordeaux ainsi que P Six, le Chef du Service Eau et Environnement de la Chambre d'Agriculture du Nord qui nous a communiqué des échantillons de sol de Séclin ainsi que des informations diverses. Merci à Michel Mench d'avoir collecté de nombreuses informations concernant la plupart des sols étudiés. Merci également à A Bispo, V Sappin-Didier et M Jourdain de l'IRH pour les échantillons et les analyses fournis. Je remercie Denis Savanne de l'Adème ainsi que les responsables du Ministère de l'Environnement qui nous ont fournis les moyens financiers permettant ces études.

Merci également à Claude Boutron d'avoir bien voulu être le président du jury de thèse. J'exprime ma reconnaissance à Rémy Gourdon, René Prost, Alain Manceau, Jean-Louis Hazemann, Paul Lecomte et Michel Mench d'avoir bien voulu juger ce travail.

Je remercie Florence, Béatrice, Uta, Karine, Anne et Roland, Marie-Agnès et Alain, Martine et Bruno, Marie-Annick et Lorenzo, Barbara et Laurent de m'avoir invité chez eux. Merci aussi à Will pour le très bon dîner sud américain. J'apprécie beaucoup ces gestes qui montrent le savoir vivre et la gentillesse de ces personnes.

Au cours de cette thèse, j'ai également pu rencontrer Karine et Florence. Merci de votre beauté. Vous êtes vraiment exceptionnelles.

Je remercie également tous les membres de ma famille qui m'ont soutenu tout au long de mes études. J'apprécie particulièrement leur grande générosité ainsi que l'absence d'égoïsme qui les caractérisent.

Merci à tous,

*La vie c'est un peu comme au tennis
pour recevoir la balle il faut parfois l'envoyer*

Remerciements

Sommaire

Introduction

Chapitre 1

Traces

1.1. Introduction

1.2. Les

1.3. Les

1.3. Les

1.4. Les

1.5. Les

Pour Florence, Karine et Augustine

Sommaire

Remerciements.....	1
Sommaire.....	5
Introduction.....	11

Chapitre 1 : Méthodes d'étude de la forme chimique des éléments traces

1. 1. Introduction.....	15
1. 2. Les traitements chimiques.....	15
1. 2. 1. Introduction.....	15
1. 2. 2. Extractions séquentielles.....	16
1. 2. 3. Principaux avantages.....	17
1. 2. 4. Principaux inconvénients.....	18
1. 2. 5. Conclusion.....	20
1. 3. Les méthodes physiques.....	20
1. 3. 1. La diffraction des rayons X (DRX).....	20
1. 3. 1. 1. Introduction.....	20
1. 3. 1. 2. Principaux avantages.....	21
1. 3. 1. 3. Principaux inconvénients.....	21
1. 3. 1. 4. Conclusion.....	22
1. 3. 2. La spectroscopie EXAFS*.....	22
1. 3. 2. 1. Introduction.....	22
1. 3. 2. 2. Principaux avantages.....	23
1. 3. 2. 3. Principaux inconvénients.....	25
1. 3. 2. 4. Conclusion.....	26
1. 3. 3. Comparaison entre la DRX et l'EXAFS.....	27
1. 4. Préparation et analyse des échantillons.....	29
1. 4. 1. Présentation.....	29
1. 4. 2. Séparations physiques et traitements chimiques.....	30
1. 4. 3. Détermination minéralogique.....	32
1. 5. Conclusion.....	33

* : La méthode est décrite dans l'annexe A

Chapitre 2 : Fixation des éléments traces par les constituants des sols

2. 1. Introduction	35
2. 2. Fixation par les argiles.....	36
2. 2. 1. Structure.....	36
2. 2. 2. Composition chimique.....	37
2. 2. 3. Étude de la fixation des éléments traces par EXAFS.....	38
2. 2. 3. 1. Substitution octaédrique.....	38
2. 2. 3. 2. Occupation des sites interfoliaires.....	40
2. 3. Fixation par les oxydes de fer.....	41
2. 3. 1. Introduction.....	41
2. 3. 2. Structure des oxydes de fer bien cristallisés.....	41
2. 3. 2. 1. La goethite (αFeOOH) et l'akaganeite (βFeOOH).....	41
2. 3. 2. 2. L'hématite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$).....	42
2. 3. 2. 3. La lépidocrocite (γFeOOH).....	43
2. 3. 2. 4. Conclusion.....	43
2. 3. 3. Structure des oxyhydroxydes de fer mal cristallisés.....	43
2. 3. 3. 1. La feroxyhite (δFeOOH ou Fx).....	43
2. 3. 3. 2. La ferrihydrite (Fh).....	44
2. 3. 4. Étude de la fixation des éléments traces par EXAFS.....	45
2. 3. 4. 1. Adsorption.....	45
2. 3. 4. 2. Substitution chimique isomorphe.....	48
2. 3. 4. 3. Démixion.....	48
2. 3. 5. Conclusion.....	49
2. 4. Fixation par les oxydes de manganèse.....	50
2. 4. 1. Introduction.....	50
2. 4. 2. Structure et fixation des éléments traces par les phyllomanganates.....	50
2. 4. 2. 1. La chalcophanite ($\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).....	50
2. 4. 2. 2. Les birnessites.....	51
2. 4. 3. Structure et fixation des éléments traces par les tectomanganates.....	55
2. 4. 3. 1. Structure	55
2. 4. 3. 2. Fixation des cations.....	57
2. 4. 4. Conclusion.....	57
2. 5. Fixation par les phosphates, les carbonates, les sulfates et la silice.....	58
2. 5. 1. Les phosphates.....	58
2. 5. 1. 1. Introduction.....	58
2. 5. 1. 2. Fixation du plomb par les phosphates dans les sols contaminés.....	58
2. 5. 1. 3. Statut cristalochimique du cadmium dans l'apatite	59
2. 5. 1. 4. Conclusion.....	60
2. 5. 2. Les carbonates.....	60
2. 5. 2. 1. Introduction.....	60
2. 5. 2. 2. Études en laboratoire.....	61
2. 5. 2. 3. Fixation du zinc par les carbonates dans les sols contaminés.....	61
2. 5. 2. 4. Conclusion.....	62
2. 5. 3. Les sulfates.....	62
2. 5. 3. 1. Introduction.....	62
2. 5. 3. 2. Étude de sols pollués.....	63
2. 5. 3. 3. Étude de poussières.....	63
2. 5. 3. 4. Conclusion.....	63
2. 5. 4. La silice.....	64
2. 5. 4. 1. Introduction.....	64
2. 5. 4. 2. Étude d'échantillons synthétisés en laboratoire.....	64
2. 5. 4. 3. Étude de sols pollués.....	64
2. 5. 4. 4. Conclusion.....	65

2. 6. Complexation par la matière organique.....	65
2. 6. 1. Nature, origine et formation de la matière organique.....	65
2. 6. 2. Propriétés des groupes fonctionnels.....	65
2. 6. 3. Complexation des éléments traces.....	65
2. 6. 4. Application à un sol pollué.....	67
2. 7. Conclusion.....	69

Chapitre 3 : Spéciation du zinc dans un sol contaminé par une boue résiduaire

3. 1. Introduction.....	71
3. 2. État des connaissances.....	72
3. 2. 1. Introduction.....	72
3. 2. 2. Les extractions séquentielles.....	73
3. 2. 3. Les méthodes physiques.....	73
3. 2. 4. Conclusion.....	73
3. 3. Le site expérimental de Couhins.....	74
3. 3. 1. Présentation.....	74
3. 3. 2. Les études de biodisponibilité.....	74
3. 3. 3. Essais de réhabilitation in-situ des sols.....	75
3. 4. Analyse chimique des échantillons.....	76
3. 4. 1. Les boues.....	76
3. 4. 2. Le sol de Couhins.....	76
3. 4. 3. Les grenailles d'acier.....	78
3. 5. Analyse minéralogique en diffraction des rayons X.....	79
3. 5. 1. La boue d'Ambarès.....	79
3. 5. 2. Le sol de Couhins.....	80
3. 5. 3. Les grenailles d'acier.....	82
3. 5. 3. 1. Description des diffractogrammes.....	82
3. 5. 3. 2. Interprétation.....	84
3. 6. Forme chimique des éléments traces.....	85
3. 6. 1. Spéciation du manganèse.....	85
3. 6. 1. 1. Spéciation du manganèse dans la boue.....	85
3. 6. 1. 2. Spéciation du manganèse dans le sol.....	87
3. 6. 1. 3. Spéciation du manganèse dans les grenailles d'acier.....	88
3. 6. 1. 4. Conclusion.....	91
3. 6. 2. Spéciation du zinc.....	91
3. 6. 2. 1. Spéciation du zinc dans la boue.....	91
3. 6. 2. 2. Spéciation du zinc dans le sol.....	94
3. 7. Conclusion.....	96

Chapitre 4 : Spéciation du zinc et du plomb dans des sols de la bordure Nord et Est du Morvan

4. 1. Introduction.....	99
4. 2. État des connaissances.....	99
4. 2. 1. Les nodules océaniques.....	99
4. 2. 2. Les nodules terrestres.....	100
4. 3. Les sols du Morvan.....	100
4. 3. 1. Introduction.....	100
4. 3. 2. Description des sols.....	100
4. 4. Analyse chimique des échantillons	102
4. 5. Analyse des nodules par microscopie électronique à balayage.....	104
4. 5. 1. Introduction.....	104
4. 5. 2. Cartes de répartition des éléments.....	105
4. 5. 2. 1 Les éléments majeurs.....	105
4. 5. 2. 2 Les éléments mineurs.....	109
4. 5. 3. Conclusion.....	113
4. 6. Analyse minéralogique en diffraction des rayons X.....	113
4. 6. 1. Les nodules et les autres phases indurées.....	113
4. 6. 2. Les fractions fines des sols.....	115
4. 7. Forme chimique des éléments traces.....	117
4. 7. 1. Spéciation du manganèse.....	117
4. 7. 1. 1. Spéciation du manganèse dans les nodules.....	117
4. 7. 1. 2. Spéciation du manganèse dans les fractions fines des sols.....	119
4. 7. 2. Spéciation du fer dans les nodules.....	120
4. 7. 3. Spéciation du zinc.....	123
4. 7. 3. 1. Spéciation du zinc dans les nodules.....	123
4. 7. 3. 2. Spéciation du zinc dans les fractions fines des sols.....	125
4. 7. 3. 3. Conclusion.....	128
4. 7. 4. Spéciation du plomb dans les nodules.....	128
4. 8. Conclusion.....	131

Chapitre 5 : Fixation des métaux dans des sols du Nord et de Belgique

5. 1. Introduction.....	133
5. 2. Présentation des sites et des études réalisées.....	134
5. 2. 1. Le site d'Évin-Malmaison.....	134
5. 2. 2. Le site de Maatheide	135
5. 2. 3. Le site de Séclin.....	136
5. 3. Analyse chimique des échantillons.....	137
5. 3. 1. Le site d'Évin-Malmaison.....	137
5. 3. 2. Le site de Maatheide.....	137
5. 3. 3. Le site de Séclin.....	138

5. 4. Analyse minéralogique en diffraction des rayons X.....	139
5. 4. 1. Le sol d'Évin.....	139
5. 4. 2. Le sol de Maatheide.....	140
5. 4. 3. Le sol de Séclin.....	142
5. 5. Forme chimique des éléments traces.....	143
5. 5. 1. Spéciation du manganèse.....	143
5. 5. 2. Spéciation du zinc.....	145
5. 5. 2. 1. Évin et Séclin.....	145
5. 5. 2. 2. Maatheide.....	148
5. 6. Conclusion.....	153

Chapitre 6 : Fixation du zinc dans un sol contaminé par des solvants organiques et des culots de distillation

6. 1. Introduction.....	155
6. 2. Échantillonnage et préparation du sol.....	155
6. 3. Analyse chimique des échantillons.....	156
6. 4. Autres études réalisées.....	157
6. 5. Analyse minéralogique en diffraction des rayons X.....	159
6. 5. 1. Le sol brut et traité par l'eau oxygénée.....	159
6. 5. 2. Les fractions fines.....	160
6. 6. Forme chimique du zinc.....	160
6. 6. 1. Étude comparative.....	160
6. 6. 2. Étude des fractions minérales.....	162
6. 7. Conclusion.....	165

Conclusion..... 167

Perspectives..... 171

Annexe A : La spectroscopie EXAFS..... 175

Annexe B : La spectroscopie EXAFS polarisée..... 187

Bibliographie..... 189

Introduction

La dissémination des éléments métalliques dans les sols est un problème environnemental majeur en raison de leur importance pour la vie et le développement des êtres vivants (Alloyay et Ayres, 1997). Dans ces milieux, chimiquement et structuralement complexes, les éléments métalliques peuvent être présents dans une panoplie de composés organiques et minéraux. Pour ces derniers, il peut s'agir de silicates, de sulfates, de phosphates, de sulfures, d'oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium. Ils peuvent également être piégés par différents types de mécanismes. Ils peuvent interagir avec d'autres éléments en solution et précipiter. L'ion présent en solution aqueuse peut également être retenu sur les surfaces minérales par des forces de nature coulombienne et garder sa sphère d'hydratation. On parle alors de complexe de sphère externe. Il peut aussi former des liaisons chimiques avec les atomes de la surface et perdre ainsi tout ou partie de sa sphère d'hydratation, on parle alors de complexe de sphère interne. Enfin, l'élément trace peut diffuser dans le réseau cristallin de certains constituants du sol. L'énergie des liaisons chimiques étant supérieure à celle des interactions électrostatiques, les éléments présents sous forme de complexes de sphère externe seront plus mobiles que ceux présents sous forme de complexes de sphère interne. Leur solubilité variera également en fonction de la structure du complexe de sphère interne et donc des relations structurales entre le métal et la matrice hôte. Il ressort de ces généralités que l'état cristalochimique d'un élément chimique, encore appelé "spéciation", est un paramètre important à prendre en compte pour connaître sa mobilité dans le milieu naturel, et donc évaluer le risque chimique associé à sa présence.

La solubilité des métaux est traditionnellement évaluée dans les sols à l'aide d'extractants chimiques. Ceux-ci dissolvent plus ou moins spécifiquement les constituants des sols par grandes familles de composés : les carbonates, la matière organique, les oxydes de fer et de manganèse... libérant ainsi les éléments chimiques qui leur sont associés. Cependant, ces techniques chimiques ne permettent pas d'accéder à la nature réelle des phases porteuses ni aux mécanismes de fixation des éléments traces. Des méthodes physiques sont également utilisées telle que la diffraction des rayons X. Celle-ci permet d'identifier les formes minéralisées issues de la précipitation des éléments traces à condition que leur concentration soit supérieure à ~3%. Son utilité se limite à des cas où la contamination est très élevée.

Plus récemment, la spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS*) a également été utilisée pour étudier la spéciation des éléments chimiques dans les sols contaminés (Boisset, 1995 ; Manceau et al, 1996). Cette technique est sensible à l'ordre local, sur quelques angströms, autour d'un atome cible. Elle est donc bien adaptée à l'étude de la structure des composés mal cristallisés et aux mécanismes d'adsorption et de fixation des éléments traces dans les solides organiques et inorganiques. Jusqu'à présent cette technique a été essentiellement utilisée sur des composés modèles (Manceau et al, 1992a ; Spadini et al, 1994 ; Boisset, 1995 ; Schlegel et al, 1997). Ces connaissances sont aujourd'hui jugées suffisantes pour pouvoir être appliquées à l'étude de la spéciation des éléments traces dans le milieu naturel.

Ce travail s'inscrit donc dans le prolongement des études réalisées par ailleurs sur les systèmes modèles et a été motivé par le désir d'appliquer cette technique à des cas concrets de pollutions métalliques. Deux éléments ont été choisis, le zinc et le plomb, en raison de leur toxicité pour les êtres vivants, mais également de leur abondance dans les milieux contaminés. De façon à évaluer au mieux les possibilités et les limitations de la spectroscopie EXAFS, il nous a paru judicieux d'étudier un éventail de sites qui correspondent aux principales sources de contamination ou d'enrichissement naturel. Quatre sols prélevés ont été sélectionnés :

- un sol agricole sableux situé à Couhins en Gironde et pollué par la boue de station d'épuration de la commune d'Ambarès limitrophe de Bordeaux ;
- un sol agricole calcaire situé à Séclin dans le Nord-Pas-de-Calais et pollué par des boues de curage d'un canal ;
- des sols proches d'industries métallurgiques de plomb et de zinc situés à Évin-Malmaison (Nord-Pas-de-Calais) et à Maatheide (Belgique) ;
- un sol pollué par des solvants organiques et des culots de distillation.

Nous avons inclus à cette liste les sols de la bordure Nord et Est du Morvan qui contiennent naturellement des teneurs élevées en éléments traces suite à un enrichissement géochimique. Ces sols ont la caractéristique de posséder des nodules siliceux millimétriques riches en fer, manganèse et éléments traces (Zn, Pb, Cu, Ni, Co...).

La spectroscopie EXAFS donne une information structurale *moyenne* sur tous les environnements de l'atome cible dans la matrice. Ceci est un handicap majeur pour l'étude d'échantillons de sol qui sont par nature multi-composants et où les éléments traces sont, dans la grande majorité des cas, supposés être sous plusieurs formes cristallochimiques. L'étude d'échantillons bruts permettra, dans le meilleur des cas, d'identifier une, voire deux, espèces majoritaires. Pour affiner cette analyse, des traitements chimiques et physiques ont été réalisés afin d'essayer de concentrer certaines fractions. Des spectres EXAFS ont été systématiquement enregistrés sur des fractions brutes et traitées par l'eau oxygénée de façon à éliminer les complexes métallo-humiques et renforcer le signal de la fraction minérale. Des enregistrements ont également été

* : voir annexe A

effectués sur des fractions granulométriques pour essayer d'enrichir certaines phases porteuses. Enfin, des mesures en polarisation ont été réalisées sur des fractions argileuses de façon à déterminer aussi précisément que possible l'état cristallochimique du zinc dans les fractions fines qui sont généralement les plus riches en métaux lourds.

Le manuscrit comporte six parties. Dans la première nous présenterons les principales méthodes chimiques et physiques d'étude de la spéciation des éléments traces dans les sols. Pour chacune d'entre elles nous discuterons ses avantages et inconvénients ou limitations. Puis dans une seconde partie nous ferons une synthèse de l'état des connaissances du comportement cristallochimique des éléments traces dans les principaux constituants organiques et minéraux des sols obtenu à partir d'études par absorption X. Enfin, les résultats obtenus sur chacun des sols seront présentés et discutés dans les chapitres suivants.

CHAPITRE 1

MÉTHODES D'ÉTUDE DE LA FORME CHIMIQUE DES ÉLÉMENTS TRACES

1. 1. INTRODUCTION

Il existe plusieurs moyens d'accéder à la forme chimique des éléments traces présents dans les sols :

- en utilisant des traitements chimiques, de séparation et d'enrichissement des phases porteuses
- en utilisant des méthodes structurales telles que :
 - la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS). Ce terme générique inclut la spectroscopie EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) et XANES (X-ray absorption near edge structure)
 - la diffraction des rayons X (DRX)
 - la microscopie ou la microsonde électronique.

Les principaux traitements chimiques généralement utilisés ainsi que les deux premières méthodes structurales sont décrits dans ce chapitre afin de préciser leurs avantages, leurs limitations et leurs complémentarités. Le mode opératoire utilisé dans le cadre de ce travail est ensuite présenté.

1. 2. LES TRAITEMENTS CHIMIQUES

1. 2. 1. Introduction

Dans les sols, les sédiments et les déchets, les métaux peuvent être présents sous forme d'ions échangeables et dans une panoplie de composés organiques et inorganiques. Ces derniers peuvent être des silicates, des sulfates, des phosphates, des carbonates, des sulfures (Hirner, 1992 ; Parveen et al, 1994 ; Das et al, 1995) des oxydes de fer et de manganèse. Une grande variété de produits chimiques ont été utilisés pour tenter d'extraire aussi *sélectivement* que possible les métaux associés à chacune de ces familles de composés (Das et al, 1995). Lors d'une extraction dite *sélective*, un échantillon solide est mis en contact avec un complexant sensé solubiliser une famille de composés précis, libérant par la même les métaux qu'elle contient. Les éléments solubilisés sont ensuite analysés par des techniques spectrométriques (FAAS : absorption atomique, ETAAS : absorption atomique électrothermique, ICP-OES et ICP-MS : émission atomique) (Quevauviller et al, 1994 ; Das et al, 1995 afin de déterminer leur concentration.

Une extraction *sélective* unique permet d'accéder aux concentrations en métaux solubilisés par un seul complexant ou groupe de complexants. Les informations obtenues sont par conséquent réduites. On utilise souvent plusieurs extractions successives effectuées les unes à la suite des autres, sur un même échantillon, afin de déterminer la concentration des métaux présents dans des familles minérales ou organiques de différentes natures. Cette ensemble d'extractions sélectives est connu sous le nom d'extractions *séquentielles*.

1. 2. 2. Extractions séquentielles

Tessier et al (1979) ont été parmi les premiers à décrire une méthode d'extraction séquentielle qui est encore largement utilisée de nos jours pour étudier la forme chimique des éléments dans des matrices diverses (Hirner, 1992) (figure 1-1). Le protocole expérimental se compose de plusieurs étapes successives :

- dans une première étape, la fraction échangeable est extraite par du chlorure de magnésium. $MgCl_2$ est préféré à l'acétate d'ammonium car ce dernier peut attaquer les carbonates et donc conduire à surestimer la fraction échangeable.
- dans une seconde étape, de l'acétate de sodium ajustée à $pH=5$ par de l'acide acétique molaire est choisie car elle dissout complètement les carbonates.
- dans une troisième étape, les oxydes de fer et de manganèse sont solubilisés par un mélange hydroxylamine et d'acide chlorhydrique ($NH_2OH-HCl$) dans 25% d'acide acétique ($pH=2$).
- dans une quatrième étape, le mélange eau oxygénée, acide nitrique et acétate d'ammonium ($H_2O_2-HNO_3-CH_3COONH_4$) est utilisé pour détruire la matière organique et solubiliser les métaux qu'elle complexe.
- dans une dernière étape, la concentration résiduelle en éléments traces est obtenue, après dissolution dans un mélange d'acides fluorhydrique et perchlorique.

Il est important de noter que l'ordre et les conditions d'application des différents réactifs (temps de mise en contact, pH , température...) sont très strictes et influencent beaucoup la quantité de métaux solubilisés à chacune des étapes. D'autres réactifs peuvent éventuellement être utilisés (Hirner, 1992 ; Das et al, 1995). Ainsi, les cations échangeables peuvent être libérés par $MgCl_2$ (Tessier et al, 1979), KNO_3 (Sposito et al, 1982), $Mg(NO_3)_2$ (Shuman et Hargroves, 1985) ou CH_3COONH_4 (Hirner, 1992). Il est également possible de solubiliser les oxydes de manganèse indépendamment des oxydes de fer (Shuman et Hargrove, 1985 ; Hirner, 1992 ; Das et al, 1995). Ceci aboutit à un grand nombre de protocoles (Das et al, 1995) ne facilitant pas la comparaison des résultats entre laboratoires. Un besoin de standardisation s'est donc rapidement fait sentir. La Commission Européenne a préconisé un protocole qui se compose de 3 extractions utilisant successivement l'acide acétique, l'hydrochlorure d'hydroxylamine ($NH_2OH.HCl$) et une attaque par l'eau oxygénée mélangée à de l'acétate

d'ammonium. Ces extractions, comportant un mode opératoire précis, ont été testées dans plusieurs laboratoires européens (Quevauviller et al, 1994).

Nous allons voir à présent quels sont les avantages et les inconvénients des extractions sélectives.

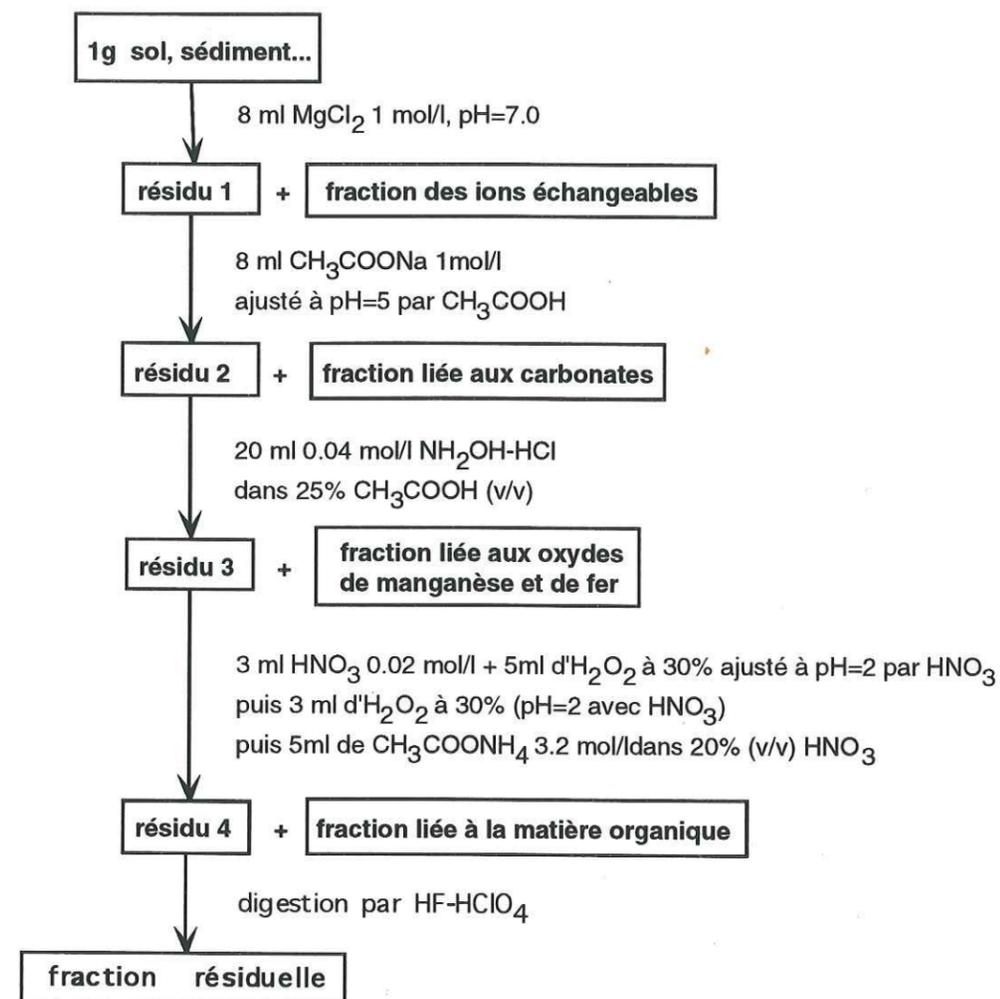


Figure 1-1: Protocole d'extractions séquentielles de Tessier (d'après Tessier et al, 1979).

1. 2. 3. Principaux avantages

Les principaux avantages des extractions dites *sélectives* sont les suivants :

1) L'évaluation et la prédiction de la mobilité des éléments chimiques

Les procédures appliquées lors des extractions chimiques ne sont pas très éloignées des processus naturels. Les constituants des sols et des sédiments sont continuellement en contact avec des molécules complexantes solubles qui contiennent des groupes fonctionnels voisins de ceux utilisés dans les extractions chimiques. La différence principale entre les extractions effectuées en laboratoire et dans la nature porte sur les échelles de temps (Hirner, 1992). Néanmoins, les

traitements chimiques permettent d'évaluer de façon semi-quantitative la solubilité d'un élément, et ainsi de prédire le comportement d'une matrice contaminée.

2) La précision des mesures

Les dosages analytiques sont désormais très précis. Pour le vérifier, Quevauviller et al (1994) ont comparé différentes mesures de concentration réalisées dans plusieurs laboratoires par ICP, ETAAS et FAAS. Les résultats sont semblables au dessus de $10\mu\text{g/l}$ avec un coefficient de variation de 10%. En dessous de cette valeur de concentration, les mesures sont peu cohérentes ce qui démontre les difficultés rencontrées par certains laboratoires pour accéder à de tels niveaux de dilution (Quevauviller et al, 1994).

3) Les contraintes de temps et de coût

Le coût des extractions sélectives est relativement peu élevé. De plus, elles ne nécessitent pas, comme la spectroscopie EXAFS, de réserver un appareil de mesure plusieurs mois à l'avance pour un temps limité d'utilisation et donc pour un nombre limité d'échantillons. Les extractions séquentielles peuvent être appliquées à de grandes séries d'échantillons.

1. 2. 4. Principaux inconvénients

Les principales limitations des extractions sélectives ont été décrites dans plusieurs articles de synthèse : Hirner (1992) ; Quevauviller et al (1994) ; Sheppard et Stephenson (soumis). Ils concernent :

1) *Le manque de sélectivité de l'extractant*

Comme cela a été signalé précédemment (§1.2.2.), 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). Par ailleurs, l'eau oxygénée qui est habituellement utilisée pour oxyder la matière organique (Hirner, 1992) et les sulfures (El Ghobary et Latouche, 1986) attaque en partie les silicates et les oxydes de manganèse (Collectif, 1978 ; Tessier et al, 1979). L'hypochlorite de sodium (NaOCl) et le chloroforme (CHCl_3) ont parfois été utilisés en remplacement de H_2O_2 . Le traitement par CHCl_3 est réservé exclusivement à des échantillons riches en hydrocarbures solubles (Collectif, 1978) alors que l'hypochlorite de sodium peut oxyder le fer divalent, ce qui peut conduire à une modification de la charge des silicates et oxydes et altérer leurs propriétés physico-chimiques et structurales (Moore et Reynolds, 1989). Par ailleurs, il a été montré que NaOCl extrait moins de zinc et de plomb lié à la matière organique que l'eau oxygénée (Rudd et al, 1988). Le manque de sélectivité de l'extractant vis à vis des constituants de la matrice constitue donc un des problèmes majeurs des extractions dites *sélectives* mais il n'est pas le seul.

2) *Le devenir des cations solubilisés*

Les métaux libérés par la dissolution de la matrice hôte peuvent se réadsorber sur d'autres constituants ou bien précipiter dans des phases néoformées (Das et al, 1995).

3) *Les effets de matrice*

Les relations structurales et texturales particulières entre les différentes phases présentes dans l'échantillon peuvent modifier la quantité de métaux solubilisés par des extractions chimiques. Par exemple, il existe parfois une occlusion des espèces métalliques pouvant fausser les résultats. L'un des exemples classiques concerne le recouvrement par la matière organique des oxydes de manganèse. Ces derniers ne peuvent être solubilisés en totalité qu'après destruction de la matière organique.

4) *La reproductibilité des mesures*

Les mêmes protocoles d'extractions séquentielles ont été utilisés plusieurs fois afin de tester la reproductibilité des mesures. Des analyses en répliquat d'un même échantillon ont montré que toutes ces variations étaient généralement inférieures à 10% (Sheppard et Stephenson, 1997). Cependant, une bonne répétabilité n'implique pas nécessairement une validité des mesures. En effet, de nombreux paramètres expérimentaux influent sur les quantités de métaux extraits. Les principaux sont : La durée de l'extraction, le rapport massique solide/solution, la méthode de filtration employée, l'intensité et le mode d'agitation. D'autres aspects opérationnels sont également importants. Ainsi, chaque résidu est lavé à l'eau distillée avant toute nouvelle extraction sans que l'eau de lavage soit toujours analysée. Le séchage à l'air, à l'étuve ou au lyophilisateur peut changer la répartition des cations dans les phases anoxiques (Schuman, 1980 ; Förstner, 1993). Enfin, les extractions séquentielles nécessitent de nombreuses manipulations et l'utilisation de réactifs et de solution de lixiviation faiblement concentrées : Une contamination est donc toujours possible.

5) *Le manque d'échantillons de référence*

Il n'existe pas beaucoup d'échantillons de référence permettant de faire des calibrations inter-laboratoires.

6) *La non détermination des phases porteuses de métaux*

A supposer que les réactifs chimiques utilisés soient réellement "sélectifs", ils ne permettent pas d'identifier les phases porteuses. Les métaux sont répartis seulement selon leur appartenance à de grandes familles de composés (silicates, matière organique...) et la spéciation est alors déterminée de façon opérationnelle.

7) La non reconnaissance des mécanismes de piégeage des métaux

Les extractions chimiques ne permettent pas d'accéder aux mécanismes cristallochimiques de piégeage des métaux. Ces informations structurales sont pourtant essentielles puisque la solubilité d'un métal est déterminée en grande partie par ses caractéristiques chimiques (degré d'oxydation) et structurales : coordinence, adsorption ou fixation dans le réseau cristallin des constituants minéraux ou complexation par les molécules organiques.

1. 2. 5. Conclusion

Il est possible d'évaluer rapidement la solubilité d'un élément dans une matrice à l'aide d'extractants chimiques. Ceci présente un intérêt certain pour le diagnostic et la prédiction. Cependant, comme cela est de coutume à chaque fois qu'un nouveau procédé est mis au point ou qu'une nouvelle méthode apparaît, l'EXAFS ne faisant pas exception à la règle, certains auteurs ont surévalué les possibilités des extractants chimiques prétendant en particulier qu'il était possible d'accéder aux formes chimiques d'un élément dans la matrice. Ceci est exagéré, voire erroné dans l'immense majorité des cas. Nous allons voir, à présent, dans quelle mesure cette spéciation peut être déterminée par des méthodes physiques.

1. 3. LES METHODES PHYSIQUES

1. 3. 1. La diffraction des rayons X (DRX)

1. 3. 1. 1. Introduction

Lors d'une expérience de diffraction X, un échantillon est irradié par un faisceau monochromatique de rayons X de longueur d'onde λ selon un angle θ . Les rayons sont diffractés par les plans cristallins hkl selon la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad d : \text{distance inter-réticulaire} \quad [1-1]$$

En faisant varier θ , on obtient pour certains angles particuliers des pics de diffraction X dont la position, l'intensité et la forme sont caractéristiques de la nature et de la structure du minéral étudié.

Les constituants d'une matrice sont identifiées en comparant les raies hkl d'un diffractogramme avec celles de minéraux dont la structure est connue. Les minéraux argileux sont déterminés en réalisant des dépôts orientés dans le plan de leurs feuillets ce qui permet de renforcer les raies basales $00l$ et ainsi de différencier les grandes familles d'argiles : TO (T : couche tétraédrique ; O : couche octaédrique) vers 7.1Å (kaolinite), TOT vers 10Å (illites) ou 14-15Å (smectites) et TOTO vers 14.2Å (chlorites). Cette identification peut être affinée en utilisant des traitements chimiques et physiques (éthylène-glycol, hydrazine, chauffage).

1. 3. 1. 2. Principaux avantages

Les principaux avantages de la diffraction X sont les suivants :

1) La facilité d'accès des diffractomètres

La diffraction X ne nécessite pas l'utilisation du rayonnement synchrotron. Bon nombre de laboratoires sont équipés de diffractomètres et l'accessibilité est facile.

2) L'existence d'une base de données importante

La diffraction X est la technique de choix pour déterminer la structure des minéraux bien cristallisés. La position angulaire et l'intensité des raies de diffraction caractéristiques de chacune des phases minérales sont contenues dans le fichier JCPDS (Nuffield, 1966). L'identification des minéraux présents dans une matrice multi-phasique (sol, sédiment, boue...) est aujourd'hui relativement aisée par la disponibilité de cette base de données et l'existence de programmes informatiques de recherche automatique des phases présentes.

En dépit de ces avantages indéniables, cette technique est cependant mal adaptée à la reconnaissance des phases contenant des métaux lourds.

1. 3. 1. 3. Principaux inconvénients

Les inconvénients de la diffraction X sont les suivants :

1) Le manque de sensibilité aux phases mal cristallisées ou adsorbées

Dans le cas d'une substitution isomorphique, le facteur de structure du minéral change ce qui se traduit par une variation d'intensité des pics de diffraction. L'élément trace est par définition, "minoritaire" dans le réseau. Ces changements sont donc quasiment imperceptibles. L'élément trace peut également avoir précipité sous forme d'une phase pure. S'il s'agit d'un (oxy)hydroxyde, il est plutôt mal cristallisé, ses pics de diffraction sont larges et peu nombreux. Des cristallites bien cristallisés peuvent éventuellement se former et donner lieu à des raies identifiables, mais ceci est assez peu fréquent. Par exemple, Cotter-Howells et al (1994) ont pu identifier par cette méthode la présence d'une pyromorphite-Ca $((Pb,Ca)_5(PO_4)_3Cl)$ dans des sols pollués par des déchets miniers. Nous verrons au chapitre 5 que nous avons réussi à déceler des formes minéralisées du zinc par diffraction dans des sols contaminés de Belgique. Cependant cette méthode n'est pas sensible à la fraction de métaux adsorbés sur des surfaces minérales ce qui représente un handicap majeur vu que la plupart des réactions chimiques dans le milieu naturel sont initiées à l'interface minéral/solution (voir le chapitre 2).

2) La limite de détection

La limite de détection d'une phase cristallisée est comprise entre 1 et 3% massique. Dans la plupart des milieux contaminés, la concentration des éléments toxiques est inférieure à 0.5-1% (Loué, 1987 ; Pattan, 1993 ; Ravishankar et al, 1994 ; Milacic et Stupar, 1995) ce qui exclu la détermination des phases porteuses par cette technique. Par conséquent, il est nécessaire de les préconcentrer par des méthodes chimiques et/ou physiques (Mattigod et al, 1986 ; Kirby et Rimstidt, 1993 ; Cotter-Howells et al, 1994).

3) Le chevauchement des pics de diffraction

Le diffractogramme X d'un échantillon de sol, de sédiment ou de déchet est constitué d'un grand nombre de phases et donc de pics. Leurs chevauchements ne facilite pas l'identification des phases minoritaires (Liebhafsky et al, 1972).

1. 3. 1. 4. Conclusion

En raison de ses nombreuses limitations, la diffraction X est mal adaptée à l'identification des phases métallifères précipitées présentes dans le milieu naturel et son utilisation est limitée à quelques cas particuliers (Olson et Skogerboe, 1975 ; Kalbasi et al, 1978 ; Biggins et Harison, 1980 ; Mattigod et al, 1986 ; Cotter-Howells et al, 1994).

1. 3. 2. La spectroscopie EXAFS*

1. 3. 2. 1. Introduction

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) est classiquement subdivisée en deux méthodes connues sous le nom d'EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) et de XANES (X-ray absorption near edge structure) qui correspondent à des phénomènes physiques distincts et fournissent donc des informations complémentaires. La spectroscopie EXAFS sonde l'environnement chimique et structural autour d'un atome cible entre 1 et 6Å. Elle permet de déterminer le degré d'oxydation et la coordinence de cet atome, l'identité et le nombre de ses proches voisins atomiques ainsi que les distances interatomiques sur quelques angströms, indépendamment de la nature des éléments chimiques présents à plus grande distance dans la matrice. La spectroscopie XANES donne, quant à elle, des informations complémentaires sur le degré d'oxydation et la coordinence de l'atome cible. Ces dernières années, avec l'avènement de sources de rayonnement synchrotron de 2^{ème} (SRS à Daresbury, Grande-Bretagne) et de 3^{ème} génération (ESRF à Grenoble), la limite de détection des éléments chimiques dont le numéro atomique est supérieur à ~22 (Ti) a été abaissée à quelques

* : La méthode est décrite dans l'annexe A

centaines de mg/kg. Ces valeurs sont inférieures aux concentrations de la plupart des polluants habituellement rencontrés dans les matrices contaminées.

1. 3. 2. 2. Principaux avantages

Les principaux avantages de l'EXAFS sont :

1) La sélectivité chimique

La plupart des éléments peuvent être étudiés en EXAFS à la différence d'un grand nombre de méthodes spectroscopiques. Les spectres d'absorption X sont enregistrés au seuil K ou L d'un élément (Charlet et Manceau, 1993). Sauf cas particulier comme par exemple Se et Pb (figure 1-2), ces seuils sont le plus souvent séparés de plusieurs centaines d'eV et n'interfèrent donc pas. Dans le cas où l'échantillon est polymétallique, il est possible d'étudier successivement l'environnement structural moyen de chacun des éléments présents on peut enregistrer plusieurs seuils d'absorption X afin d'avoir des informations complémentaires sur la nature des phases présentes (figure 1-2).

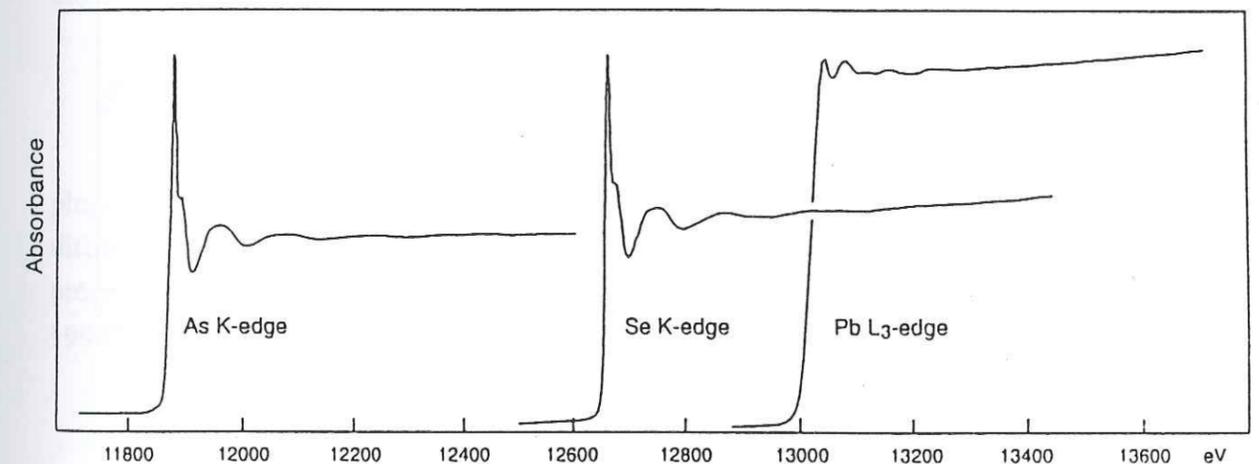


Figure 1-2 : Emplacement des seuils d'absorption X de l'arsenic, du sélénium et du plomb (d'après Manceau et al, 1997).

2) L'ordre local

La spectroscopie EXAFS est sensible à l'environnement moyen autour d'un atome cible jusqu'à 5-6Å et non aux grandes distances ce qui la différencie de la diffraction X. En conséquence, l'étude des minéraux mal cristallisés, largement répandus dans l'environnement, et des complexes organiques est possible par cette technique. Cet avantage sera illustré par un exemple. Des échantillons de goethite (αFeOOH) et de ferrihydrite 2 raies (2Fh) ont été enregistrés en DRX et en EXAFS (figure 1-3). Le diffractogramme de la goethite se compose de nombreuses raies hkl alors que celui de la

ferrihydrate ne comporte que deux raies de diffraction à 2.59Å et à 1.49Å. La structure à grande distance de ces deux oxydes est bien différente : La goethite est bien cristallisée alors que la ferrihydrate ne l'est pas. Il est donc impossible par cette méthode de déterminer la structure de la ferrihydrate. La fonction de distribution radiale (FDR) obtenue à partir du spectre EXAFS* de la goethite présente plusieurs pics résultant de la contribution des premières couches atomiques entourant les atomes de fer (figure 1-3b). Le pic n°1 correspond aux 6 atomes d'oxygène de l'octaèdre Fe-(O,OH)₆. A plus grande distance, deux pics notés 2 et 3 correspondent aux interactions Fe-Fe. Le premier provient des paires Fe-Fe à 3.01Å situées de part et d'autre des arêtes. Le second correspond à des contributions Fe-Fe par arêtes à 3.28Å et par sommets doubles à 3.46Å (figure 1-4). On constate que les FDR de la goethite et de la ferrihydrate sont similaires. Cette dernière possède donc une structure locale semblable à celle de la goethite (Manceau et Drits, 1993).

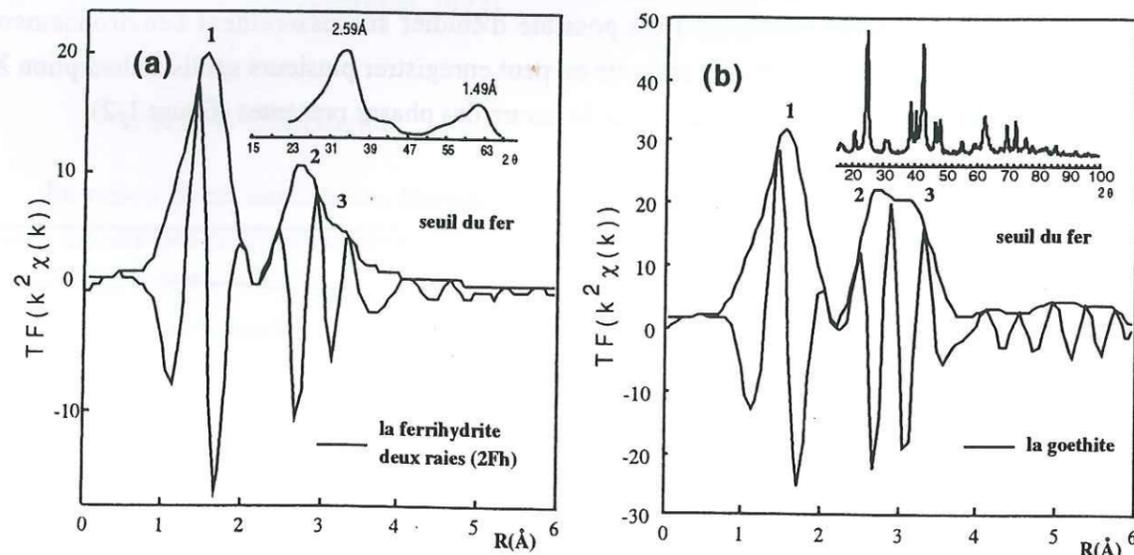


Figure 1-3 : Fonctions de distribution radiale (FDR) au seuil du fer et diffractogrammes X de la ferrihydrate^(a) (2Fh) (radiation CuK α) et de la goethite^(b) (α FeOOH) (radiation CoK α) (d'après Drits et al, 1993a ; Spadini et al, 1994).

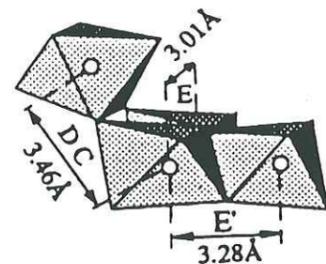


Figure 1-4 : Approche polyédrale de la structure de la goethite (α FeOOH) et de la ferrihydrate (d'après Manceau et Drits, 1993).

* : voir annexe B

Il sera montré au chapitre suivant que cette méthode permet également d'accéder à la structure des complexes de surface sur ces mêmes oxydes de fer. Ceci est en dehors des possibilités de la diffraction des rayons X.

3) L'absence de perturbation de la matrice

L'enregistrement d'un spectre EXAFS ne perturbe pas l'échantillon ce qui n'est pas le cas des extractions chimiques. Il s'effectue généralement à température ambiante et à pression atmosphérique. D'autre part, cette technique peut s'appliquer à l'étude des solides, des liquides et des gaz. Par conséquent, elle est bien adaptée à l'étude d'échantillons naturels, qu'ils soient sous forme de solutions, de suspensions, de pâtes ou de poudres (Charlet et Manceau, 1993).

4) La limite de détection

Les limites de détection dépendent de plusieurs facteurs et ne peuvent pas être données de façon absolue. Elles sont fonction :

- de la composition chimique de la matrice dont dépend pour l'essentiel le bruit de fond,
- de la nature de l'élément sondé. Pour un seuil donné, le rendement de fluorescence augmente de façon monotone avec Z et donc la limite de détection diminue quand Z augmente.
- de l'intensité des rayons X
- de l'efficacité, du taux de comptage et de la discrimination en énergie du détecteur.

La limite de détection est comprise entre 0.03 et 0.05% (300 à 500 mg/kg) en masse pour la plupart des métaux lourds. Elle est par conséquent inférieure de deux ordres de grandeur à celle de la diffraction X (1-3% en masse). Cette limite est inférieure à la concentration de la plupart des métaux présents dans les milieux contaminés (Cotter-Howells et al., 1994 ; Manceau et al, 1996 ; Séry et al, 1996).

1. 3. 2. 3. Principaux inconvénients

Les inconvénients de l'EXAFS sont les suivants :

1) Le manque de sensibilité aux phases porteuses minoritaires

L'EXAFS est sensible à l'ordre local moyen autour de l'atome cible. Cela veut dire que l'information structurale obtenue est une moyenne des différents environnements locaux pondérés par leur poids relatif. Donc, si l'élément est présent dans l'échantillon sous plusieurs formes, il sera très difficile de les identifier individuellement. En pratique, on peut estimer qu'une espèce chimique est détectable si sa fraction est au moins égale à 30 ou 50% (Manceau et al, 1996). Cette technique s'adresse donc aux formes majoritaires d'un élément donné (Manceau et al, 1996 ; Séry et al, 1996 ; Cotter-Howells et al, 1994).

Le couplage de l'EXAFS avec les extractions chimiques et les traitements physiques permet, dans une certaine mesure, de détecter certaines formes minoritaires.

2) Le manque de résolution spatiale

Une phase peut être minoritaire mais localement concentrée (effet de "pépité"). Il est donc intéressant de focaliser le faisceau de rayons X sur l'échantillon. La surface d'impact du faisceau sur l'échantillon est, par exemple, de 300µm sur la ligne D32 de l'ESRF. La résolution volumique est obtenue en multipliant cette surface par la longueur de pénétration des rayons X, variable selon la constitution de la matrice. Par exemple, au seuil du zinc (à environ 10keV) la longueur d'absorption ($I/I_0=e^{-1}=0.37$) d'une matrice qui serait constituée uniquement de smectite magnésienne (stevensite...) est de 170µm. En pratique, cette valeur est supérieure car la densité d'un échantillon pulvérulent est inférieure à la densité théorique moyenne de ses constituants en raison de la présence d'air entre les grains. On peut estimer que la pénétration des rayons X au seuil du zinc dans un échantillon moyen de sol est de l'ordre de 200-400µm. Ce calcul montre qu'il n'est pas utile de diminuer la surface d'analyse en dessous de quelques centaines de µm car alors la profondeur de pénétration serait bien supérieure à la surface analysée. En conséquence, le volume minimum analysé à 10keV est typiquement de $\pi \frac{(300)^3}{4} \approx 0.02mm^3$.

3) Les interférences entre les éléments

Lorsqu'une matrice contient quelques centaines de ppm d'un élément de numéro atomique Z et quelques pourcents d'un autre élément de numéro atomique légèrement inférieur (Z-1, Z-2...) le signal de fluorescence mesuré est alors la somme des intensités provenant des atomes Z, Z-1 ou Z-2... Le signal EXAFS de l'élément Z est alors "noyé" dans un important bruit de fond issu des éléments Z-1, Z-2... ce qui ne facilite pas la mesure. Le seul remède consiste alors à utiliser un détecteur résolu en énergie et à haut taux de comptage. Ces détecteurs sont très coûteux et très peu de spectromètres en sont équipés. Mais même avec ce type de détecteur, l'enregistrement d'un spectre de cobalt contenu dans un oxyhydroxyde de fer ([Fe]≈40%) reste très difficile, et la limite de détection des atomes de cobalt dans ce cas précis se situe aux alentours de 0.5 à 1%.

1. 3. 2. 4 Conclusion

La spectroscopie EXAFS est particulièrement bien adaptée à l'analyse structurale des éléments traces contenus dans des matrices chimiquement complexes et structuralement hétérogènes. Cette technique permet d'identifier, dans le meilleur des cas, la nature de la ou des phase(s) porteuse(s) majoritaire(s).

1. 3. 3. Comparaison entre la DRX et l'EXAFS

Une étude comparative par EXAFS et DRX de plusieurs carbonates va permettre de mieux comprendre les possibilités de ces deux méthodes physiques. Le tableau 1-1 contient les positions et les intensités relatives des raies de diffraction X de 6 carbonates. La smithsonite ($ZnCO_3$), la sidérite ($FeCO_3$), la rhodochrosite ($MnCO_3$), l'otavite ($CdCO_3$), et la calcite ($CaCO_3$) cristallisent dans le système rhomboédrique et sont isostructuraux (Borodin, 1979 ; Effenberger et al, 1981). Par contre, la cérusite ($PbCO_3$) est un carbonate de structure type aragonite et cristallise dans le système orthorhombique (Chevrier et al, 1992).

On constate que les distances interréticulaires *hkl* des cinq premiers minéraux suit l'ordre des rayons ioniques, des paramètres de maille et des distances métal-oxygène (tableau 1-1). Néanmoins, les positions de ces raies sont proches les unes des autres. Il est difficile, voire impossible, de différencier $ZnCO_3$ de $FeCO_3$ à partir de leur seul diffractogramme X. D'autre part, $CdCO_3$ est intermédiaire entre $MnCO_3$ et $CaCO_3$. Donc même si le cadmium est localisé dans une phase pure d'otavite, on aura du mal à la distinguer d'un mélange physique $MnCO_3$ - $CaCO_3$ ou d'une solution solide $(Mn,Ca)CO_3$ dont les paramètres de maille sont intermédiaires entre les deux pôles purs.

La situation est encore plus complexe dans le milieu naturel. Si $ZnCO_3$ et $CdCO_3$ sont présents, il est hautement probable que d'autres carbonates le seront également tel que la calcite. Donc on aura, soit un mélange de phases, soit des solutions solides, soit les deux à la fois. Dans le premier cas, les raies de diffraction se chevauchent et sont élargies, ce qui ne permet pas de conclure à la présence de $ZnCO_3$ ou de $CdCO_3$. Dans le second cas, la position des raies est intermédiaire et la solution n'est pas univoque.

Tableau 1-1 : Positions (en Å) et intensités relatives (entre parenthèses) des raies de diffraction X de poudre de différents carbonates. Les paramètres de maille (a,b,c) et les groupes d'espace sont indiqués.

raies <i>hkl</i>	$ZnCO_3$ smithsonite	$FeCO_3$ sidérite	$MnCO_3$ rhodochrosite	$CdCO_3$ otavite	$CaCO_3$ calcite	$PbCO_3$ cérusite
0 1 2	3.55 (50)	3.59 (25)	3.66 (35)	3.78 (80)	3.86 (12)	
1 0 4	2.75 (100)	2.79 (100)	2.84 (100)	2.95 (100)	3.03 (100)	
1 1 0	2.33 (25)	2.35 (20)	2.39 (20)	2.46 (35)	2.50 (14)	4.43 (17)
1 1 3	2.11 (18)	2.13 (20)	2.17 (25)	2.24 (8)	2.28 (18)	1.86 (21)
2 0 2	1.95 (25)	1.97 (20)	2.00 (25)	2.07 (25)	2.09 (18)	
0 1 8	1.70 (45)	1.74 (30)	1.77 (30)	1.84 (25)	1.91 (17)	
1 1 6		1.73 (35)	1.76 (35)	1.82 (35)	1.88 (17)	
1 1 1						3.59 (100)
0 2 1						3.50 (43)
0 0 2						3.07 (24)
1 3 0						2.49 (32)
2 2 1						2.08 (27)
JCPDS ⁽¹⁾	8-449	29-696	7-268	8-456	5-586	5-417
groupe d'espace	R-3c	R-3c	R-3c	R-3c	R-3c	Pmcn
a	4.6533	4.6935	4.777	4.930	4.989	5.183
b	4.6533	4.6935	4.777	4.930	4.989	8.503
c	15.028	15.386	15.670	16.270	17.062	6.144
d _{Me-O} (Å)	2.11 ⁽²⁾	2.14 ⁽²⁾	2.19 ⁽²⁾	2.29 ⁽³⁾	2.36 ⁽²⁾	2.69 ⁽⁴⁾

(1) : n° des fiches de diffraction X de poudre ; distances moyennes métal-oxygène (Me-O) : (2) : Effenberger et al, 1981 ; (3) : Borodin, 1979 ; (4) : Sahl, 1974.

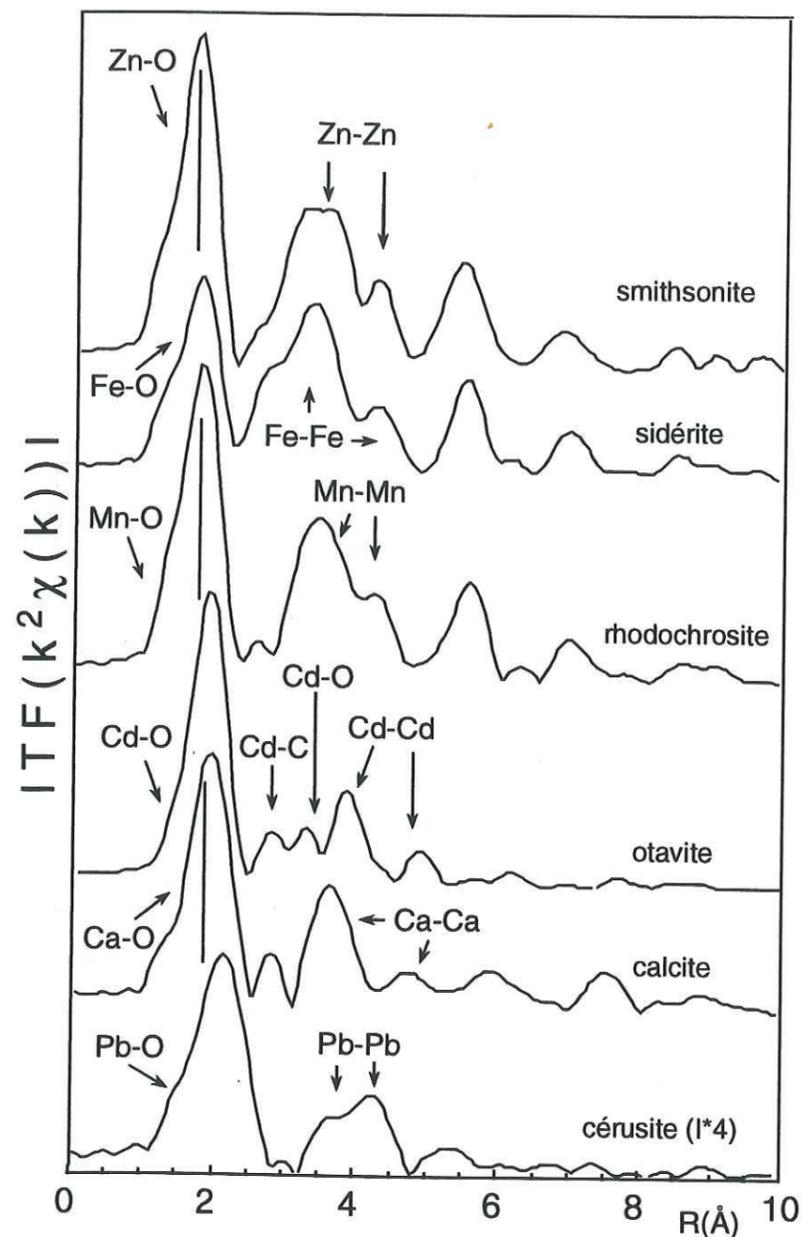


Figure 1-5 : Fonctions de distribution radiale aux seuils : du zinc (smithsonite : $ZnCO_3$), du manganèse (rhodochrosite : $MnCO_3$), du fer (sidérite : $FeCO_3$), du calcium ($CaCO_3$) et du plomb (cérusite : $PbCO_3$: l'intensité I est multipliée par 4). Les spectres EXAFS ont été enregistrés à température ambiante.

Des échantillons naturels ou synthétiques de ces 6 carbonates ont été analysés en spectroscopie EXAFS au seuil de l'élément métallique (Me). Les FDR correspondantes sont tracées sur la figure 1-5. Chacune d'entre elles se compose d'un pic de grande intensité associé au paires Me-O de l'octaèdre. La position de ce pic se déplace logiquement vers les grandes valeurs de R quand la taille du cation augmente. Des pics sont également présents pour $3 < R + \Delta R < 5 \text{ \AA}$ et sont associés aux contributions Me-O, Me-C (des groupements carbonates CO_3) et Me-Me. Leur position dépend de la nature du métal. Cet exemple montre que, comme la DRX, l'EXAFS est sensible aux variations de structure des différents carbonates. Mais à l'inverse de la diffraction X, du fait de sa sélectivité chimique, la spectroscopie d'absorption X permet de sonder l'environnement chimique d'un métal

donné indépendamment des autres éléments. On pourra donc par cette technique identifier la présence de $ZnCO_3$ noyé dans une matrice riche en $CaCO_3$ ou Zn dans une solution solide $(Zn,Ca)CO_3$.

La cérusite a une structure différente des 5 autres carbonates (tableau 1-1) : La première couche anionique autour du plomb se compose de 9 atomes d'oxygène à une distance moyenne de 2.69 \AA , avec un écart type des distances de 0.05 \AA (Sahl, 1974). La grande distribution des distances engendre un désordre structural important, malgré l'existence d'un site cristallographique unique pour le plomb. De plus, le plomb métal a une température de Debye de 105 K qui est très inférieure à celle du fer (470 K). Or, cette température est liée à la rigidité des liaisons interatomiques. La température de Debye de la cérusite n'est pas connue, mais on peut penser qu'elle est relativement peu élevée et, par conséquent, que les atomes de plomb ont une forte agitation à température ambiante. Ces désordres structuraux et thermiques expliquent la faible amplitude des pics de la FDR de ce composé dont l'échelle a été multipliée par 4 sur la figure 1-5. Malgré cela, la forme de la FDR de la cérusite est caractéristique d'une structure carbonatée et, en dépit du fort désordre, on peut aisément identifier le carbonate de plomb par EXAFS.

En définitive, cet exemple choisi parmi les composés du groupe des carbonates montre que la spectroscopie d'absorption X permet d'identifier des phases présentes dans des milieux où elles sont très minoritaires. La diffraction X ne pourra les identifier que si elles sont artificiellement ou naturellement concentrées, et à condition qu'il n'y ait pas trop d'interférences avec les raies de diffraction d'autres espèces structurellement proches.

1. 4. PREPARATION ET ANALYSE DES ECHANTILLONS

1. 4. 1. Présentation

Afin d'étudier la spéciation des éléments traces présents dans des sols pollués, il nous a semblé judicieux de travailler en deux étapes.

Dans un premier temps, des échantillons bruts de sols ont été analysés directement par EXAFS et par DRX. L'étude par EXAFS permet d'accéder à la spéciation majoritaire de l'élément considéré sans altérer la structure initiale de la matrice hôte.

Dans un second temps, ces échantillons ont subi des traitements physiques (tris granulométriques) et chimiques (traitement à l'eau oxygénée, échanges cationiques) afin de concentrer les argiles, d'éliminer la matière organique et les cations échangeables situés pour partie en position interfoliaire dans les argiles. Les tris granulométriques fractionnent les constituants de la matrice en classes de tailles et ne sont donc pas chimiquement agressifs. A l'inverse, le traitement chimique à l'eau oxygénée risque d'attaquer des constituants non organiques. Néanmoins, H_2O_2 est le solvant qui a la meilleure efficacité d'extraction des métaux complexés par la matière organique (Rudd et al, 1988). Ce couplage des méthodes physiques et chimiques doit nous permettre d'identifier des formes secondaires ou tout au moins faciliter celle de la forme majoritaire. Par exemple, l'élimination de la

matière organique diminue la distribution des environnements structuraux autour du métal considéré facilitant ainsi l'identification des fractions minérales hôtes. D'autre part, ce traitement facilite l'orientation des feuillets argileux dans le plan *ab* lors de la confection des films auto-supportés, assurant par la même une meilleure dépendance angulaire des mesures en diffraction X et en EXAFS polarisé. Cette dernière méthode est utilisée pour déceler la présence d'éléments traces dans les minéraux lamellaires (argiles, phyllo-manganates...).

1. 4. 2. Séparations physiques et traitements chimiques

Les principaux traitements physiques et chimiques réalisés sur ces sols ainsi que les analyses effectuées en diffraction et absorption X sont décrits sur le schéma récapitulatif de la figure 1-6. Le protocole d'extraction et de séparation comporte les étapes suivantes :

1) L'extraction de la fraction inférieure à 40µm

Dans un premier temps, le sol brut est séché à l'étuve à 50°C. Il est ensuite tamisé à sec à 1mm puis à 40µm avec apport d'eau distillée ce qui permet d'éliminer les phases grossières et solubles. La fraction inférieure à 40µm est centrifugée et séchée à l'étuve à 50°C. Elle est ensuite pesée.

2) Le traitement par l'eau oxygénée

L'attaque chimique s'effectue sous hotte. Plusieurs grammes de la fraction inférieure à 40µm sont mis en présence de 100cm³ d'eau distillée et de 20cm³ de H₂O₂ à 30%. La suspension est chauffée sur agitateur magnétique à 70°C. Il ne faut pas dépasser cette température afin d'éviter l'évaporation de H₂O₂. La durée du traitement est de 20 minutes. Pendant ce temps, de l'eau oxygénée est ajoutée jusqu'à disparition de l'effervescence due à la réaction chimique. La suspension est alors centrifugée et filtrée (filtre Sartorius à 0.05µm en nitrate de cellulose). Le volume du liquide est mesuré. Les cations (Zn,Pb,Mn,Cr) présents dans la solution sont dosés par ICP. La fraction solide est lavée à l'eau distillée et centrifugée plusieurs fois afin d'éliminer l'eau oxygénée en excès (Collectif, 1978). Pour la plupart des sols, un traitement H₂O₂ a également été réalisé directement sur la fraction inférieure à 1mm ce qui permet de déceler par EXAFS les formes masquées par la matière organique, en absence de fractionnement physique.

3) L'extraction des fractions fines

La fraction argileuse (<2µm) est obtenue par sédimentation. Pour une particule sphérique, le temps de sédimentation est fonction de son diamètre et de la hauteur *x* du trajet dans la colonne (Collectif, 1978 ; Holtzapffel, 1985 ; Moore et Reynolds, 1989) (figure 1-7).

La sédimentation suit la loi de Stokes :
$$t = \frac{190x}{d^2} \quad [1-1]$$

t : temps de sédimentation ; *d* : diamètre des particules (en µm) ; *x* : différence de hauteur (en cm)

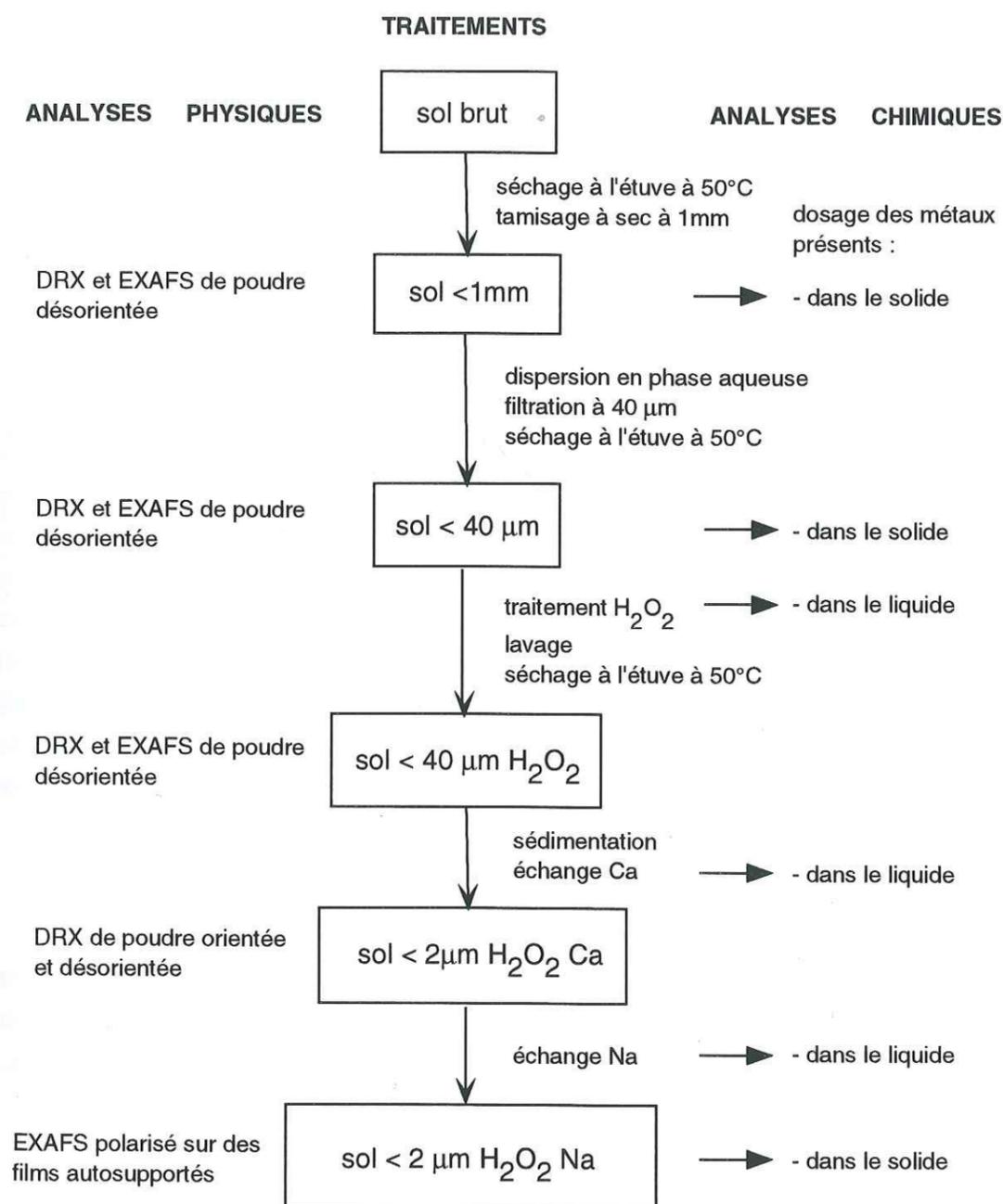


Figure 1-6 : Traitements et analyses chimiques et physiques des sols contaminés par des métaux lourds.

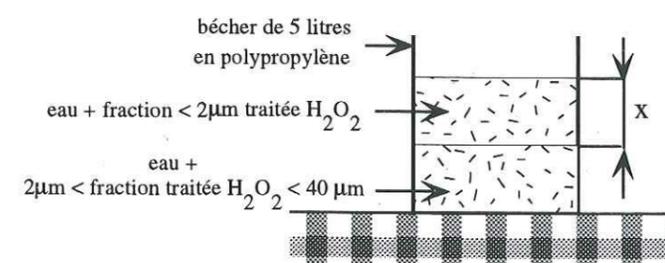


Figure 1-7 : Processus de sédimentation de la fraction inférieure à 40µm traitée par H₂O₂.

Des essais utilisant un sédigraph ont montré que, lors d'une sédimentation, la quantité de particules hors calibre n'excède jamais 5 à 10% de la fraction granulométrique prélevée ce qui montre la validité de la méthode (Holtzapffel, 1985).

En pratique, la sédimentation est réalisée de la façon suivante. La suspension est homogénéisée par agitation et les particules sont dispersées par ultrasons. Ensuite on laisse sédimenter la fraction inférieure à 40 μ m pendant un temps t proportionnel à la profondeur de prélèvement (8 heures équivaut à 10cm, 12 heures à 15cm...) (équation [1-1]). Le liquide contenant la fraction argileuse est récupéré par siphonage, concentré par centrifugation et séché à l'étuve à 50°C.

4) L'échange par le calcium

Les minéraux argileux ont des comportements physiques et des caractéristiques structurales différentes selon la nature du cation interfoliaire. Il est préférable de réaliser les études structurales sur des composés homoioniques (Holtzapffel, 1985). Un premier échange au calcium a été réalisé de façon à remplacer tous les cations interfoliaires monovalents et divalents initialement présents. L'argile calcique est ensuite analysée par DRX de poudre. L'échange est réalisé en dispersant quelques grammes d'argiles dans 50cm³ de Ca(NO₃)₂.4H₂O (1mol/l). La suspension est agitée pendant 3 heures. L'échantillon est ensuite centrifugé, le liquide est filtré à 0.05 μ m (filtre Sartorius en nitrate de cellulose) et stocké à +4°C. Les cations échangés, initialement présents dans l'argile, sont dosés par ICP. Le solide est ensuite lavé à l'eau distillée. L'échange des argiles est complet au bout de 3 traitements.

5) L'échange par le sodium

Le calcium est remplacé par du sodium de façon à disperser les feuillets argileux et faciliter la préparation de films auto-supportés qui seront analysés par EXAFS polarisé. Le mode opératoire de l'échange est pratiquement le même que celui décrit précédemment. On utilise, par contre, une solution de nitrate de sodium à 2mol/l.

1. 4. 3. Détermination minéralogique

L'analyse minéralogique de l'ensemble des échantillons a été réalisée, en partie, par diffraction des rayons X sur un diffractomètre Siemens D5000 équipé d'un détecteur solide Si(Li) Kevex. Certaines espèces minérales ont également été déterminées par spectroscopie EXAFS.

1. 5. CONCLUSION

Les extractions séquentielles sont traditionnellement utilisées pour déterminer la fraction des éléments traces présents dans les différents constituants des sols. Cette approche opérationnelle est cependant très indirecte et tend aujourd'hui à être complétée par des méthodes physiques. Les traitements chimiques perturbent la matrice initiale et ne permettent pas d'identifier la nature des espèces minérales ou organiques auxquelles les éléments traces sont associés. Les différentes formes chimiques d'un élément trace sont classées selon leur appartenance à des "familles chimiques" qui n'ont qu'un rapport éloigné avec les espèces porteuses. D'autre part, un métal peut être présent dans un même minéral dans plusieurs sites cristallographiques : en position interfoliaire (pour les argiles), adsorbé sur sa surface ou substitué dans le réseau cristallin. Les extractions sélectives ne permettent pas d'accéder à ce niveau de détail. La spectroscopie EXAFS peut, au moins en théorie sur des sols, et de façon bien établie sur des composés de référence, accéder à ce type d'information car elle est sensible à l'environnement immédiat autour d'un atome cible et ceci indépendamment de la cristallinité de la phase porteuse. Enfin, les éléments traces peuvent être étudiés à des teneurs comprises entre 300 et 500 mg/kg sans préconcentration.

Dans ce travail, l'étude par EXAFS a été couplée, pour la première fois, aux techniques de séparation physiques et d'extractions chimiques. Nous verrons que l'association de ces approches permet d'affiner l'analyse de la spéciation par rapport aux études réalisées sur les seules matrices brutes.

FIXATION DES ÉLÉMENTS TRACES
PAR LES CONSTITUANTS DES SOLS

2. 1. INTRODUCTION

Dans les sols, les métaux peuvent être complexés par la matière organique ou fixés par les silicates, les phosphates, les sulfates, les oxydes de manganèse, de fer ou d'aluminium... Les sols étant généralement des milieux oxydants, les sulfures sont le plus souvent absents. La proportion d'un métal associé à l'un ou l'autre des constituants varie en fonction des conditions physico-chimiques du milieu (pH, pE, minéralogie du sol, quantité d'eau, température...) (Sappin-Didier, 1995).

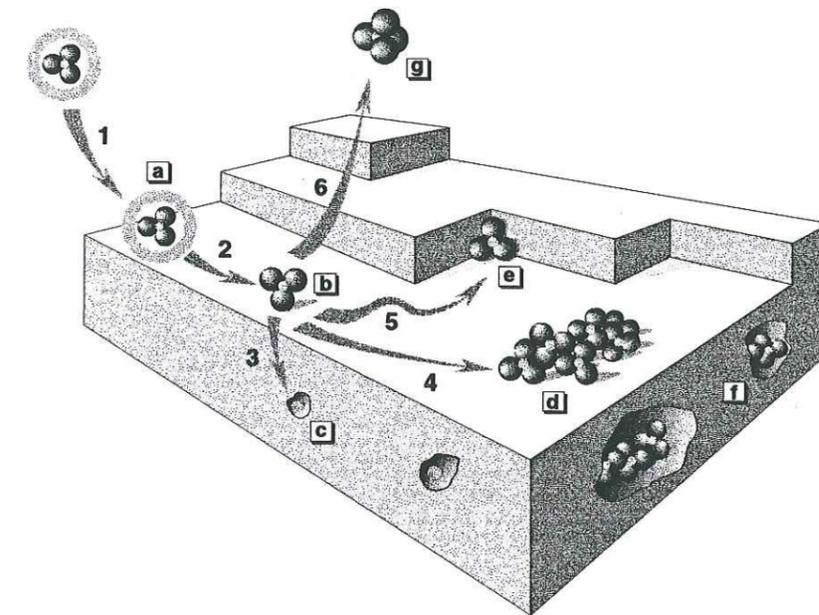


Figure 2-1 : Représentation des différents mécanismes de fixation des ions à l'interface solide/solution. Adsorption⁽¹⁾ sous forme de complexe de sphère externe^(a) ; perte de sa sphère d'hydratation⁽²⁾ et formation d'un complexe de sphère interne^(b) ; diffusion dans le réseau cristallin⁽³⁾ et substitution 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).

Les ions présents dans la phase aqueuse sont susceptibles de s'adsorber sur les surfaces minérales selon différents mécanismes (figure 2-1) :

- L'ion est retenu sur la surface par des forces de nature coulombienne et garde sa sphère d'hydratation. On parle alors de complexe de sphère externe.

- L'ion perd sa sphère d'hydratation. Il est retenu sur la surface par une ou plusieurs liaisons chimiques et forme un complexe de sphère interne. Celles-ci sont par nature plus fortes que les interactions de nature coulombienne.

- Le complexe de sphère interne peut ensuite polymériser et donner lieu à un précipité de surface.

- L'ion peut également diffuser dans le réseau cristallin du substrat et remplir des lacunes ou se substituer aux ions initialement présents.

Nous allons voir à travers des exemples précis comment la spectroscopie EXAFS et la diffraction X permettent d'identifier ces mécanismes de fixation des métaux.

2. 2. FIXATION PAR LES ARGILES

Des informations détaillées concernant les structures et propriétés des argiles sont disponibles dans les livres suivants : Holtzapffel, 1985 ; Caillère et al., 1982a et b ; Collectif, 1978 ; Décarreau, 1990, Moore et Reynolds, 1989.

2. 2. 1. Structure

Les argiles sont des silicates hydratés et microcristallisés d'aluminium, de magnésium ou de fer et possèdent une structure lamellaire (phyllites). Les minéraux argileux sont formés d'un empilement de couches octaédriques (notées O) et de couches tétraédriques (notées T). Les feuillets sont séparés par une couche interfoliaire (figure 2-2). Les octaèdres s'assemblent entre eux exclusivement par les arêtes et les tétraèdres sont liés entre eux seulement par les sommets.

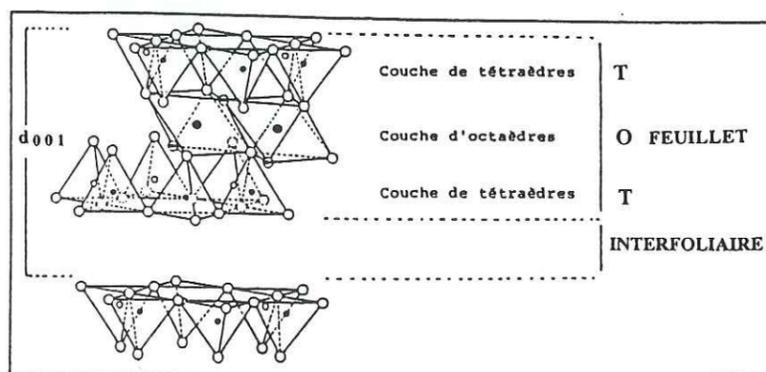


Figure 2-2 : Notion de feuillet, de couche interfoliaire et de réflexion basale d_{001} dans le cas d'une argile possédant deux couches tétraédriques et une couche octaédrique (TOT) (d'après Holtzapffel, 1985).

Selon le nombre de couches O et T, on a l'habitude de distinguer trois principaux groupes de minéraux :

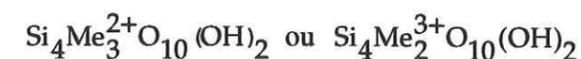
- Les minéraux 1/1 ou TO
sans cation interfoliaire : $d_{001}=7.1\text{\AA}$ (kaolinite)
avec cations interfoliaires : $d_{001}=10.1\text{\AA}$ (halloysite)

- Les minéraux 2/1 ou TOT
sans cation interfoliaire : $d_{001}=9.2-9.3\text{\AA}$ (talc, pyrophyllite)
avec cations interfoliaires : $d_{001}=10\text{\AA}$ (illites)
avec cations+eau en interfoliaire : $d_{001}=14-15\text{\AA}$ (vermiculites, smectites)

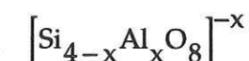
- Les minéraux 2/1/1 ou TOTO
avec une couche brucitique $d_{001}=14.2\text{\AA}$ (chlorites)

2. 2. 2. Composition chimique

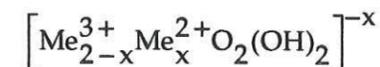
Une argile TOT idéale contient exclusivement des atomes de silicium dans ses couches tétraédriques et des cations de charge +2 ou +3 dans les couches octaédriques. Sa formule chimique, par demi maille, s'écrit :



Dans les couches tétraédriques, Si^{4+} peut être remplacé par Al^{3+} (Moore et Reynolds, 1989) et éventuellement Fe^{3+} , mais non par Zn^{2+} ou par Pb^{2+} en raison de considérations d'ordre stérique. On peut donc écrire la formule chimique suivante :



Dans les couches octaédriques, les cations de charge +3 peuvent être remplacés par des cations de charge +2 ce que l'on symbolise par la formule :



Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} ainsi que pratiquement tous les autres cations des éléments de transition (dont Zn^{2+}) ont été identifiés dans les couches octaédriques (Moore et Reynolds, 1989 ; Décarreau, 1985) qui contiennent 3 cations chargés +2 (argiles trioctaédriques) ou 2 cations chargés +3 (argiles dioctaédriques) par demi-maille. Les couches octaédriques et/ou tétraédriques sont responsables d'un déficit de charge compensé par la présence de cations hydratés ou non hydratés en position interfoliaire.

Nous allons voir à présent comment la spectroscopie EXAFS peut être utilisée pour déterminer les modes de fixation des cations dans ces minéraux.

2. 2. 3. Étude de la fixation des éléments traces par EXAFS

2. 2. 3. 1. Substitution octaédrique

Les structures décrites précédemment montrent que les cations présents dans les sites octaédriques des argiles sont entourés d'une couche de six atomes d'oxygène puis, à plus longue distance, de couches cationiques constituées de cations en sites tétraédriques ($\text{Si}^{4+}, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$) et des cations divalents ou trivalents en site octaédrique. Des études ont été entreprises sur des argiles naturelles pour voir si la spectroscopie EXAFS était sensible à cet environnement structural particulier. Manceau et Maksimovic ont étudié une série de phyllosilicates nickélifères de Yougoslavie à structure locale TOT (sépiolite, kériolite et smectites trioctaédriques) (dans Decarreau, 1990). Au seuil du nickel, la FDR de ces argiles contient deux pics intenses. Le premier pic situé vers $R+\Delta R=1.7\text{\AA}$ caractérise un octaèdre $\text{Ni}(\text{O},\text{OH})_6$ (figure 2-3). Le second pic situé vers $R+\Delta R=2.7\text{\AA}$ correspond aux contributions des cations ($\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Si}$) en site tétraédrique et octaédrique. L'étude de cette série, où le rapport Ni/Mg varie, montre que l'intensité du second pic diminue quand le nombre d'atomes de magnésium augmente car chaque Ni "voit" de plus en plus de Mg dans son environnement immédiat.

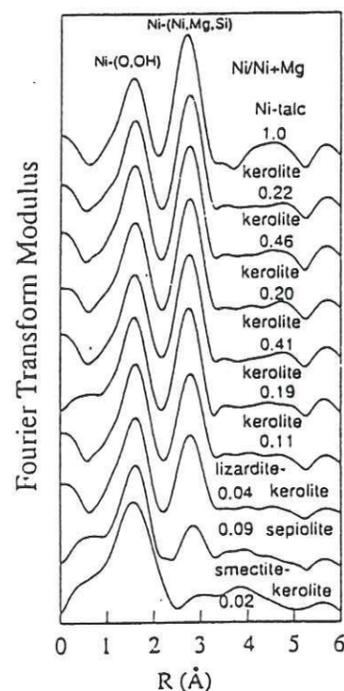


Figure 2-3 : FDR d'une série de phyllosilicates nickélifères de Yougoslavie (d'après Manceau et Maksimovic dans Decarreau, 1990).

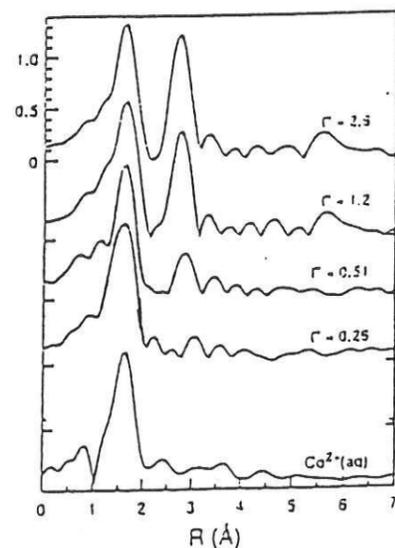


Figure 2-4 : FDR au seuil du cobalt de Co^{2+} adsorbé sur la kaolinite à différents taux de recouvrement (Γ) et de Co^{2+} en phase aqueuse (d'après O'Day et al., 1994).

O'Day et al. (1994) ont étudié la fixation du cobalt sur la kaolinite par EXAFS. A haut taux de couverture en Co, les FDR présentent un pic anionique à courtes distances et un pic cationique au delà (figure 2-4). L'analyse du second pic a montré qu'il était constitué de cobalt à $R_1=3.1\text{\AA}$ ($N_1=3.5$) et de (Si, Al) à $R_2=3.15\text{\AA}$ ($N_2=1.2$). Les distances R_1 et R_2 sont caractéristiques d'un partage d'arêtes entre octaèdres $\text{Co}(\text{O},\text{OH})_6$ et de sommets entre un octaèdre $\text{Co}(\text{O},\text{OH})_6$ et un tétraèdre ($\text{Si}, \text{Al})(\text{O},\text{OH})_6$. Ce type de structure locale ne se rencontre que dans les phyllosilicates. Ces deux exemples montrent que l'analyse des interactions d'un métal (Ni, Co) avec ses premiers voisins cationiques (Si) et ($\text{Co}, \text{Ni}, \dots$) permet d'accéder au mode d'incorporation de ce métal dans la structure argile.

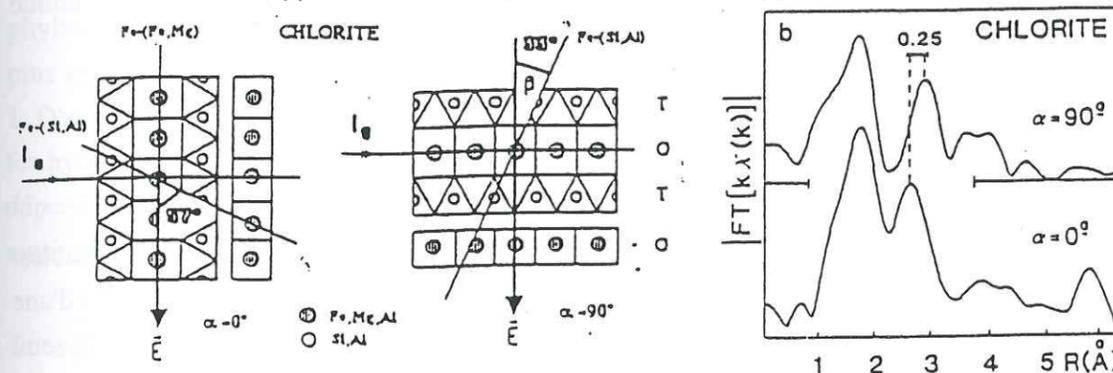


Figure 2-5 : Représentation de la structure de la chlorite à $\alpha=0^\circ$ et à $\alpha=90^\circ$ (d'après Manceau et al., 1988).

Figure 2-6 : FDR de la chlorite à $\alpha=0^\circ$ et à $\alpha=90^\circ$ (d'après Manceau et al., 1988).

Néanmoins, seuls les cations situés en sites octaédriques ($\text{Al}^{3+}, \text{Fe}, \text{Zn}^{2+}, \dots$) donnent un pic cationique intense. La contribution caractéristique de la structure "argile" est comparativement de faible intensité et est "noyée" dans la contribution de la couche octaédrique. Autrement dit, les FDR de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et de $\text{Co}(\text{OH})_2$ sont proches de celles des argile-Ni et -Co. La situation se complique dans les matrices naturelles où les éléments traces peuvent être présents dans les argiles et dans d'autres phases minérales ou organiques. Une solution à ce problème consiste à effectuer des mesures orientationnelles en EXAFS polarisé*. Cette méthode utilise la polarisation du rayonnement synchrotron et ne peut s'appliquer qu'à des échantillons anisotropes et dans le cas présent à des argiles orientées dans le plan de leurs feuillets par sédimentation. Le film d'argile est orienté dans le faisceau selon un angle α compris entre le vecteur champ électrique et le plan des feuillets argileux (figure 2-5). Plusieurs spectres EXAFS sont enregistrés à des angles α compris entre 0 et 60° .

L'EXAFS polarisé a été utilisé pour l'étude de monocristaux de chlorite au seuil du fer (Manceau et al., 1988) (figure 2-5). La FDR de ce phyllosilicate contient toujours un pic anionique et un pic cationique. Néanmoins, le second pic est variable en position et en amplitude selon l'angle α .

* : voir annexe B

(figure 2-6). Pour $\alpha=90^\circ$, les contributions cationiques Fe-Me situées dans le plan du feuillet ne sont pas détectées car elles sont perpendiculaires au vecteur champ électrique \vec{E} (figure 2-5). Seuls sont détectés les atomes (Si,Al) de la couche tétraédrique.

Pour $\alpha=0^\circ$, le vecteur champ électrique est situé dans le plan des feuillets et par conséquent les contributions de la couche octaédrique sont exaltées tandis que celles de la couche tétraédrique sont amoindries (figure 2-5). Elles ne s'annulent pas car $\theta \neq 90^\circ$.

L'exemple du monocristal de chlorite montre qu'il est possible de séparer par des mesures orientationnelles les contributions EXAFS provenant de la couche octaédrique et tétraédrique. Cette technique peut s'appliquer à des films orientés d'argile et peut être utilisée pour déterminer si un cation est présent à l'intérieur du réseau argileux ou dans une autre phase étroitement associée, comme par exemple des oxydes en recouvrement.

2. 2. 3. 2. Occupation des sites interfoliaires

Les cations présents dans les sites interfoliaires sont hydratés et donc facilement échangeables. Pour étudier ces structures, Besson et Manceau (dans Decarreau, 1990) ont échangé les cations d'une montmorillonite et d'une beidellite par des atomes de nickel et enregistré les spectres EXAFS au seuil de cet élément (figure 2-7). Les FDR correspondantes contiennent seulement un pic anionique. En effet, les cations formant des complexes de sphère externe sont entourés de deux couches d'oxygène. Seule la première est détectée. La seconde ne contribue pas à la FDR en raison de la faible diffusion des atomes d'oxygène et du désordre structural positionnel des molécules d'eau.

La spectroscopie EXAFS peut donc identifier un cation échangeable potentiellement dangereux qui garde sa sphère d'hydratation et n'est pas lié fortement au substrat.

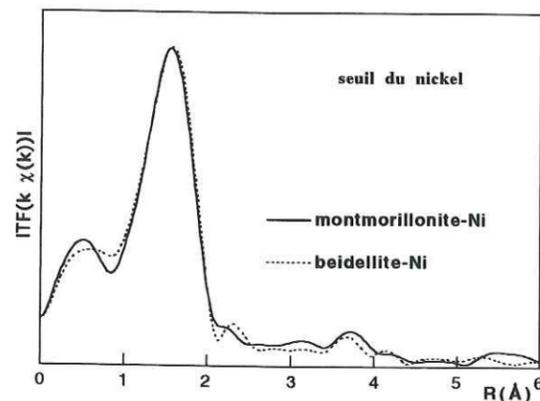
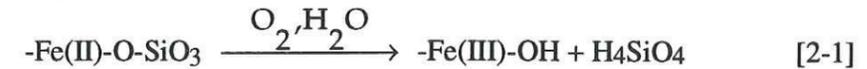


Figure 2-7 : FDR de la beidellite et de la montmorillonite échangée par du nickel (d'après Besson et Manceau dans Decarreau, 1990).

2. 3. FIXATION PAR LES OXYDES DE FER

2. 3. 1. Introduction

Le fer est un des éléments les plus abondants de l'écorce terrestre qui en contient près de 5%. C'est également l'un des constituants essentiels du noyau et du manteau. Il est présent dans les minéraux primaires (amphiboles, péridots, spinelles, micas...). Au cours de l'altération des roches, le fer ferreux présent dans les silicates s'oxyde et s'hydrolyse en fer ferrique, selon la réaction :



Le fer ferrique est ensuite piégé dans les minéraux secondaires (sulfates, phosphates, phyllosilicates, oxydes ou hydroxydes de fer). Ces derniers constituent les oxydes métalliques les plus abondants des sols. Il en existe 13 de connus. Les plus courants sont indiqués dans le tableau 2-1. D'autres oxydes ou hydroxydes de fer existent dans la nature : FeO (wüstite), Fe(OH)₂ et un sel de fer hydroxylé appelé "green rust" (Schwertmann et Cornell, 1991). La nature des espèces formées dépend des conditions physico-chimiques (température, pH, humidité potentiel d'oxydoréduction...) ainsi que de la présence d'autres phases minérales et organiques.

Tableau 2-1 : Caractéristiques structurales et chimiques des principaux oxydes et hydroxydes de fer (d'après Schwertmann et Cornell, 1991).

minéral	formule	système cristallin	produit de solubilité (pFe + 3pOH)
<i>oxydes :</i>			
ferrhydrite	Fe ₅ HO ₈ .4H ₂ O	trigonal	37.0-39.4
hématite	α -Fe ₂ O ₃	trigonal	42.2-43.3
maghémite	γ -Fe ₂ O ₃	cubique ou trigonal	40.5
magnétite	Fe ₃ O ₄	cubique	
<i>oxyhydroxydes :</i>			
goéthite	α -FeOOH	orthorhombique	43.3-44.0
akaganeite	β -FeOOH	tétragonal	inconnu
lépidocrocite	γ -FeOOH	orthorhombique	40.6-42
feroxyhite	δ -FeOOH	hexagonal	inconnu

2. 3. 2. Structure des oxydes de fer bien cristallisés

2. 3. 2. 1. La goéthite (α -FeOOH) et l'akaganeite (β -FeOOH)

La goéthite est présente dans beaucoup de sols notamment dans les régions tempérées, tropicales et subtropicales, où elle est souvent associée à l'hématite (Ségalen, 1971; Schwertmann et Taylor, 1989). Sa structure consiste en des doubles chaînes d'octaèdres Fe(O,OH)₆ associés par les arêtes (distances Fe-Fe=3.01 et 3.28Å) (Szytula et al., 1968). Ces chaînes sont liées entre elles par des sommets doubles (distances Fe-Fe=3.46Å) (figure 2-8).

Sur la FDR, deux pics cationiques sont visibles à $R+\Delta R=2.76$ et 3.1\AA (figure 2-8). Le premier pic correspond aux interactions Fe-Fe les plus courtes à travers les arêtes. Le second pic correspond à la moyenne des distances Fe-Fe à 3.28\AA et à 3.46\AA . Un autre hydroxyde de fer, l'akaganéite (βFeOOH) a la même structure polyédrale que la goethite ($4E+4DC$). Sa FDR est pourtant légèrement différente en raison de différences des distances Fe-Fe de quelques centièmes d'angströms (figure 2-8) (Manceau et Drits, 1993). Cette comparaison illustre la grande sensibilité de l'EXAFS, et en particulier des FDR, à de faibles variations de structure autour de l'atome cible.

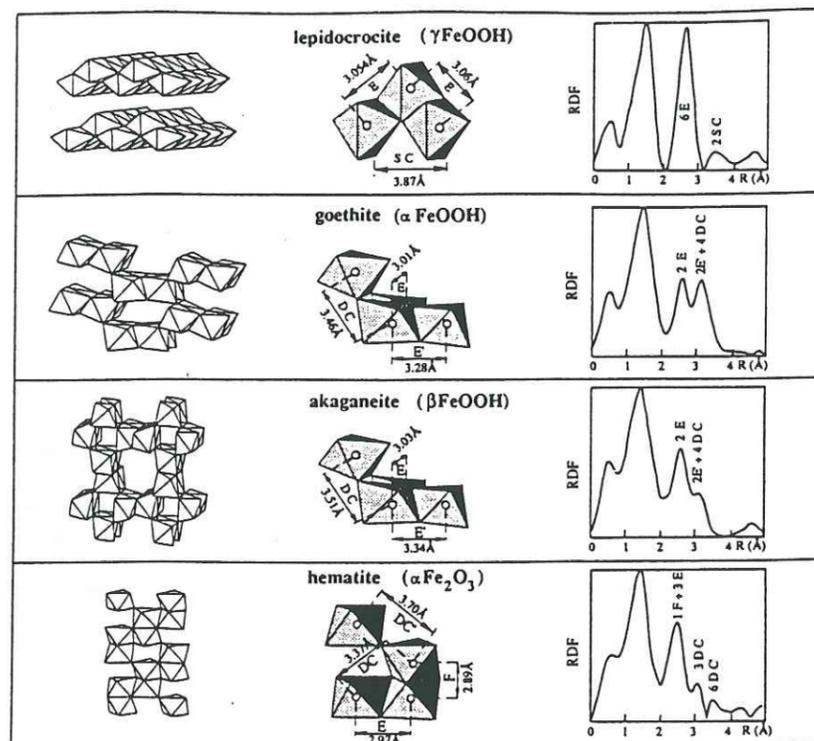


Figure 2-8: FDR et représentation structurale de quatre oxydes de fer bien cristallisés : l'hématite, la goethite, l'akaganéite et la lépidocrocite (d'après Manceau et Drits, 1993).

2. 3. 2. 2. L'hématite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$)

La structure de l'hématite est formée d'une double chaîne d'octaèdres FeO_6 associés par les arêtes (notées E, distance Fe-Fe= 2.97\AA , figure 2-8) (Blake et al., 1966). Les chaînes sont liées entre elles par des faces (notées F, distances Fe-Fe= 2.89\AA) et par des sommets doubles (notés DC, distances Fe-Fe= 3.37 et 3.70\AA).

En raison de la plus grande diversité des modes d'association des octaèdres de fer, la FDR de l'hématite est plus complexe que celle de la goethite. Elle contient trois pics cationiques (figure 2-8). Le premier à $R+\Delta R=2.63\text{\AA}$ représente la moyenne des deux distances Fe-Fe les plus courtes à 2.89\AA

(F) et à 2.97\AA (E). Les deux autres pics à $R+\Delta R=3.05$ et 3.40\AA correspondent chacun à une distance Fe-Fe différente (3.37\AA (DC) ou 3.70\AA (DC)).

2. 3. 2. 3. La lépidocrocite (γFeOOH)

La structure de la lépidocrocite est constituée d'une double chaîne d'octaèdres $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ partageant des arêtes et liées entre elles par des arêtes (distances Fe-Fe= 3.054 et 3.06\AA (E), figure 2-8) (Oles, 1970). Des associations Fe-Fe par sommets simples (SC) sont également présentes (figure 2-8).

Deux pics cationiques à $R+\Delta R=2.76$ et 3.40\AA sont visibles sur la FDR de γFeOOH . Le premier, d'intensité comparable au pic anionique, résulte des interactions Fe-Fe à travers les arêtes. Le second, de plus faible intensité, est bien séparé du précédent et correspond aux liaisons par sommets simples.

2. 3. 2. 4. Conclusion

L'EXAFS permet de différencier ces quatre oxydes de fer (α , β ou γFeOOH ; $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) par une analyse qualitative et quantitative de leurs pics cationiques. Le premier pic cationique correspond toujours à des distances Fe-Fe par arêtes (E) à environ 3\AA . Exclusivement dans le cas de l'hématite, une liaison Fe-Fe par face élargit ce pic du côté gauche ce qui est typique de cette structure. Le second pic cationique de la goethite, de l'akaganéite et de l'hématite correspond exclusivement à des liaisons par sommets doubles (DC) vers $3.4-3.5\text{\AA}$. La lépidocrocite, qui n'a pas de contributions Fe-Fe à cette distance mais à 3.87\AA (SC), a une FDR différente de celle des 3 autres oxydes. Enfin, αFeOOH et βFeOOH se différencient l'un de l'autre par l'amplitude du second pic cationique.

2. 3. 3. Structure des oxyhydroxydes de fer mal cristallisés

2. 3. 3. 1. La feroxyhite ($\delta'\text{FeOOH}$ ou F_x)

La feroxyhite est un minéral relativement fréquent à la surface de la terre bien qu'elle soit moins courante que la ferrihydrite (Schwertmann et Cornell, 1991). Elle se rencontre dans certains sols, dans des bandes ocre de sédiments du pleistocène et dans des concrétions marines (Schwertmann et Cornell, 1991).

Une étude en diffraction X a montré que sa structure est très proche de celle de l'hématite. Elle s'en distingue par la présence de lacunes octaédriques et de fautes d'empilement. La feroxyhite est donc une sorte d'hématite désordonnée (Drits et al., 1993b).

La feroxyhite a été analysée par spectroscopie EXAFS au seuil du fer (Manceau et Drits, 1993). Les FDR de l'hématite et de Fx sont très proches l'une de l'autre (figure 2-9). Fx possède des liaisons polyédrales, par faces ($R_1=2.91\text{\AA}$, $N_1=1.2$), par arêtes ($R_2=3.04\text{\AA}$, $N_2=1.8$) et par sommets doubles ($R_3=3.41\text{\AA}$, $N_3=2.7$) comparables à celles de l'hématite : $R_1=2.86\text{\AA}$, $N_1=1.4$; $R_2=2.99\text{\AA}$, $N_2=2.9$; $R_3=3.39\text{\AA}$, $N_3=2.8$. Les distances Fe-Fe sont légèrement supérieures dans la feroxyhite. Néanmoins, on trouve toujours les mêmes types de liaisons interoctaédriques. Le nombre de voisin est un peu différent du fait des défauts cristallins présents dans la feroxyhite (Manceau et Drits, 1993).

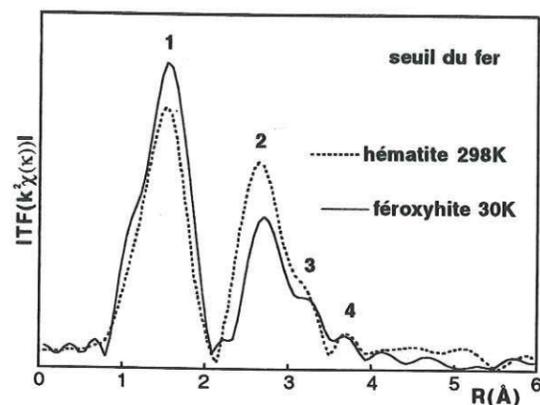


Figure 2-9 : Module de la FDR, au seuil du fer, de l'hématite et de la feroxyhite (Fx).

2. 3. 3. 2. La ferrihydrite (Fh)

la ferrihydrite est un composé métastable qui peut facilement se transformer en goethite et en hématite. Elle se rencontre dans les sols et dans les sédiments et provient de la précipitation de solutions riches en fer (Schwertmann, 1988). La ferrihydrite est formée de petites particules sphériques de diamètre compris entre 3 et 7 nm et possède une importante surface spécifique comprise entre 200 et 500 m²/g. Elle peut être facilement synthétisée au laboratoire par hydrolyse d'une solution de fer III (Schwertmann et Cornell, 1991). Les pédologues ont classé les ferrihydrites en fonction du nombre de raies observées en diffraction X. La ferrihydrite "2 raies" (2Fh) possède deux bandes larges de diffraction à 2.59Å et à 1.49Å et la ferrihydrite "6 raies" (6Fh) en a 6 à 3.2-3.3Å, 2.51Å, 2.25Å, 1.98Å, 1.73Å et 1.48Å (Drits et al., 1993a). 6Fh est donc mieux cristallisée que 2Fh. Il a été montré par diffraction que 6Fh est un composé dont la structure locale est intermédiaire entre $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, γFeOOH et αFeOOH . Elle est constituée de nanodomaines αFeOOH dans lesquels les groupes O et OH ont le même ordre local (figure 2-10 : ellipses grises). En conséquence, la structure de 6Fh peut être vue comme une mosaïque de simples et de doubles chaînes octaédriques de longueur variable liées par les sommets.

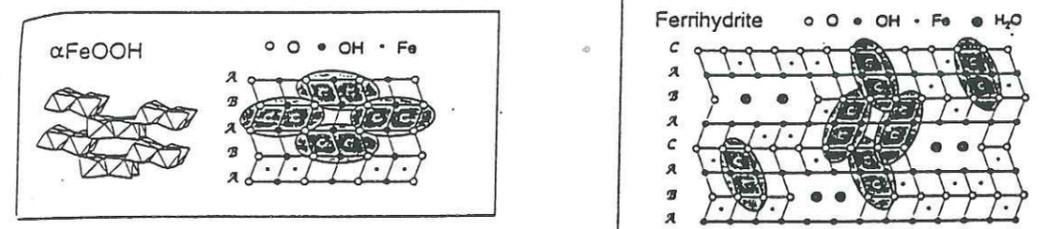


Figure 2-10 : Structure polyédrique et projection de l'empilement des anions de αFeOOH et de la ferrihydrite (Fh). La structure de Fh se compose de microdomaines de type αFeOOH dans lesquels O et OH ont le même ordre local (ellipses grises) (d'après Spadini et al., 1994).

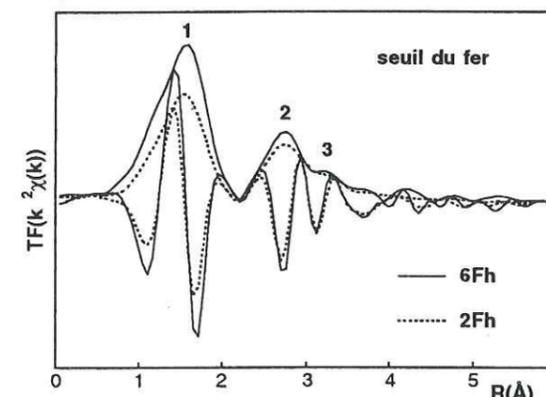


Figure 2-11 : FDR des ferrihydrites 6Fh et 2Fh (enregistrement à 298K)

Les FDR de 6Fh et de 2Fh sont très proches l'une de l'autre (figure 2-11). La structure locale de ces deux oxydes de fer est donc similaire. Seule une diminution d'amplitude est visible en raison de la moins bonne cristallinité de 2Fh par rapport à 6Fh (Manceau et Drits, 1993).

La spectroscopie EXAFS a donc permis de montrer que la ferrihydrite 2 raies était localement ordonnée à l'image de la 6 raies et était constituée de nanodomaines de structure $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ et $(\alpha,\beta)\text{FeOOH}$ (Manceau et Drits, 1993).

2. 3. 4. Étude de la fixation des éléments traces par EXAFS

2. 3. 4. 1. Adsorption

1) La formation de complexes mononucléaires

Le cadmium (Spadini et al., 1994), le zinc (Schlegel et al., 1997) et le plomb (Manceau et al., 1992b) ont été adsorbés sur la goethite et sur une ferrihydrite "2 raies" appelée HFO (hydrous ferric

2. 3. 4. 2. Substitution chimique isomorphique

Les éléments métalliques peuvent également se substituer aux atomes de fer dans le réseau cristallin des oxyhydroxydes. Un exemple est fourni par l'étude de la goéthite chromifère. Les FDR au seuil du chrome et du fer sont alors proches l'une de l'autre (figure 2-15, Charlet et Manceau, 1992). Chacune d'entre elles, possède deux pics cationiques correspondant à des liaisons par arêtes et par sommets doubles caractéristiques d'une structure de type $\alpha(\text{Fe,Cr})\text{OOH}$ ce qui prouve que les atomes de chrome sont substitués isomorphiquement aux atomes de fer dans la structure de la goéthite (figure 2-15).

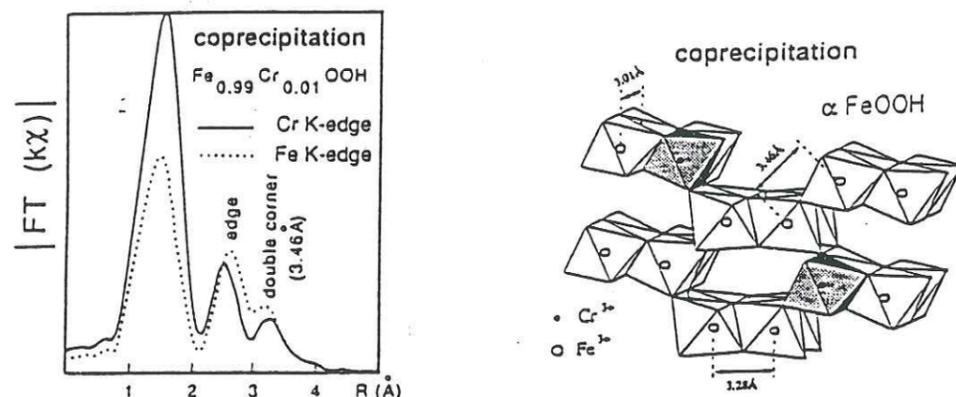


Figure 2-15 : Module de la FDR au seuil du chrome (traits pleins) et du fer (pointillés) d'un coprécipité (Fe,Cr)OOH et représentation structurale (d'après Charlet et Manceau, 1992).

2. 3. 4. 3. Démixion

Le dernier mécanisme de piégeage des éléments métalliques décrit à ce jour correspond à l'intercroissance de deux phases minérales distinctes dans un même solide. Ce cas correspond à la goéthite-Mn pour laquelle on constate que les FDR sont différentes au seuil du fer et du manganèse (figure 2-16) (Manceau et al., 1992b). Donc, le manganèse et le fer ont des environnements différents et ne sont pas substitués l'un à l'autre dans le réseau cristallin de la goéthite. L'analyse spectrale a montré que les atomes de manganèse formaient une structure lamellaire épitaxiée dans le réseau de la goéthite. Une représentation structurale est donnée sur la figure 2-17.

Cet exemple montre qu'il peut exister des structures hybrides entre des oxydes de manganèse et de fer. La goéthite-Mn fait partie d'une classe de minéraux particuliers composés de domaines de structure et de composition cationique variables qui croissent en épitaxie dans la même trame anionique.

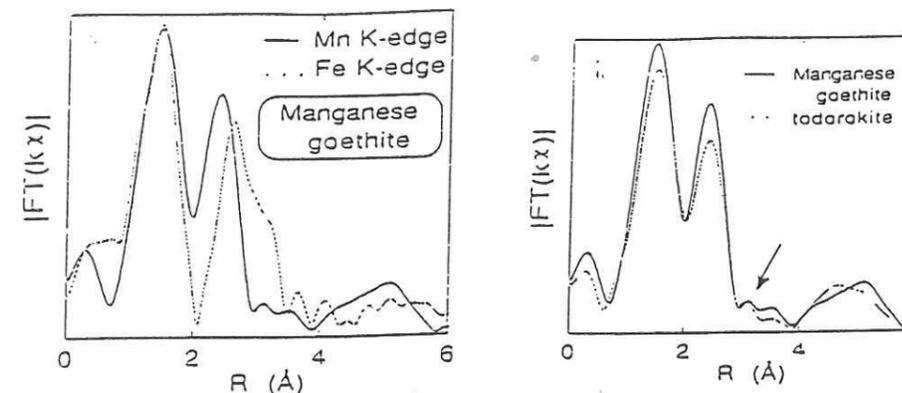


Figure 2-16 : Module de la FDR au seuil du fer et du manganèse de la goéthite-Mn (d'après Manceau et al., 1992b).

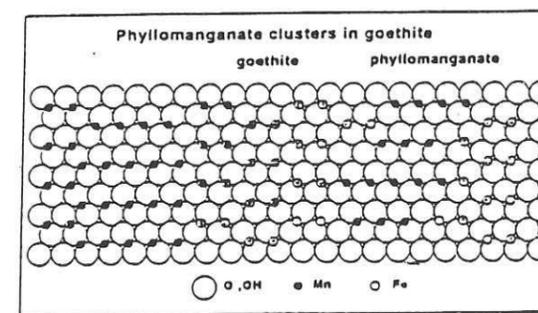


Figure 2-17 : Modèle structural de la goéthite Mn dans lequel les domaines de goéthite et de phyllo-manganates croissent ensemble dans un empilement anionique hcp (d'après Manceau et al., 1992b).

2. 3. 5. Conclusion

L'EXAFS a permis de montrer que la goéthite et la ferrihydrite ont une structure très proche et qu'ils fixent les éléments traces par des mécanismes similaires. Les complexes surfaciques sont reconnaissables, par la présence de partages d'arêtes (E) et de sommets doubles (DC) et/ou simples (SC). Il est relativement aisé, sur des composés modèles, de différencier une adsorption mononucléaire d'une adsorption multinucléaire conduisant in fine à des phases précipitées en recouvrement du substrat.

2. 4. FIXATION PAR LES OXYDES DE MANGANÈSE

2 . 4. 1. Introduction

Le manganèse n'est pas un élément abondant de la croûte terrestre qui en contient en moyenne 0.1% en masse ce qui représente une concentration 50 fois inférieure à celle du fer (Dorr et al., 1972 ; Mason et Moore, 1982). Néanmoins, il est largement répandu à la surface de la terre. Le manganèse se rencontre dans les sols (Aubert et Pinta, 1977), dans les sédiments lacustres (Wehrli et al., 1995), et marins (Takematsu et al., 1989) ainsi que dans les eaux souterraines et de surface (Jaudon et al., 1989 ; Chiswell et Mokhtar, 1986). Il recouvre également parfois d'une couche épaisse de plusieurs centaines de microns, les roches présentes dans les régions sèches (Potter et Rossman, 1979a). Dans la plupart des formations superficielles, le manganèse est présent sous forme d'oxydes voire de carbonates, les sulfures n'étant pas très répandus dans la nature (Goldschmidt, 1954).

Son enrichissement à la surface de la terre résulte de phénomènes d'oxydation et de réduction. Mn possède trois états d'oxydation possibles (+2, +3 et +4). Mn^{2+} est soluble, mobile et facilement biodisponible (Aubert et Pinta, 1977). Il a tendance à s'oxyder dans les milieux oxygénés et à précipiter sous forme d'oxydes de manganèse de degré Mn^{3+} et Mn^{4+} . Les oxydes de manganèse ont la propriété de fixer des quantités importantes d'éléments métalliques. Ceci s'explique par leur forte densité de défauts chimiques et structuraux. Les oxydes de manganèse jouent donc un rôle privilégié dans le cycle géochimique de nombreux éléments métalliques tels que le zinc, le plomb, le cuivre et surtout le cobalt.

Une description de la structure des principaux oxydes de manganèse va nous permettre de situer les sites cristallographiques susceptibles de fixer les éléments traces.

2. 4. 2. Structure et fixation des éléments traces par les phyllomanganates

Les phyllomanganates sont constitués d'octaèdres $Mn(O,OH)_6$ associés par arêtes et formant des structures 2D. La présence de liaisons hydrogènes permet des structures 3D.

2. 4. 2. 1. La chalcophanite ($ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$)

La chalcophanite est composée de feuillets de Mn^{4+} dont un site sur sept est vacant (figure 2-18) (Wadsley, 1955 ; Post et Appleman, 1988). Deux ions Zn^{2+} sont présents de part et d'autre de chaque lacune octaédrique et compensent exactement le déficit de charge engendré par l'absence d'un Mn^{4+} . Chaque atome de zinc est lié à trois atomes d'oxygène de la couche octaédrique (liaison par sommets triples : TC) ainsi qu'à trois molécules d'eau présentes dans l'interfoliaire qui permettent de maintenir la cohésion de la structure par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes. Il existe probablement des minéraux isostructuraux de la chalcophanite contenant du magnésium (Potter et Rossman,

1979b), du nickel (Elias et al., 1981), de l'argent (Radke et al., 1967) ou du Mn^{2+} (Ostwald, 1985) en remplacement du zinc.

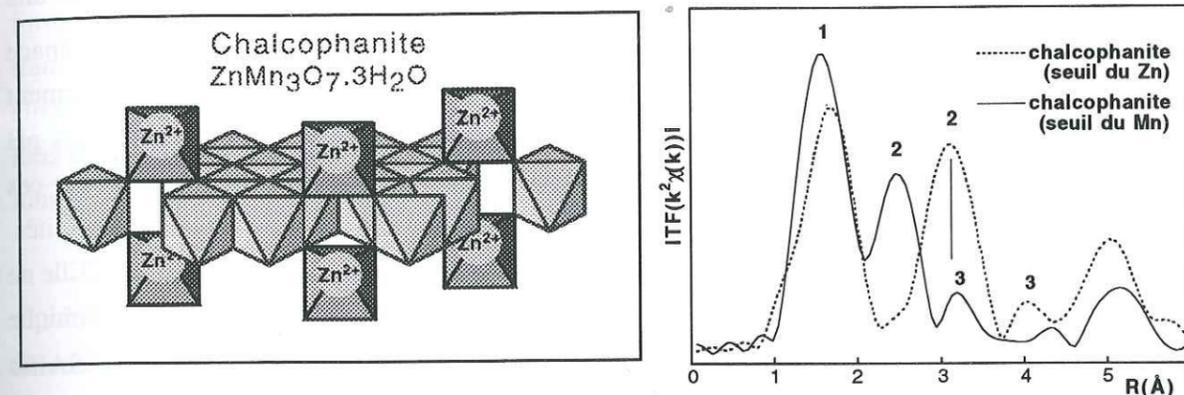


Figure 2-18 : Représentation structurale de la chalcophanite (d'après Wadsley, 1955 ; Post et Appleman, 1988) et FDR au seuil du manganèse et du zinc de la chalcophanite.

La FDR au seuil du manganèse présente trois pics principaux notés 1, 2 et 3 correspondant respectivement aux paires Mn-O, Mn-Mn et Mn-Zn (figure 2-18). Le second pic comporte cinq proches voisins Mn à travers les arêtes à 2.89Å. Le troisième pic, de faible intensité, correspond aux contributions Zn-Mn à 3.50Å par sommets triples. La FDR au seuil du zinc comportent également trois pics principaux correspondant aux paires Zn-O, Zn-Mn à travers les sommets et Zn-Zn à travers chaque lacune (figures 2-18). Bien entendu, cette FDR se différencie de la précédente par l'absence de contributions à travers les arêtes étant donné que les atomes de zinc sont substitués exclusivement en position interfoliaire. L'EXAFS peut donc différencier les cations présents dans les feuillets de ceux présents au dessus et au dessous des lacunes.

2. 4. 2. 2. Les birnessites

La birnessite a été découverte dans la région de Birness en Ecosse (Jones et Milne, 1956). Sa présence a été décrite dans des environnements géologiques variés : dans des sols (Chukhrov et al., 1983 ; Uzochukwu et Dixon, 1986) et dans des nodules et micronodules océaniques (Lonsdale et al., 1980 ; Burns et al., 1983). C'est également l'un des composés majeurs des gisements de manganèse (Chukhrov et al., 1987 ; 1989 ; Usui et Minta, 1995). La birnessite a une grande charge de surface (Healy et al., 1966), des propriétés rédox (Stone et al., 1994) et d'échanges cationiques (Balistrieri et Murray, 1982 ; Le Golf et al., 1996) qui font qu'elle peut facilement fixer des cations.

Il existe plusieurs variétés de birnessites facilement synthétisées en laboratoire. La birnessite préparée en milieu basique a une symétrie monoclinique alors que celle préparée en milieu acide a une symétrie hexagonale (Drits et al., 1997 ; Silvester et al., 1997).

1) La birnessite monoclinique (birnessite-Na ou birnessite basique)

L'oxydation rapide de $Mn(NO_3)_2$ en présence de soude (Stähli, 1968) conduit à la formation de busérite. Sa formule chimique s'écrit : $Na_{0.30}(Mn_{0.69}^{IV}Mn_{0.31}^{III})O_{\approx 2}nH_2O$. Elle possède une structure lamellaire, les atomes de sodium et les molécules d'eau étant situés dans l'espace interfoliaire. D'autres ions de la famille des alcalins et des alcalino-terreux peuvent facilement remplacer Na^+ et constituer des cations compensateurs de charge (Post et Veblen, 1990). Aux pH compris entre 8 et 10, il n'est pas possible d'échanger ces cations par Zn^{2+} ou par Pb^{2+} car ces derniers s'hydrolyseraient en solution ou en surface et formeraient des polymères ou des précipités. La busérite contient deux couches d'eau qui donnent une périodicité de 10\AA le long de l'axe c. Elle ne possède pas de lacune (\square). Sa déshydratation partielle conduit à la birnessite-Na de formule chimique $Na_{0.30}Mn_{0.05}^{II}(Mn_{0.69}^{IV}Mn_{0.31}^{III}\square_{0.05})O_{\approx 2}nH_2O$. Drits et al. (1997) ont montré par SAED (Selected area electron diffraction) que deux rangées de chaînes d'octaèdres $[MnO_6]^{8-}$ alternaient avec une rangée d'octaèdre $[MnO_6]^{9-}$ le long de l'axe a (figure 2-19). Le remplacement des ions Mn^{4+} par les ions Mn^{3+} explique la forte charge de surface de la birnessite qui est égale à 300meq/100g, soit 3 fois plus que la montmorillonite.

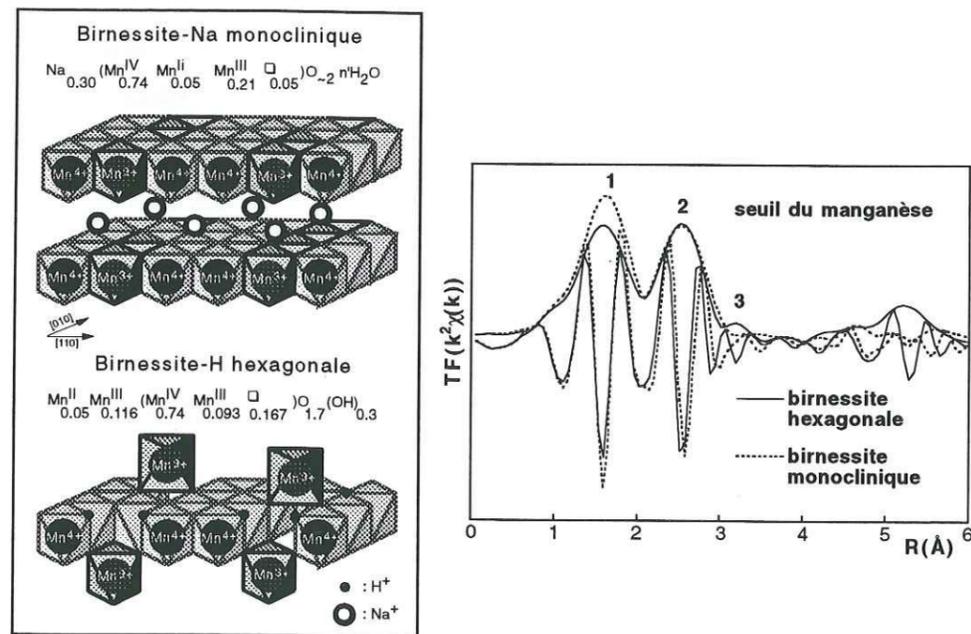


Figure 2-19 : Représentation structurale et FDR au seuil du manganèse de la birnessite hexagonale (pH=4) et de la birnessite monoclinique (pH=9) (d'après Silvester et al., 1997).

Au seuil du manganèse, deux pics (n°1 et 2 : figure 2-19) sont présents sur la FDR de la birnessite-Na. Ils correspondent respectivement aux octaèdres de coordination du manganèse et aux contributions Mn-Mn à 2.90\AA à travers des arêtes. Les contributions Mn-Mn par sommets doubles sont donc absentes de la birnessite monoclinique car elle est parfaitement lamellaire.

2) La birnessite hexagonale (birnessite-H ou birnessite acide)

La birnessite de formule $Mn_{0.05}^{2+}Mn_{0.116}^{3+}(Mn_{0.74}^{4+}Mn_{0.093}^{3+}\square_{0.167})O_{1.70}(OH)_{0.30}$ est formée par acidification de la birnessite Na (Silvester et al., 1997). Les mécanismes structuraux de la transformation de la birnessite-Na en birnessite-H sont complexes et non encore complètement élucidés (Silvester et al., 1997 ; Drits et al., 1997. Les ions Na^+ interfoliaires sont échangés par des ions H^+ provenant de la solution. Dans le même temps, 50% des sites contenant Mn^{3+} se vident. Ces ions se fixent à l'aplomb des lacunes qui sont distribuées en rangées le long de l'axe b (figure 2-19).

Dans le milieu naturel, la birnessite hexagonale n'a été décrite qu'une seule fois (Chukhrov et al., 1985). Le plus souvent, les feuillets sont empilés de façon turbostratique comme dans les smectites d'où la difficulté d'identifier ce minéral qui serait assez commun (Bauman, 1976 ; Chukhrov et al., 1979 ; Chukhrov et al., 1980 ; Ostwald, 1984 ; Lallier-Vergès, 1986). Le composé turbostratique a été décrit sous le vocable de HMO (Hydrous Manganese Oxide) ou de vernadite et a pu être synthétisé en laboratoire par acidification d'une solution de permanganate de potassium (Boisset, 1995).

Au seuil du manganèse, sur la FDR de la birnessite acide un pic cationique (noté n°2) est présent vers $R+\Delta R=2.6\text{\AA}$ (figure 2-19). Il correspond aux contributions Mn-Mn par partage d'arêtes qui existent chez tous les phyllo-manganates. La FDR comporte également un pic de faible intensité (noté n°3) à droite du pic n°2. Silvester et al. (1997) ont montré, Par EXAFS polarisé que ce pic correspondait à des atomes de manganèse présents au dessus des lacunes.

3) L'adsorption des cations sur la birnessite hexagonale

La birnessite hexagonale peut adsorber des cations métalliques à la différence de la birnessite monoclinique. Des birnessites-Ni et -Cu ont été décrites dans des échantillons naturels (Manceau et al., 1992b). L'adsorption des cations peut être réalisée au laboratoire. Toute une série de cations ont été adsorbés avec succès : Zn, Cd, Cu, Pb, Co... et leurs sites de fixation ont été déterminés. Au seuil du zinc, la FDR de la birnessite-Zn peut être comparée à celle de la chalcophanite (figure 2-20a). Sur ces deux FDR, un premier pic cationique (n°2) est présent vers $R+\Delta R=3.2\text{\AA}$. Par contre, aucune contribution n'est observée à $R+\Delta R=2.5\text{\AA}$. Ce pic est typique d'une liaison par sommets triples entre l'octaèdre de zinc et les octaèdres de manganèse du feuillet. Donc, dans la birnessite, comme dans la chalcophanite, les atomes de zinc sont fixés dans les sites "interfoliaires" à l'aplomb des lacunes. Néanmoins, à la différence de la chalcophanite, aucun second pic cationique n'est observé sur la FDR de la birnessite Zn vers $R+\Delta R=4\text{\AA}$. Par conséquent, la birnessite-Zn ne contient pas de contributions Zn-Zn à travers les lacunes ce qui la différencie de la chalcophanite. Autrement dit, les atomes de zinc ne forment pas de paires de part et d'autre des lacunes (figure 2-21, métal : Me=Zn).

Nous allons, à présent, comparer ces résultats à ceux obtenus avec le plomb adsorbé sur la birnessite hexagonale et HMO (figure 2-20b). Les distances Pb-O sont égales à 2.30\AA dans la birnessite et à 2.33\AA dans HMO. Celles-ci sont similaires à celles trouvées lors de l'adsorption sur les

oxydes de fer et indique que le plomb est sous forme d'ions divalents. Des pics cationiques sont présents après $R+\Delta R=2.5\text{\AA}$, mais ils diffèrent l'un par rapport à l'autre : Sur la FDR de la birnessite-Pb un second pic très intense à $R+\Delta R=3.2\text{\AA}$ indique la présence d'atomes de plomb au dessus des lacunes ($R=3.78\text{\AA}$). Par contre, dans HMO, la situation est plus complexe. Ce pic est moins intense, élargi et presque dédoublé, ce qui indique une multiplicité des sites surfaciques. Son analyse montre qu'il est constitué de couches d'atomes de manganèse majoritaires à 3.21\AA et à 3.45\AA et minoritaires à 3.82\AA attribuables respectivement à des liaisons polyédrales par arêtes, éventuellement par sommets doubles et par sommets triples (Boisset, 1995).

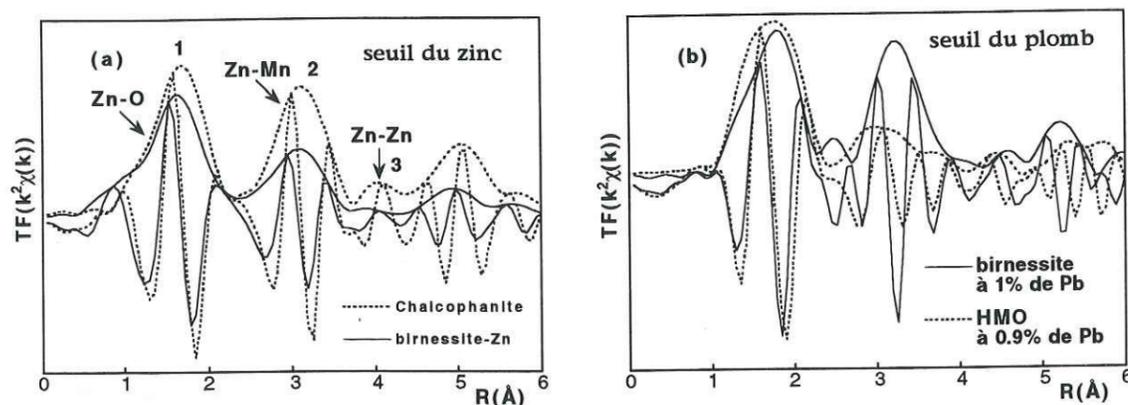


Figure 2-20 : FDR au seuil du zinc de la birnessite Zn et de la chalcophanite^(a). FDR au seuil du plomb de Pb^{2+} adsorbé sur la birnessite bien cristallisée et sur HMO^(b).

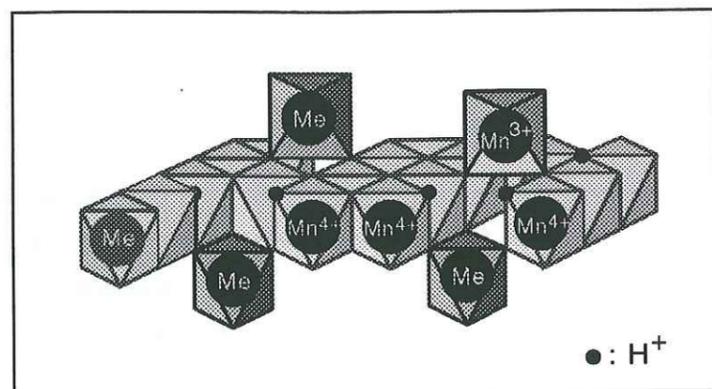


Figure 2-21 : Représentation structurale des métaux (Me) adsorbés sur la birnessite.

On peut conclure de ces études que, dans la birnessite-H, les cations s'adsorbent préférentiellement à l'aplomb des lacunes et partagent des sommets triples avec les octaèdres de manganèse. Ces cations peuvent également s'adsorber sur les bordures des feuillets par partages d'arêtes (figure 2-21). Ces sites sont peu nombreux dans la birnessite car les feuillets ont une taille micrométrique. Par contre, les feuillets de HMO ont une taille nettement inférieure à ceux de la birnessite augmentant ainsi la densité des sites de bordure par rapport aux sites lacunaires (Boisset, 1995). Ceci explique que le complexe par arêtes ne soient détectés que dans HMO.

2. 4. 3. Structure et fixation des éléments traces par les tectomanganates

2. 4. 3. 1. Structure

Il existe plusieurs variétés de tectomanganates présentes seules ou en mélange dans les sols, dans les nodules océaniques (Manceau et Combes, 1988 ; Lallier-Vergès, 1986, Chukhrov, 1985 ; Chukhrov et al., 1983 ; Turner, 1979). Ils sont constitués de chaînes d'octaèdres $\text{Mn}(\text{O},\text{OH})_6$ associées par des sommets (figure 2-22 : Manceau et Combes, 1988) et forment des structures en tunnel dont la dimension est fonction de la largeur des chaînes. On a l'habitude de classer les minéraux de cette famille selon la dimension des tunnels $T(n,m)$ où n et m représentent respectivement le nombre d'octaèdre(s) dans les "murs" et dans les "plafonds" (Turner et Buseck, 1981). La pyrolusite ($T(1,1)$), la ramsdellite ($T(1,2)$), l'hollandite ($T(2,2)$), le psilomélane ($T(2,3)$) et la todorokite ($T(3,3)$) sont les principaux représentants de ce groupe.



Figure 2-22 : Représentation schématique de certains tectomanganates (d'après Manceau et Combes, 1988).

Comme le montre la figure 2-23, la spectroscopie EXAFS est sensible à ces différences de structure (Manceau et Charlet, 1992 ; Manceau et Combes, 1988). Les FDR possèdent 2 pics cationiques à $R+\Delta R=2.5\text{\AA}$ et 3.2\AA . Le premier correspond aux proches voisins Mn à travers les arêtes et le second aux liaisons interchaînes par sommets doubles (DC). Le nombre de ces liaisons, et donc l'intensité du pic, diminue quand la taille $T(n,m)$ des tunnels augmente ce qui permet de distinguer ces différentes structures.

Néanmoins, la FDR de la birnessite hexagonale est proche de celle de la todorokite (figure 2-24). En effet, ces deux oxydes possèdent à peu près le même nombre de paires Mn-Mn à travers les arêtes et les sommets : 4.1 et 2.0 pour la birnessite et 4.7 et 2.7 pour la todorokite. On observe cependant que les FDR ont une phase légèrement différente à $R+\Delta R=3\text{\AA}$ (voir la flèche : figure 2-24). Mais, ce critère de distinction est assez subtil et doit être utilisé avec précaution. Par contre, l'EXAFS polarisé permet de différencier facilement ces deux oxydes. Dans la birnessite hexagonale, les contributions par arêtes sont renforcées quand l'angle de mesure α diminue (figure 2-24b) ce qui se traduit par une augmentation d'amplitude du premier pic cationique (Silvester et al., 1997). Par contre, du fait de sa structure 3D, ce phénomène n'est pas envisageable pour la todorokite : Le nombre de paires Mn-Mn à travers les arêtes est indépendant de l'angle de mesure (figure 2-24 b).

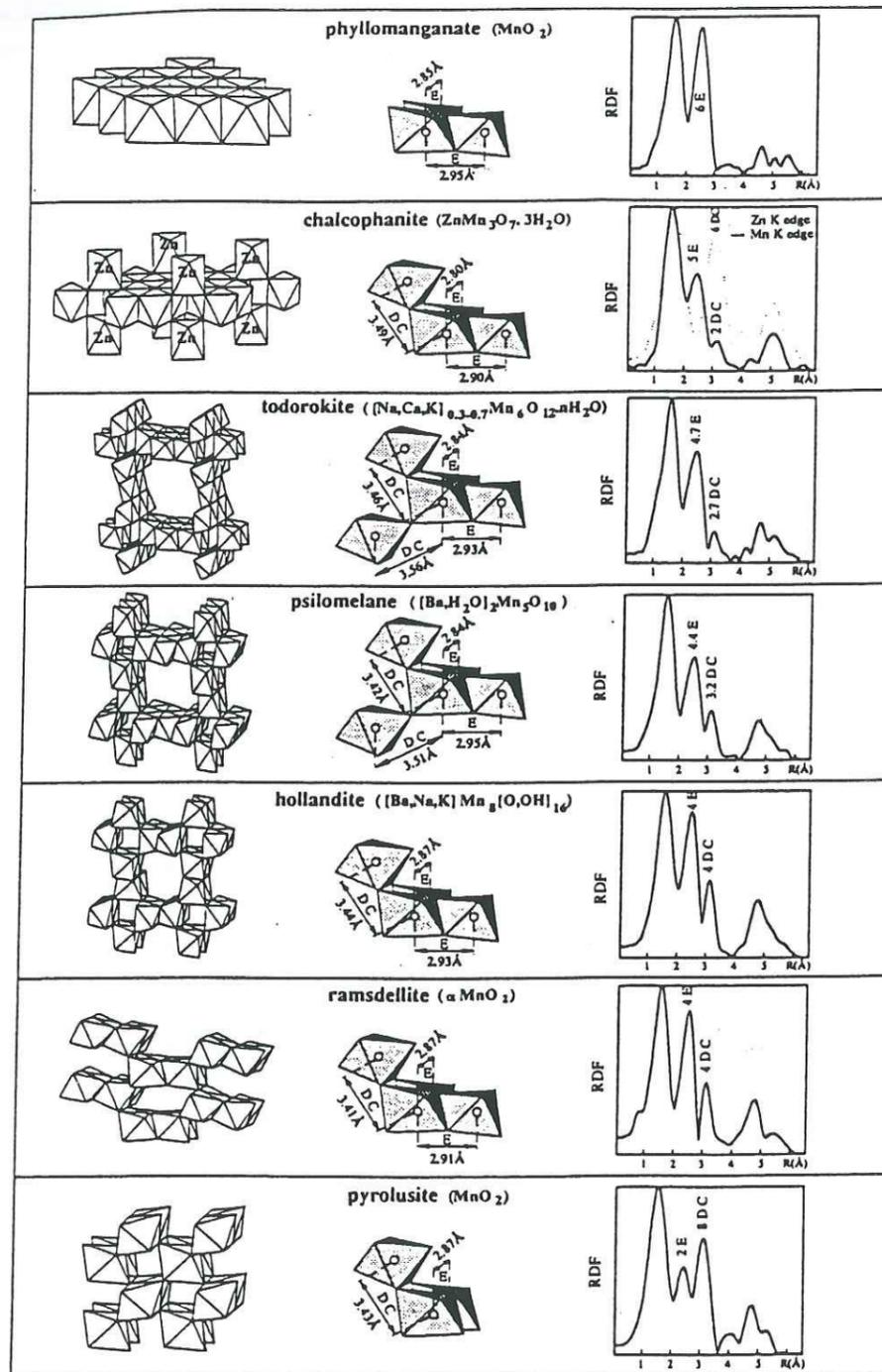


Figure 2-23 : FDR au seuil du manganèse, de la birnessite-Na, de la chalcophanite, et des principaux tectomanganates (todorokite, psilomélane, hollandite, ramsdellite et pyrolusite). Les représentations polyédrales montrent des assemblages d'octaèdres par des arêtes (E) et par des sommets doubles (DC) (d'après Manceau et Charlet, 1992).

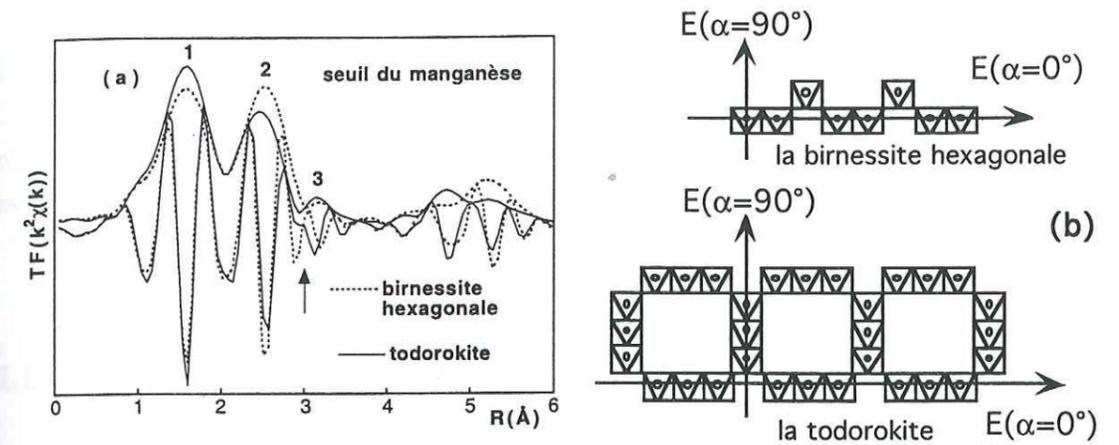


Figure 2-24 : FDR au seuil du manganèse de la birnessite hexagonale et de la todorokite^(a). Schéma d'orientation en EXAFS polarisé de la birnessite hexagonale et de la todorokite par rapport au vecteur champ électrique E^(b).

2. 4. 3. 2. Fixation des cations

Les tectomanganates peuvent fixer des cations de taille variable. Les tunnels contiennent de gros cations (ex. : des alcalins et des alcalino-terreux) ainsi que des molécules d'eau (Post et Bish, 1988 ; Giovanoli, 1987 ; Post et al., 1982). Ils permettent de compenser les charges du réseau et s'échangent facilement. Les atomes de manganèse occupent quatre sites cristallographiques distincts : M₁, M₂, M₃ et M₄ (figure 2-25). Les distances moyennes Mn-O sont égales respectivement à 1.80Å, 1.94Å, 1.80Å et 1.96Å. Les éléments traces (Mg²⁺, Cu²⁺, Co²⁺) sont supposés occuper les sites de plus grande taille M₂ et M₄ (Post et Bish, 1988 ; Ostwald, 1986).

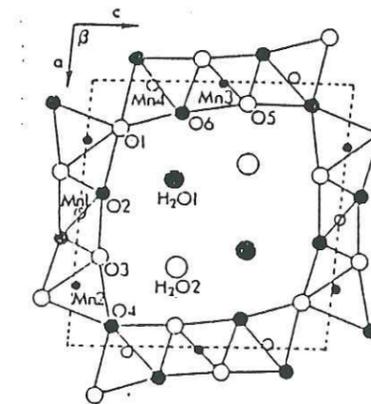


Figure 2-25 : Représentation structurale de la todorokite dans le plan (a,c). Indexation des quatre sites cationiques (M₁, M₂, M₃ et M₄) occupés par des Mn⁴⁺ et par d'autres cations (d'après Post et Bish, 1988).

2. 4. 4. Conclusion

Cette revue de la structure des phylломanganates et des tectomanganates montre que les mécanismes de fixation des éléments traces sont différents pour chacune des familles de minéraux.

Ceux-ci occupent les sites M₂ et M₄ de la todorokite et sont donc substitués aux atomes de manganèse. Par conséquent, on peut s'attendre à ce que les FDR soient similaires au seuil de Mn et de l'élément trace. Dans les phylломanganates, les éléments traces sont majoritairement piégés à la surface des sites lacunaires et possèdent donc une structure locale bien différente de celle des atomes de Mn du feuillet. On voit donc que la spectroscopie EXAFS, grâce à sa sélectivité chimique et sa sensibilité à l'ordre local, permet de différencier ces deux types de fixation.

2.5. FIXATION PAR LES PHOSPHATES, LES CARBONATES, LES SULFATES ET LA SILICE

2.5.1. Les phosphates

2.5.1.1. Introduction

Le phosphore est le 11^{ème} élément par ordre d'abondance dans la croûte terrestre, sa concentration moyenne est de 1050 ppm (O'Neill, 1993). La volatilité et la solubilité des composés naturels du phosphore sont très faibles. La migration de cet élément se fait essentiellement sous forme de particules solides en suspension dans les rivières ou sous forme d'aérosols. Les principaux minéraux phosphatés sont l'apatite (Ca₁₀(PO₄)₆(F,OH)₂), le phosphate d'aluminium (AlPO₄), de calcium (Ca₃(PO₄)₂) et de fer (FePO₄).

Les phosphates peuvent piéger une grande variété d'éléments traces, souvent même en grande quantité comme par exemple le cadmium (Séry et al., 1996, Xu et al., 1994), le plomb (Bell et Black, 1970 ; Ma et al., 1995, 1994), le zinc (Xu et al., 1994 ; Ruby et al., 1994 ; Jurinak et Inouye, 1962) et les terres rares, cette liste n'étant pas exhaustive. Ces éléments peuvent être adsorbés (Xu et al., 1994), présents dans les sites interstitiels ou substitués au calcium du réseau cristallin. Par exemple, l'apatite est connue pour ses nombreuses substitutions isomorphiques qui s'expriment par la formule N₁₀(RO₄)Y₂ où N=Ca²⁺, Pb²⁺, Na⁺, K⁺, Sr²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Al³⁺ ; RO₄=PO₄³⁻, CO₂³⁻, HPO₄²⁻, P₂O₇⁴⁻, AsO₄³⁻, VO₄³⁻, SO₄²⁻, SiO₄⁴⁻ et Y=OH⁻, F⁻, Cl⁻, H₂O et Br⁻. On peut diviser les apatites naturelles en deux groupes : celui des apatites sensu stricto dans lequel Ca est le cation dominant et le groupe de la pyromorphite (Pb₅(PO₄)₃X, X=OH⁻, Cl⁻, Br⁻, et F⁻ ; Nriagu, 1974) où le cation dominant est Pb. Ces substitutions cationiques modifient la cristallinité des phosphates et en conséquence leur stabilité (Ma et al., 1994). D'autre part, les métaux adsorbés seraient d'une façon générale plus mobiles que ceux fixés à l'intérieur du réseau cristallin, d'où l'importance de connaître le statut cristallographique des éléments traces associés.

2.5.1.2. Fixation du plomb par les phosphates dans les sols contaminés

Cotter-Howells et al. (1994) ont étudié un sol minier pollué par de la galène (PbS) et contenant 2 à 3 % de plomb massique. Ils ont identifié par diffraction X et EXAFS (figure 2-26) de la

pyromorphite dans la fraction dense extraite de ce sol. Les pics de diffraction de ce minéral sont néanmoins décalés vers les grands angles par rapport à ceux d'une pyromorphite pure de référence du fait de la substitution de 27% du plomb par le calcium.

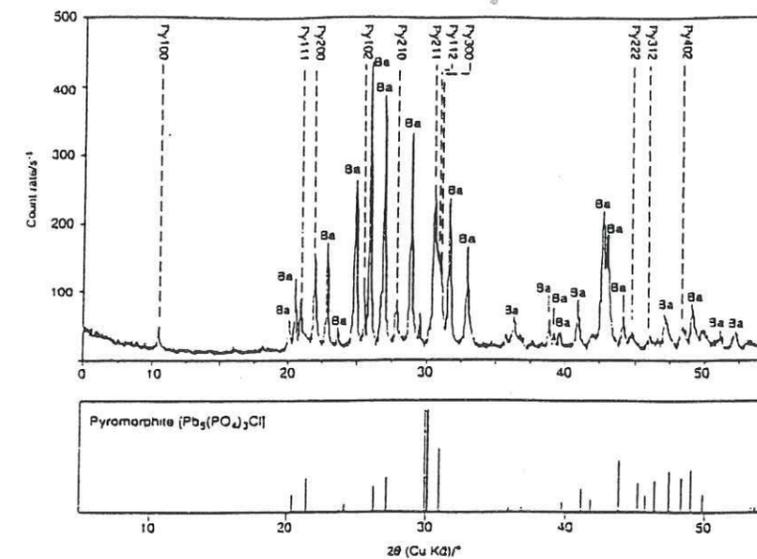


Figure 2-26 : Diffractogramme X de la fraction dense d'un sol pollué par des déchets miniers. La baryte (BaSO₄) et la pyromorphite non "pure" (notée Py) sont identifiées. Les raies de diffraction d'une pyromorphite de référence sont indiquées (fiche JCPDS n°19-701) (d'après Cotter-Howells et al., 1994).

La pyromorphite a également été identifiée par DRX et microsonde électronique dans un sol d'une zone portuaire contaminée par de la galène (PbS) (Ruby et al., 1994). D'autres phosphates de plomb minoritaires ont aussi été identifiés : la drugmanite (Pb₂(Fe,Al)(PO₄)₂(OH)₂) et la plumbogummite (PbAl₃(PO₄)₂(OH)₅.H₂O). Enfin, une étude récente en laboratoire a montré que l'hydroxypyromorphite (Pb₁₀(PO₄)₆(OH)₂) pouvait se former dans un sol pollué contenant des minéraux du plomb relativement solubles tels que PbO et PbCO₃ après ajout d'hydroxyapatite (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) (Laperche et al., 1996).

Les phosphates de zinc ont plus rarement été signalés dans des sols pollués. Zn₃(PO₄)₂.4H₂O a été détecté par DRX dans des sols calcaires et non calcaires (pH=8.2-8.3) consécutivement à l'apport de ZnSO₄/NH₄H₂PO₄ (Kalbasi et al., 1978). La formation de phosphates zincifères semble donc possible dans des sols basiques (pH=8.2-8.3).

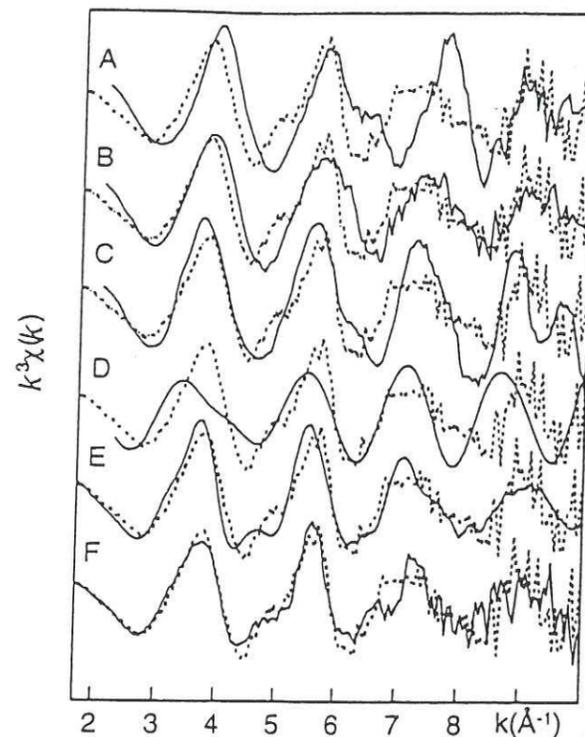
On peut conclure de cette revue bibliographique que la diversité chimique des phosphates est importante et que ces minéraux ont un fort pouvoir de fixation des métaux.

2.5.1.3. Statut cristallographique du cadmium dans l'apatite

Certaines apatites naturelles contiennent de faibles concentrations en cadmium (90-100 mg/kg : Séry et al., 1996). A ce niveau de dilution, seule la spectroscopie EXAFS permet d'accéder à son

environnement structural. Séry et al. (1996) ont étudié en EXAFS au seuil du cadmium une apatite naturelle. Le spectre EXAFS de ce phosphate est proche de celui d'un minéral synthétique de formule $\text{Ca}_{9.995}\text{Cd}_{0.0055}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ et noté F sur la figure 2-27. L'analyse EXAFS de cet échantillon naturel, ainsi que la comparaison avec des composés de références a permis de montrer que le cadmium était substitué au calcium dans le réseau cristallin du phosphate. L'analyse de la figure 2-27 montre que le spectre EXAFS d'un réseau apatitique est très différent de ceux d'autres minéraux qui étaient susceptibles de contenir la cadmium. Cette technique est également bien adaptée pour identifier ce type de structure dans les sols.

Figure 2-27 : Spectres EXAFS au seuil de Cd d'un échantillon naturel d'apatite (en pointillés) et comparaison avec la goéthite-Cd^(a) (d'après Spadini et al., 1994), Cd adsorbé sur la goéthite^(b) (11% de couverture) (d'après Spadini et al., 1994), l'otavite (CdCO_3)^(c), la crandallite-Cd^(d) (spectre théorique) et deux apatites synthétiques^(e,f) (d'après Séry et al., 1996).



2. 5. 1. 4. Conclusion

La diffraction X et la spectroscopie EXAFS ont montré que la pyromorphite était le principal phosphate de plomb présent dans les sols contaminés par la galène. Ceci s'explique par la très faible solubilité de ce minéral et on peut penser que le risque chimique est faible lorsque le plomb est sous cette forme. Les phosphates sont susceptibles de piéger également d'autres éléments traces comme le cadmium et le zinc.

2. 5. 2. Les carbonates

2. 5. 2. 1. Introduction

Le calcium et le magnésium représentent respectivement 3.6 et 2.1% en masse de la croûte terrestre (O'Neill, 1993). Malgré leur similitude chimique, les substitutions entre ces deux éléments

sont limitées en raison de leur rayon ionique différent (1.0Å pour Ca^{2+} et 0.72Å pour Mg^{2+}). Par contre, Fe^{2+} (rayon ionique=0.61Å) se substitue facilement à Mg^{2+} . La faible solubilité de CaCO_3 par rapport à celle de MgCO_3 est responsable des dépôts calcaires formés au fond des océans (O'Neill, 1993). Dans la croûte terrestre, les calcites peuvent contenir jusqu'à 42% en mole de MnCO_3 et de 5 à 10% de FeCO_3 . Ba^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} peuvent éventuellement se substituer à Ca^{2+} mais le plus souvent dans des proportions moindres du fait de la plus faible concentration de ces éléments. Nous allons voir à présent si la DRX et l'EXAFS permettent de déterminer la structure locale des métaux dans ces phases.

2. 5. 2. 2. Études en laboratoire

Un certain nombre d'études ont été réalisées sur l'adsorption d'éléments traces sur la calcite (Comans et Middelburg, 1987 ; Stipp et al., 1992). Ces derniers auteurs ont montré que le cadmium s'adsorbait puis diffusait dans le réseau cristallin conduisant à la formation d'une solution solide $(\text{Ca,Cd})\text{CO}_3$. Ce phénomène semble généralisable à d'autres éléments chimiques puisque Zachara et al. (1991) ont montré que 20% du Zn, 70% du Mn et 80% du Cd adsorbé n'était pas désorbable. Par comparaison des spectres EXAFS, Xu et al. (1990) ont montré que du cadmium précipité sur de la calcite formait une solution solide pour une concentration en Cd inférieure ou égale à 525 mg/kg, ce qui est également vrai pour un échantillon naturel (figure 2-28). Par contre, l'adsorption de 750 mg/kg de Co^{2+} conduit à la formation d'un précipité dont la structure est proche de $\text{Co}(\text{OH})_2$.

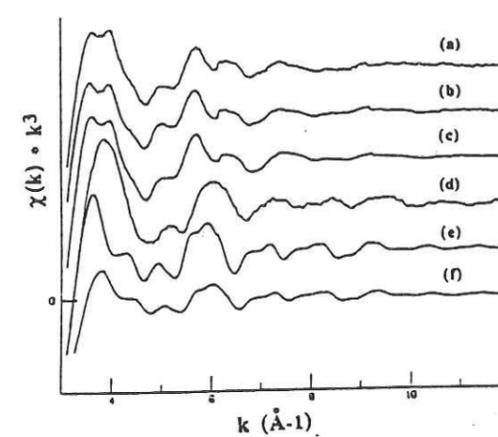


Figure 2-28 : Comparaison des spectres $k^3\chi(k)$ au seuil du cobalt :
- de 480 mg/kg^(a), 525 mg/kg^(b) et de 750 mg/kg^(d) de Co^{2+} adsorbé sur une calcite.
- d'une calcite Co naturelle ((Co)=2500 mg/kg)^(c) et de deux échantillons de $\text{Co}(\text{OH})_2$ ^(e) et ^(f) (d'après Xu et al., 1990).

2. 5. 2. 3. Fixation du zinc par les carbonates dans les sols contaminés

Il est souvent nécessaire de concentrer les phases minérales métallifères présentes dans un sol pour espérer les identifier. Ainsi Mattigod et al. (1986) ont fractionné en différentes tailles (20-45µm,

10-20 μm , 2-10 μm et <2 μm) un échantillon de sol pollué par des déchets d'extraction de minerai de zinc. Puis, les constituants de ces fractions ont été séparés par densité avec un mélange d'éthanol absolu et de tétrabromoéthane (TBE). Une analyse en diffraction X a permis de montrer que ce sol contient, dans ses fractions denses, de la smithsonite (ZnCO_3) et de l'hillite de plomb ($\text{Pb}_4\text{SO}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$). Un autre carbonate de formule chimique $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ a été identifié par DRX dans les poussières provenant d'une ville anglaise (Biggins et Harrison, 1980).

Des contaminations artificielles par ZnSO_4 , ZnS , ZnEDTA ou un mélange $\text{ZnSO}_4/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ont également été réalisées pour déterminer les changements de spéciation du zinc en fonction de son état cristallographique initial, et de la nature des sols (Kalbasi et al., 1978). Dans un des sols calcaires (pH=8.3, 15.6% de carbone inorganique), la smithsonite se néoforme rapidement alors que dans un autre (pH=8.2, 7.5% en carbone inorganique) seule l'hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) est détectée en DRX. Ces composés carbonatés sont absents des sols contenant peu ou pas de carbonates.

2. 5. 2. 4. Conclusion

La diffraction X a permis de montrer que deux carbonates zincifères, la smithsonite et l'hydrozincite, tendent à précipiter dans les sols riches en carbonates. Les pollutions artificielles ont été réalisées avec de fortes concentrations en zinc et les résultats ne sont pas forcément transposables au milieu naturel, d'autant plus que le facteur temps est mal pris en compte dans ces expériences. Il se peut que le zinc soit également présent sous d'autres formes cristallographiques plus minoritaires qui ne sont pas détectées par DRX. Nous verrons au chapitre 5 que c'est le cas en particulier de certains sols du Nord où le zinc est en partie associé aux argiles.

2. 5. 3. Les sulfates

2. 5. 3. 1. Introduction

Dans les sols, les sulfates ont majoritairement une origine anthropique (O'Neill, 1993). Ils sont présents principalement dans les sites où l'activité humaine est importante (O'Neill, 1993 ; Fitzgerald, 1976). La combustion des pétroles et des charbons engendre une émission de SO_2 et de H_2S dans l'atmosphère qui s'oxydent en sulfates par différents mécanismes, se solubilisent et retombent sur les sols via l'eau de pluie (O'Neill, 1993 ; Fitzgerald, 1976). Un dépôt "sec" de sulfates est parfois possible (O'Neill, 1993). Les fûts de stockage de résidus industriels contiennent parfois des sulfates qui peuvent pénétrer le sol consécutivement à une fuite. Les cendres volantes produites par les incinérateurs de déchets ménagers contiennent également des sulfates susceptibles de retomber sur les sols (Derie, 1993 ; Kirby et Rimstidt, 1993).

2. 5. 3. 2. Étude de sols pollués

Dans le sol d'une ancienne usine de recyclage de batteries au plomb, Manceau et al. (1996) ont identifié par EXAFS deux phases plombifères néoformées : l'anglésite (PbSO_4) (60%) et un minéral proche de PbSiO_3 (40%) (figure 2-29). L'existence de sulfate dans ce sol, malgré sa forte solubilité, s'explique par sa présence dans le bain électrolytique des batteries. Il s'agirait donc d'une forme résiduelle, la contamination provenant du déversement et/ou de fuites accidentelles du liquide contenu dans les batteries.

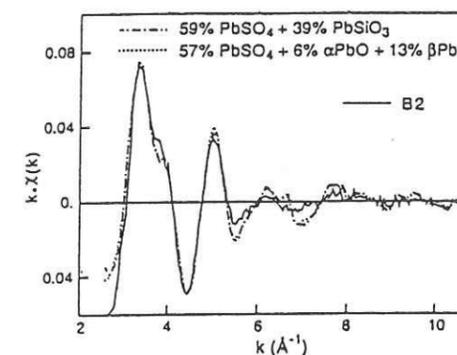


Figure 2-29 : Spectre EXAFS au seuil L_{III} du plomb d'un échantillon de sol provenant d'un ancien site de traitement de batteries au plomb (d'après Manceau et al., 1996).

2. 5. 3. 3. Étude de poussières

L'anglésite a été identifiée par DRX dans des poussières prélevées dans les rues de la ville anglaise de Lancaster (Biggins et Harrison, 1980) et dans plusieurs villes des Etats-Unis (Olson et Skogerboe, 1975). Le sulfate de plomb a également été identifié par MEB (microscope électronique à balayage) dans d'autres poussières (Linton et al., 1980). La présence de ce sulfate s'explique de la façon suivante : les chlorures de plomb émis par les automobiles se transformeraient dans l'air en $\text{PbSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ puis se déposeraient sur le sol où ils se transformeraient en anglésite (Biggins et Harrison, 1980).

2. 5. 3. 4. Conclusion

L'anglésite a été identifiée dans des poussières prélevées dans des villes et dans un sol contaminé par des rejets de batterie au plomb. Mais ce site s'apparente plus à une friche industrielle qu'à un sol utilisé pour ses ressources propres. Ce minéral est très soluble et a peu de chance d'être présent en quantité dans les sols. Cependant, des phénomènes d'encapsulation de PbSO_4 par des argiles, par FePbSO_4 ou par CaCO_3 ont été décrits et peuvent ralentir sa dissolution (Link et al, 1994). Néanmoins, on peut considérer que l'anglésite tout comme ZnSO_4 sont des minéraux peu fréquents dans les sols du fait de sa forte solubilité.

2. 5. 4. La silice

2. 5. 4. 1. Introduction

La silice est présente généralement sous forme de quartz (Didier et al., 1993). Les silicates et la silice peuvent se solubiliser en acide silicique (H_4SiO_4) et former, éventuellement en présence d'éléments traces, des silicates hydratés (Dove et Rimstidt, 1994 ; Clause et al., 1992). Les éléments traces peuvent également s'adsorber sur les tétraèdres SiO_4 des minéraux silicatés (Clause et al., 1992).

2. 5. 4. 2. Étude d'échantillons synthétisés en laboratoire

La spectroscopie EXAFS a été utilisée afin de caractériser la fixation du nickel et du cobalt sur la silice (Charlet et Manceau, 1994). Au seuil du nickel, elle a permis de montrer la présence de 6.4 Ni à 3.10\AA et 2.0 Si à 3.30\AA autour des atomes absorbeurs (Bonnevot et al., 1989). Cette structure locale est proche de celle rencontrée dans les argiles riches en nickel (Manceau et Calas, 1986 ; Manceau, 1990) ce qui a amené Bonneviot et al. (1989) à conclure que la surface de la silice était couverte d'une argile-Ni. Il en est pratiquement de même quand le cobalt remplace le nickel (Charlet et Manceau (1994). Ces résultats sont en accord avec les expériences de cristallogénèse d'argiles entreprises en laboratoire. En effet, il a été montré par DRX et par diffraction électronique 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 ou à 75°C. Dans ces argiles de synthèse, les cations sont présents exclusivement dans les sites octaédriques (Decarreau, 1985 ; 1981a et b). On peut penser que dans le milieu naturel, le zinc est également susceptible de se complexer à l'acide silicique libre pour constituer des argiles de néoformation. Nous reviendrons sur ce mécanisme au chapitre 5 lors de l'étude des sols du Nord.

2. 5. 4. 3. Étude de sols pollués

A ma connaissance, aucune argile métallifère néoformée n'a été identifiée à ce jour dans des sols contaminés. Par contre, Manceau et al. (1996) ont montré l'existence d'un silicate de plomb dans un sol du Sud Ouest de la France situé à proximité de l'usine de retraitement des batteries dont il a été question au paragraphe 2.5.3.2.). Le composé identifié est proche de $PbSiO_3$ et représente environ 85% en masse du plomb total (figure 2-30). La présence de silicate de plomb peut s'expliquer par la nature du sol qui est très sableux. Pb^{2+} provenant des batteries a sans doute précipité avec l'acide silicique libre ou s'est adsorbé à la surface de grains de quartz. La faible solubilité des silicates de plomb et les grandes constantes de complexation du plomb sur le quartz contribuent à expliquer la présence de cette phase dans ce milieu.

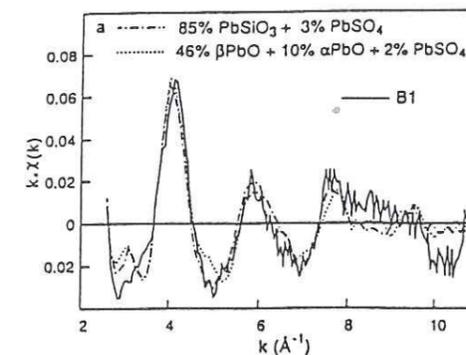


Figure 2-30 : Spectre EXAFS au seuil L_{III} du plomb d'un échantillon de sol situé dans les environs d'un ancien site de traitement de batteries au plomb (d'après Manceau et al., 1996)

2. 5. 4. 4. Conclusion

Les études réalisées en laboratoire indiquent que le zinc peut très bien précipiter sous forme de silicate hydraté à structure locale d'argile. Par contre, il n'existe pas d'argiles plombifères car Pb^{2+} est trop gros pour entrer dans le feuillet octaédrique et possède une paire d'électrons libres qui rendent sa coordination très asymétrique. Seule une phase proche de $PbSiO_3$ semble pouvoir se former dans les sols contaminés.

2. 6. COMPLEXATION PAR LA MATIERE ORGANIQUE

2. 6. 1. Nature, origine et formation de la matière organique

La matière organique est formée à partir de la décomposition de débris végétaux ou animaux qui se déposent à la surface des sols. Les molécules organiques fraîches sont décomposées par la flore microbienne. Une partie se minéralise et l'autre partie sert à l'édification de macromolécules qui constituent l'humus (Duchaufour, 1995). L'usage veut que l'on distingue deux fractions dans l'humus : les acides humiques, qui précipitent en milieu acide, et les acides fulviques solubles dans l'acide. Par leur action complexante, ces molécules organiques peuvent fixer les éléments traces dans les sols et dans les eaux superficielles et donc affecter leur mobilité (Buffle, 1988).

2. 6. 2. Propriétés des groupes fonctionnels

Les acides humiques possèdent des groupes fonctionnels de différente nature : des acides carboxyliques, des énols, des alcools, des phénols, des cétones... (figure 2-31) (Lobartini et Tan, 1988 ; Senesi, 1992 ; Senesi et Miamo, 1994). Chacun de ces groupes fonctionnels complexe de

façon spécifique les éléments traces. Par exemple, dans les sites où un groupe phényl est présent, la chélation s'effectue préférentiellement par les fonctions salicylates plutôt que par les benzoates, les phtalates ou les catéchols (Schnitzer, 1969 ; Gamble et al., 1970 ; Templeton et Chasteen, 1980 ; Boyd et al., 1981 ; Prasad et al., 1987 ; Benedetti et al., 1995). La proportion des différents groupes fonctionnels est variable selon l'origine de l'acide humique (Cameron et Sohn, 1992). Les informations obtenues sur un site particulier sont difficilement extrapolable à d'autres sites.

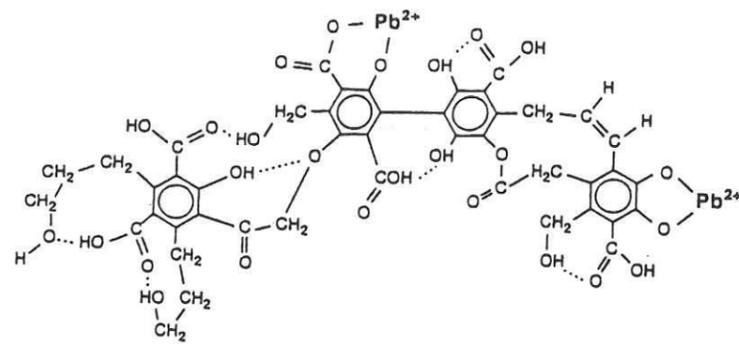


Figure 2-31 : Mécanisme de complexation de Pb^{2+} par les substances humiques (d'après Manceau et al., 1996).

2. 6. 3. Complexation des éléments traces

L'EXAFS sonde l'environnement structural local autour de l'atome absorbeur jusqu'à environ 4-6Å ce qui permet, a priori, d'identifier la structure de chaque groupe fonctionnel. Les figures 2-32 et 2-33 montrent que cette méthode est très sensible au mode de complexation du plomb par les molécules organiques et les composés de coordination. Même pour des groupes fonctionnels de structure voisine, comme le tétraéthyl et le tétraméthyl de plomb, de légères différences de phases sont perceptibles sur les spectres EXAFS (figure 2-33). Le faible pouvoir de rétrodiffusion des atomes légers (C,N,O) ne constitue donc pas un handicap majeur et il est possible de déterminer la structure des complexes organo-métalliques par cette méthode. Cependant, lorsque le métal est partagé entre des formes minérales et organiques, la sensibilité à la fraction organique est grandement diminuée en raison de la forte amplitude des spectres EXAFS des premiers et de la faible amplitude des seconds. Donc cette méthode est très performante si une partie significative du métal est complexé par la matière organique.

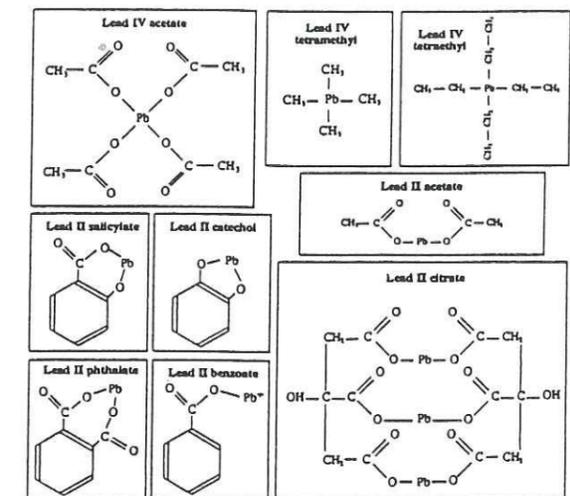


Figure 2-32 : Formules chimiques développées de composés de coordination du plomb et de composés organo-plombiques (d'après Manceau et al., 1996).

2. 6. 4. Application à un sol pollué

Manceau et al. (1996) ont étudié la spéciation du plomb dans l'horizon de surface d'un sol de jardin situé à proximité d'une usine de production de plomb alkylé. La comparaison du spectre EXAFS de l'échantillon de sol et du plomb tétraéthyl et tétraméthyl indique que les molécules de plomb alkylé ont disparu et donc que la forme chimique du plomb a été modifiée. La comparaison à des références organiques et inorganiques montre que le spectre du sol est proche de celui du salicylate de plomb. Cependant, des différences sont observées en phase et en amplitude vers 3Å^{-1} et vers $7-8\text{Å}^{-1}$ (figure 2-34a). Le meilleur ajustement spectral a été obtenu par une combinaison linéaire des spectres du salicylate et du catéchol dans une proportion de 60% et de 30% (figure 2-34b).

La complexation de Pb^{2+} par les groupements salicylate et catéchol indique que cet élément est complexé par les acides humiques du sol. La formation de complexes bidentates associés aux groupement phénoliques et carboxyliques (figure 2-32) permet de comprendre le long temps de résidence du plomb dans les sols riches en matière organique.

19 AOÛT 2003
 Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
 MAISON DES GÉOLOGUES
 DOCUMENTATION
 B.P. 53
 F. 38041 GRENOBLE CEDEX
 Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58
 Mail : pjalour@ujf-grenoble.fr

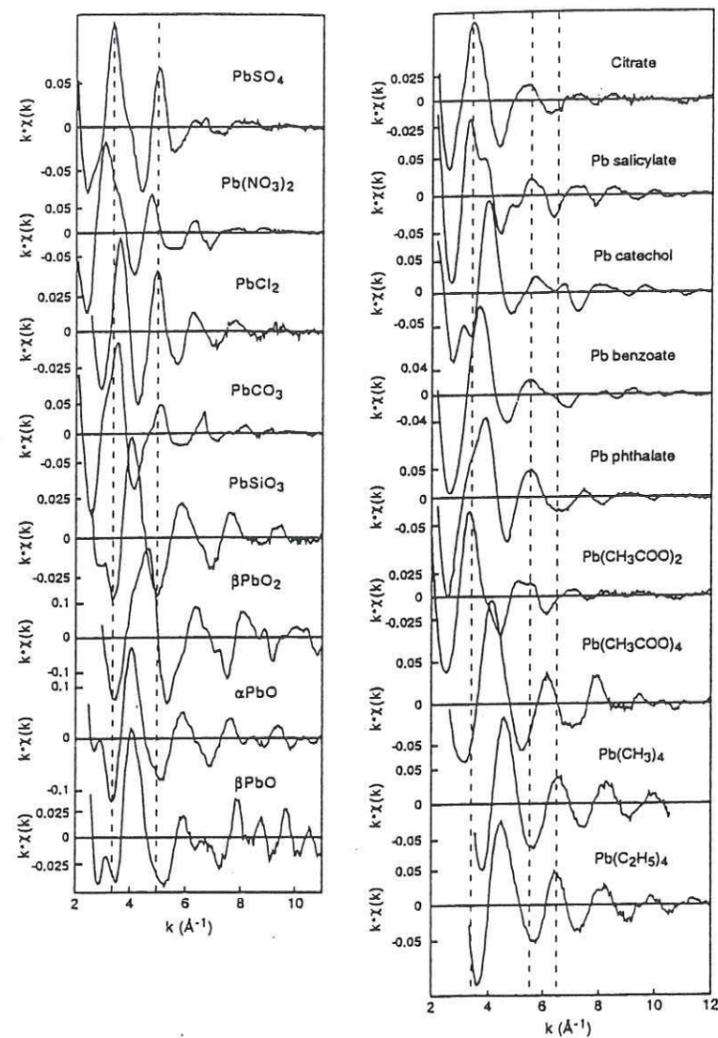


Figure 2-33 : Spectres EXAFS au seuil du plomb de minéraux et de molécules organiques bien cristallisées (d'après Manceau et al., 1996).

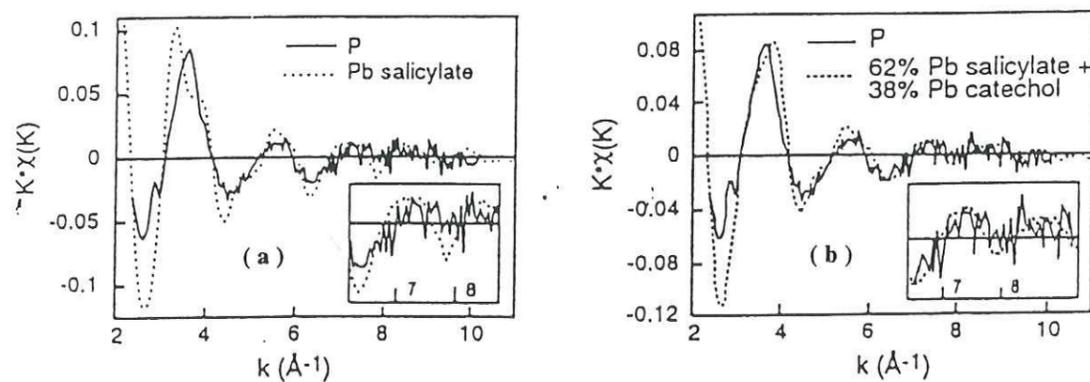


Figure 2-34 : Comparaisons entre les spectres EXAFS de l'échantillon de sol (P), du salicylate de plomb^(a) et d'une combinaison salicylate et catéchol Pb^(b) (d'après Manceau et al., 1996).

2.7. CONCLUSION

Dans les sols et les sédiments, les éléments traces peuvent être piégés par la quasi totalité des constituants organiques et minéraux, à savoir les substances humiques, les argiles, les phosphates, les carbonates, les sulfates, la silice, les oxydes de fer et de manganèse et les sulfures. Les mécanismes de fixation sont également très variables. Les éléments métalliques peuvent en effet :

- être adsorbés sous forme de complexes de sphère externe, par exemple dans l'espace interfoliaire des argiles ou à la surface des minéraux ;
- être adsorbés sous forme de complexes de sphère interne sur des sites spécifiques par partages d'arêtes, de sommets simples, doubles ou triples en surface des minéraux ;
- diffuser dans le réseau cristallin du minéral hôte ;
- précipiter sous forme d'une phase pure indépendante de la matrice ou bien épitaxiée sur certains minéraux (cf les complexes multinucléaires) ;
- enfin former des complexes avec la molécules organiques.

La spectroscopie EXAFS permet de différencier ces mécanismes de fixation des éléments traces car elle est sensible à l'ordre local autour d'un atome cible présent en milieu dilué. La solubilité des éléments traces sera différente pour chacun de ces mécanismes de rétention et par conséquent le risque chimique sera lui même fonction de leur état cristalochimique réel. La spectroscopie EXAFS permet d'accéder à ces mécanismes et ainsi faire le lien avec les mesures de mobilité réalisées par des extractants chimiques. La plupart de ces études structurales ont été réalisées sur des composés modèles. L'ensemble des connaissances acquises depuis près de 10 ans rend aujourd'hui possible l'étude de la spéciation des métaux dans leur environnement naturel.

SPÉCIATION DU ZINC DANS UN SOL CONTAMINÉ PAR UNE BOUE RÉSIDUAIRE

3.1. INTRODUCTION

Les boues de station d'épuration constituent les résidus insolubles du traitement des eaux usées (Garcia-Delgado et al, 1994). Elles sont obtenues par des processus de digestion aérobiques ou anaérobiques (Alloway et Jackson, 1991 ; Juste et Mench, 1992). La quantité de boues produites dans le monde augmente, d'année en année, en raison d'une urbanisation croissante et du développement économique (O'Neill, 1993). Elle est de l'ordre de 20 milliards de tonnes par an (Nriagu et Pacyna, 1988). Plusieurs méthodes sont utilisées pour reconverter ces déchets. Les boues peuvent être déversées en mer. Ces rejets sont en passe d'être interdits car leur contenu affecte les organismes marins (O'Neill, 1993 ; Garcia-Delgado et al, 1994). Une autre solution consiste à brûler les boues ce qui présente le désavantage d'émettre des aérosols contenant, comme les cendres, de fortes proportions de métaux lourds (Kistier et al, 1987 ; O'Neill, 1993). De plus, le coût de ces deux méthodes d'élimination est élevé. La troisième méthode consiste à épandre les boues sur des terres agricoles. Cette solution est satisfaisante, dans la mesure où elle permet de recycler un certain nombre d'éléments carbonés, azotés et phosphatés qu'elles contiennent. Les boues résiduaire ont généralement une teneur élevée en matière organique (50 à 80% pour les boues biologiques et 35 à 60% pour les boues physico-chimiques), en phosphore (de 2 à 7% de P_2O_5) et en azote (de 1 à 8%). Les éléments sont bénéfiques à la croissance des plantes et conduisent dans la plupart des cas une augmentation des rendements (figure 3-1a) (Chang et al, 1992 ; Gomez et al, 1992 ; Juste et Mench, 1992). Mais, les boues contiennent également des éléments métalliques (ex. : Cu, Cd, Cr, Co, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) (ANRED, 1988) dont les concentrations atteignent parfois plusieurs centaines de mg/kg (Sterrit et Lester, 1981 ; Alloway et Jackson, 1991 ; Petruzzelli et al, 1994). Une fraction de ceux-ci est soluble et se retrouve dans les végétaux (Kuo et al, 1985 ; Mench et al, 1992 ; Mench et al, 1994) ce qui peut conduire à une baisse de rendement quand certains seuils de concentrations sont atteints (Berry et Wallace, 1989 ; Chang et al, 1992 ; Gomez et al, 1992). Parfois, un effet phytotoxique peut entraîner la mort des plantes après seulement quelques années d'apport massif de boues (figure 3-1b : Gomez et al, 1992). Même en absence de syndrome de phytotoxicité, la présence de plusieurs dizaines, voire centaines de mg/kg de métaux dans les différents organes des plantes, représente un danger sanitaire pour les animaux (Mench et al, 1992). L'application des boues sur les terres agricoles est réglementée depuis les années 1970. Des seuils maxima d'apport de métaux dans les sols à partir des boues ont été institués (Sterrit et Lester, 1981) et varient selon le métal et le pays considéré (Lake et al, 1984 ; Alloway et Jackson, 1991). Ces normes reposent sur des études de

biodisponibilité. Elles ne prennent pas en compte la nature des phases métallifères néoformées dans les sols dont dépend la mobilité des métaux.

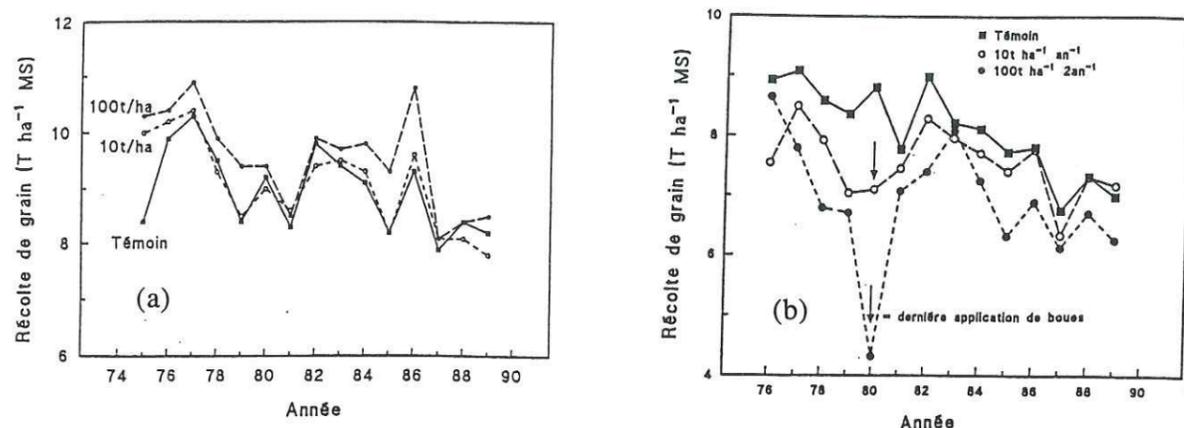


Figure 3-1: Évolution des rendements (en tonnes de grains de maïs produit par hectare). Les champs cultivés sont situés dans le domaine expérimental de Couhins (Gironde). Le sol est amendé par des boues de stations d'épuration à un taux de $100 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot 2\text{ans}^{-1}$ ou de $10 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$. Elles sont d'origine urbaine (Ambarès)^(a) ou industrielle (Louis Fargue)^(b). Le sol témoin n'a pas reçu de boue (d'après Gomez et al, 1992 ; Mench et al, 1992).

La littérature décrit des expériences où des extractants chimiques ont été utilisés afin de déterminer la spéciation des métaux présents dans les boues et dans les sols contaminés. Cependant, seules les proportions de certaines familles de composés (ex. : les carbonates, les oxydes...) sont estimées et la nature précise des phases porteuses est peu connue. L'étude d'une boue et d'un sol contaminé a été entreprise par EXAFS et diffraction X. Avant de présenter le site étudié et les résultats obtenus, nous allons faire le point sur l'état des connaissances dans ce domaine.

3. 2. ETAT DES CONNAISSANCES

3. 2. 1. Introduction

Les études de biodisponibilité des métaux dans les plantes cultivées sur des sols pollués par des boues de stations d'épuration issues de différents traitements chimiques, physiques et biologiques sont nombreuses (Juste et Mench, 1992). Parmi celles-ci, les études de longue durée permettent d'effectuer un bilan des entrées et des sorties et d'apprécier les effets d'accumulation des métaux dans les sols et dans les végétaux tout en diminuant l'importance des facteurs climatiques (Gomez et al, 1992). Elles peuvent être poursuivies plusieurs années après l'arrêt de l'apport de boues afin d'estimer les changements de spéciation des métaux dans les sols pollués et leur biodisponibilité (Gomez et al, 1992 ; Juste et Mench, 1992). De nombreux travaux ont été réalisés sur le zinc et le cadmium en raison de leur présence récurrente dans les boues et de leur forte mobilité dans le milieu naturel. Les concentrations en Cu, Cr, Pb et Ni sont plus faibles et ces métaux ont été moins étudiés (Juste et Mench, 1992).

3. 2. 2. Les extractions séquentielles

De nombreux travaux ont été réalisés sur l'extractabilité des métaux présents dans les boues et dans les sols amendés. Les réactifs utilisés et les conditions expérimentales mises en oeuvre sont variables. Néanmoins, ces études ont permis de montrer que Zn, Pb, Cr, Cu et Cd étaient généralement associés à la matière organique (de 20 à 65% de chaque métal), aux carbonates (de 10 à 60%) (Emmerich et al, 1982 ; Oake et al, 1984 ; Dudka et Chlopecka, 1990), aux sulfures (17 à 31% : Oakes et al, 1984) et aux oxydes de fer ou de manganèse (Dudka et Chlopecka, 1990). Les proportions de chaque métal dans un groupe donné varient selon les solvants employés, les conditions expérimentales et l'origine de la boue. Il est par contre plus intéressant de comparer, pour une même étude, les résultats obtenus, sur la boue et le sol pollué par celle-ci. Ainsi, on constate que la proportion de Zn, Cu ou Cd complexé par la matière organique diminue quand on passe de la boue au sol contaminé (Dudka et Chlopecka, 1990 ; Emmerich et al, 1982). Ceci n'est pas étonnant puisque la proportion de matière organique est plus importante dans la boue que dans le sol. La proportion de composés carbonatés augmente (de 15 à 41% du zinc total : Dudka et Chlopecka, 1990) ou reste relativement constante (de 58 à 46% de zinc total ; de 52 à 46% de cadmium total : Emmerich et al, 1982) tandis que le taux de phases résiduelles augmente (de 10 à 35% de zinc total : Emmerich et al, 1982). D'autres auteurs ont remarqué que la proportion d'oxydes de fer et de manganèse fixant le zinc diminuait de 72 à 33% (Dudka et Chlopecka, 1990).

3. 2. 3. Les méthodes physiques

Après fractionnement des particules par taille, par densité et par susceptibilité magnétique aucune phase métallifère contenant des métaux lourds n'a été détectée à ce jour dans des boues par diffraction X en raison de la limite de détection de cette méthode (Essington et Mattigod, 1991). Par contre, plusieurs phases métallifères contenues dans les fractions denses ont été identifiées par microscope électronique à balayage :

- dans la boue : des grains de silicate de plomb, de phosphate de plomb, de "sphalérite" (ZnS) et d'oxyde de chrome.

- dans le sol contaminé : des grains de silicate de plomb et de sphalérite.

Des grains contenant du Cr, Ni et Fe ont également été identifiés dans ces deux échantillons.

3. 2. 4. Conclusion

L'utilisation des extractions séquentielles a permis de montrer que les proportions de chaque ensemble de composés métallifères varient selon l'origine de la boue, les solvants employés et la nature du sol pollué. La diffraction X n'a pas permis d'identifier les phases métallifères car elles sont présentes en trop faibles concentrations et sont probablement mal cristallisées. La microscopie électronique à balayage ne permet pas d'identifier une phase précise, mais peut suggérer sa présence à partir de la microanalyse des grains.

3.3. LE SITE EXPERIMENTAL DE COUHINS

3.3.1. Présentation

L'étude a porté sur le site de Couhins (Gironde) et a été réalisée en collaboration avec le centre INRA de Villenave d'Ornon (Gironde). Plusieurs parcelles agricoles expérimentales ont été amendées depuis 1974 par une boue provenant de la station d'épuration d'Ambarès qui traite les eaux usées de cette commune, à dominante résidentielle, limitrophe de Bordeaux. Les boues dites "biologiques" sont digérées par voie anaérobie puis partiellement déshydratées au filtre à bande après addition d'un polyélectrolyte organique de floculation. Les boues ont été épandues au taux de $10 \text{ t.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ ou de $100 \text{ t.ha}^{-1}.\text{ans}^{-1}$. Certaines parcelles de contrôle ont reçu uniquement une fertilisation minérale (Gomez et al, 1992 ; Juste et Mench, 1992 ; Mench et al, 1992).

3.3.2. Les études de biodisponibilité

Du maïs a été cultivé annuellement, depuis 1975, sur ces parcelles. L'apport de la boue sur le sol se traduit en général par une augmentation au maximum de 8% des rendements en grains de maïs (figure 3-1a) par rapport au sol témoin (moyenne sur 12 ans) (Mench et al, 1992). Les plantes fixent toujours des concentrations de plusieurs dizaines, voire de plusieurs centaines de ppm, de Zn et de Mn dans leurs tiges, leurs feuilles, leurs graines et leurs racines. En général, la concentration en métal dans la plante augmente avec la quantité de boues apportées (Juste et Mench, 1992) (figure 3-2). Cependant, la quantité de manganèse présent dans la 6^{ème} feuille de maïs est plus faible après un apport de $10 \text{ t.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ de boue que dans le témoins. Juste et Mench (1992) expliquent ce résultat inattendu par une fixation du manganèse dans le sol due à une augmentation du pH de 5.8 à 6.4 consécutif à l'apport de la boue. De plus, on constate que la concentration en zinc et en manganèse dans les feuilles est maximale l'année de l'épandage puis diminue l'année suivante (figure 3-2). Le zinc et le manganèse sont donc immobilisés par des processus géochimiques particuliers que l'on essaiera d'élucider à l'échelle cristalochimique.

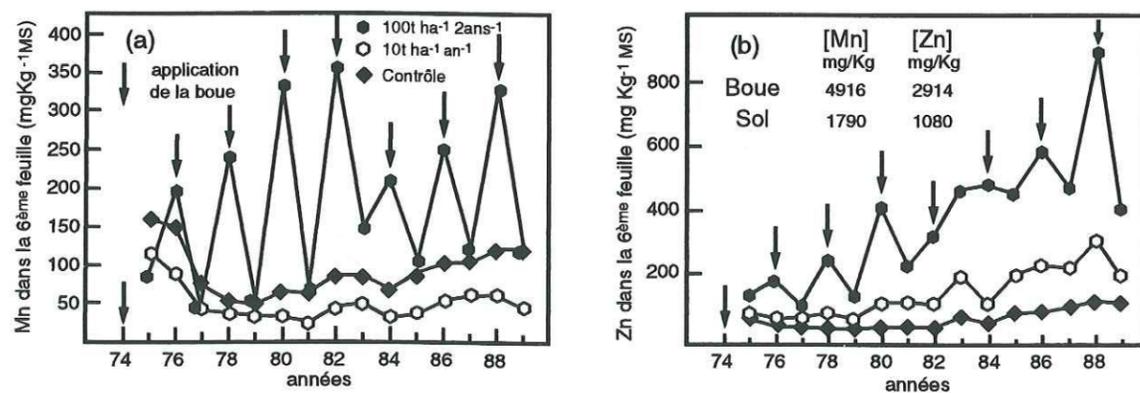


Figure 3-2 : Concentration en manganèse (a) et en zinc (b) présents dans la 6^{ème} feuille de maïs cultivé sur le sol amendé par la boue d'Ambarès (d'après Mench et al, 1992 ; Juste et Mench, 1992).

3.3.3. Essais de réhabilitation in-situ des sols

Des essais de réhabilitation in-situ des sols pollués par apport de minéraux sont entrepris depuis plusieurs années au centre de recherches INRA de Villenave d'Ornon. Des études de biodisponibilité ont montré que la grenaille d'acier (GA) donne des résultats satisfaisants (Sappin-Didier, 1995 ; Sappin-Didier et Gomez, 1994). Ce composé est utilisé dans l'industrie de surfacage des métaux et contient environ 97% de Fe, 0.6 à 1% de Mn et environ 0.01% de Zn ainsi que d'autres métaux (voir §3.4.3). Sappin-Didier et Gomez (1994) ont cultivé du tabac sur un sol amendé par des boues contenant du cadmium et du nickel (248 mg/kg). Ils observent en absence de grenaille une chlorose ferrique et une nécrose des feuilles provoquées, sans doute, par une forte concentration en nickel. En présence de grenaille d'acier, la proportion de cadmium extractible par l'eau diminue de 75%. Le nickel et le cadmium seraient piégés par les oxydes de fer provenant de l'oxydation de la grenaille. Pour tester cette hypothèse, différents composés ferriques (ferrihydrite, magnétite, maghémite, goethite et lépidocrocite) ont été apportés dans le sol. Curieusement, aucun de ces oxydes de fer n'a permis d'abaisser la biodisponibilité de Ni et de Cd (Sappin-Didier, 1995 ; Mench et al, sous presse). Le principe actif de la grenaille d'acier pourrait alors être le manganèse qui s'oxyderait en Mn^{3+} et en Mn^{4+} et fixerait les métaux.

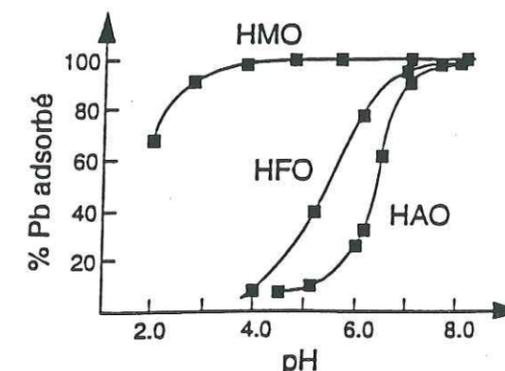


Figure 3-3 : Isothermes d'adsorption du plomb sur HMO, sur HFO et sur HAO (d'après Gadde, 1974).

Cette hypothèse est étayée par les résultats suivants :

- De la chaux (CaO), de la chaux et des smectites à piliers, des scories phosphatées, un oxyde de manganèse (HMO) et un oxyde de fer (HFO) ont été testés à la place de la grenaille d'acier. HMO est l'oxyde qui a donné les meilleurs résultats (Didier et al, 1993).

- Des études en laboratoire ont montré que le pourcentage d'ions Pb^{2+} adsorbés sur HMO, sur HFO et sur un hydroxyde d'aluminium (HAO) était différent (figure 3-3 : Gadde, 1974). A bas pH, tous les ions Pb^{2+} présents en solution sont adsorbés sur HMO, alors qu'une très faible proportion l'est sur HFO ou sur HAO.

L'ensemble de ces résultats conduit à penser que les métaux seraient préférentiellement fixés par les oxydes de manganèse plutôt que par les oxydes de fer.

3. 4. ANALYSE CHIMIQUE DES ECHANTILLONS

3. 4. 1. Les boues

Les boues organiques de la station d'épuration d'Ambarès contiennent de fortes proportions d'eau ($\approx 75\%$), de carbone (32%), d'azote (2.8%), de phosphore (5.1% de P_2O_5), de fer (2%) et de soufre (1.08%) (tableau 3-1). Ces valeurs sont proches de celles habituellement rencontrées dans la littérature (Mench et al, 1992 ; Alloway et Jackson, 1991). Ces boues contiennent également de nombreux métaux lourds (Mn, Zn, Cu, Cd, Cr, Ni, Pb, Hg...). Néanmoins, les concentrations en zinc et en manganèse sont majoritaires par rapport aux autres éléments traces en dépit de variations annuelles. Il est probable que ces deux métaux proviennent des rejets d'une fabrique de composants qui utilise en particulier des ferrites (oxydes de zinc, de manganèse et de fer). Il existe aussi sur le réseau des eaux usées d'Ambarès une usine qui imprime des panneaux de signalisation routier et qui pourrait rejeter des peintures, des vernis et des solvants (informations fournies par la Lyonnaise des Eaux).

3. 4. 2. Le sol de Couhins

Le domaine expérimental de Couhins est situé sur un sol acide de graves (pH=5.4) contenant environ 75% de sable grossier, peu de matière organique, d'argiles et d'éléments traces (tableau 3-1). L'apport d'une forte quantité de boue ($100 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot 2\text{ans}^{-1}$) dans l'horizon 0-10cm a entraîné le doublement de la quantité de matière organique, une augmentation du pH et de la teneur en éléments nutritifs (N,P,K) présents dans l'horizon de surface A₁ (0-20cm). Les éléments traces majoritaires présents dans le sol pollué (Mn et Zn) ont été apportés par la boue. On note également que les concentrations en éléments métalliques sont plus importantes dans l'horizon de surface A₁ (0-20cm) que dans les horizons inférieurs A₂ (20-40cm) et A₃ (40-60cm) où elles sont proches de celles présentes dans le témoin (tableau 3-1). La pollution reste donc confinée à l'horizon de surface (0-10cm) ou immédiatement sous jacent (10-40cm). Ces résultats sont en accord avec des études entreprises en plein champ (Chang et al., 1982 ; Williams et al., 1987) ou utilisant des colonnes (Welch et Lund, 1989 ; Emmerich et al, 1982), ce qui conduit à penser que les éléments traces sont efficacement complexés par la matière organique ou bien fixés par les constituants inorganiques du sol.

Les horizons A₁ et A₂ ont été rééchantillonnés en 1995. Les concentrations en zinc et en manganèse présents dans A₁ ([Zn]=1138 mg/kg et [Mn]=1790mg/kg) sont proches de celles mesurées en 1990 ([Zn]=1080 mg/kg et [Mn]=1797mg/kg) ce qui montre la stabilité des phases métallifères présentes. Des traitements chimiques (traitement H₂O₂ et échanges Ca ou Na) et physiques (tamisage et sédimentation) ont été réalisés sur ces échantillons (chapitre 1, §1.4.). En absence de traitement par H₂O₂, on constate que la concentration en zinc et en manganèse est supérieure dans la fraction fine (tableau 3-2). Les métaux sont donc fixés pour partie par des phases de taille réduite possédant de grandes surfaces de contact susceptibles de les adsorber. Dans

l'échantillon A₁, 30% de Zn et 41% de Mn sont sous forme soluble ou complexée par la matière organique. Par contre, l'échange par le calcium ou par le sodium n'extrait que quelques pourcents des métaux contenus dans la fraction argileuse (tableau 3-2). Ceux-ci sont donc fortement fixés par les constituants minéraux.

Tableau 3-1: Caractérisation physico-chimique de la boue, de la parcelle témoin (sol non pollué) et du sol amendé par la boue d'Ambarès au taux de $100 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot 2\text{ans}^{-1}$.

	sol de Couhins				boue d'Ambarès		
	non pollué	pollué			1990(2,4)	1994(1,2,5)	1995(1,2)
	A ₁ 0-20cm 1990(2)	A ₁ 0-20cm 1990(2,3)	A ₂ 20-40cm 1990(2,3)	A ₃ 40-60cm 1990(2,3)			
g/kg sol sec⁽⁷⁾							
argile	45	63.0	42.0	35.0			
limon fin	42	77.0	52.0	48.0			
sable grossier	757	735.0	764.0	752.0			
carbone	12.4	24.8	10.9	5.1	320		
azote	1.1	2.7	1.1	13.4	28		
M.O.	21.3	42.7	18.7	8.8			
pH	5.4	5.8	5.8	5.6			7.3(5)
C.E.C. (meq./100g)	3.3	8.5	3.6	2.2			
phosphore ⁽⁸⁾	0.698	5.43	1.54	0.55	51		
calcium ⁽⁸⁾	0.634	1.59	0.87	0.45			
sodium ⁽⁸⁾	0.009	0.015	0.01	0.01			
magnésium ⁽⁸⁾	0.02	0.06	0.04	0.02			
potassium ⁽⁸⁾	0.05	0.09	0.06	0.04			
soufre ⁽⁹⁾							10.8
fer ⁽⁸⁾					20		
E(mV)							-150(5)
mg/kg sol sec⁽⁷⁾							
cadmium ⁽⁸⁾	0.3	5.8	1.7	83.6(6)	60		
cuivre ⁽⁸⁾	14.2	67.1	27.3	9.7	282		
chrome ⁽⁸⁾	6.8	23.5	9.1	5.4	30		
nickel ⁽⁸⁾	2.4	31.2	9.6	3.08	90		
plomb ⁽⁸⁾	17.9	190.8	59.1	11.50	1272		
zinc⁽⁸⁾	19.3	1080.0	295.9	29.1	2850	2145	2914
manganèse⁽⁸⁾	33.5	1797.0	409.6	35.1	1420		4916
$\frac{\text{Mn}}{\text{Zn}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{mol}} \right)$	2.1	2.0	1.6	1.4	0.6		2.0

(1) : échantillon étudié par EXAFS ; (2) : année d'échantillonnage ; (3) : Gomez et al., 1992 ; (4) : Mench et al, 1992 ; (5) : Mench, centre INRA de Bordeaux ; (6) : En $\mu\text{g}/\text{kg}$; (7) : sauf indications contraires ; (8) : total HF ; (9) : fluorescence X.

Tableau 3-2 : Concentrations des métaux dans différentes fractions de sol (en mg/kg échantillon sec) et pourcentage massique des métaux extraits par traitement à l'eau oxygénée et par échanges cationiques. Le rapport molaire Mn/Zn est aussi indiqué.

	A ₁ (0-20cm) 1995 <1mm		A ₁ <40µm	A ₁ <2µm		A ₁ <2µm traité H ₂ O ₂	
	brut	traité H ₂ O ₂	tamisé par voie humide	éch. Na	traité H ₂ O ₂ et éch. Ca puis Na	extrait par éch. Ca	extrait par éch. Na
en mg/kg ⁽¹⁾							
Zn	1138	794	2893	4910	3100	17.2%	5.7%
Pb						7.3%	
Mn	1790	1055	4721	6805	3312	16.1%	5.3%
en mol/mol							
Mn/Zn	1.9	1.6	1.9	1.65	1.3		

(1) : Sauf indications contraires.

3. 4. 3. Les grenailles d'acier

De la grenaille d'acier (GA) enfermée dans des sacs de difluorure de polyvinylidène a été enfouie dans le sol pollué A₁ par Valérie Sappin-Didier. Cette technique évite la dispersion des grenailles et des produits d'altération et permet des échanges (eau, anions, cations...) à travers la membrane. Les sacs ont été enlevés du sol après 99 jours de façon à déterminer la nature chimique et physique de leur contenu. Valérie Sappin-Didier a recueilli la grenaille d'acier présente dans les sachets (GAS) et les oxydes précipités sur les membranes (GAM). De la grenaille d'acier a également été enfouie directement dans le sol puis extraite par aimantation après 99 jours (échantillon GAO).

La composition chimique moyenne de la grenaille d'acier est réportée dans le tableau 3-3. Elle dépend des composés utilisés lors de la coulée de ce produit (Sappin-Didier, 1995). La GA contient, en général, 97% de fer et 3% d'impuretés (C, Si, Mn, Cr, Ni, S, et P...) (tableau 3-3). Le manganèse est l'élément trace le plus abondant (0.6 à 1%) alors que la concentration en zinc est faible et généralement inférieure à 150ppm. Des éléments potentiellement dangereux comme le cadmium sont présents en faible concentration (10ppm) ce qui autorise son utilisation dans la réhabilitation des sols contaminés.

Tableau 3-3 : Composition chimique moyenne de la grenaille d'acier (GA) (Sappin-Didier, 1995).

% massique	% massique
Fe : complément à 100%	P : 0.02 à 0.035%
C, Si : 0.8 à 1.2%	As : 0.007 à 0.015%
Mn : 0.6 à 1%	Sn : 0.006 à 0.012%
Zn : 0.007 à 0.015%	Cu : 0.1 à 0.3%
Al : 0.06 à 0.1%	Pb : 0.001 à 0.002%
Cr : 0.2 à 0.5%	Mo : <0.02%
Ni : 0.08 à 0.15%	W, B, Cd : < 0.001%
S : 0.015 à 0.025%	Sb : <0.0008%

Tableau 3-4 : Composition chimique des 4 grenailles d'acier étudiées et du sol A₁ (0-20cm) ainsi que les rapports molaires Mn/Zn.

métaux	GA	GAS	GAM	GAO	A ₁ <1mm 1995
Zn (mg/kg)	193	173	926	558	1138
Mn (mg/kg)	7710	7258	5249	1817	1790
Mn/Zn (mol/mol)	47.5	49.9	6.75	3.9	1.9

Les quatre échantillons de grenailles (GA, GAS, GAM et GAO) contiennent des proportions variables de zinc et de manganèse (tableau 3-4). La concentration du zinc varie selon les ordres : GAS<GA et GAS<GAO<GAM<A₁. On peut donc penser qu'une partie du zinc soluble provenant de la boue traverse la membrane et se fixe préférentiellement sur une ou plusieurs phase(s) minérale(s) de GAM. Une autre fraction, plus faible, de zinc présent dans GAM provient de la grenaille elle-même. La concentration en manganèse évolue selon l'ordre : A₁<GAO<GAM<GAS<GA. Le flux majoritaire du manganèse est dirigé de l'intérieur vers l'extérieur du sac. Dans GAM, et plus encore dans GAO, le rapport molaire Mn/Zn tend à se rapprocher de la valeur de 1.9 présente dans A₁. Ces analyses chimiques ne permettent pas de savoir si le zinc est associé au fer, au manganèse ou à une autre phase néoformée.

3. 5. ANALYSE MINÉRALOGIQUE EN DIFFRACTION DES RAYONS X

3. 5. 1. La boue d'Ambarès

Le diffractogramme X de la boue est représenté sur la figure 3-4. Les phases identifiées sont indiquées dans le tableau 3-5. En raison de ses raies de diffraction intenses, le quartz est la phase majoritaire identifiée dans la boue. L'hématite, la calcite et le gypse sont également présents de même que des minéraux argileux (illite et kaolinite), des feldspaths potassiques (microcline), des zéolithes, des plagioclases (albite), de l'anorthite et du talc et éventuellement de la baryte. L'utilisation du talc et de la kaolinite dans les produits domestiques peut expliquer leur présence dans la boue. D'autres minéraux, tel que le gypse, précipitent durant le traitement de la boue.

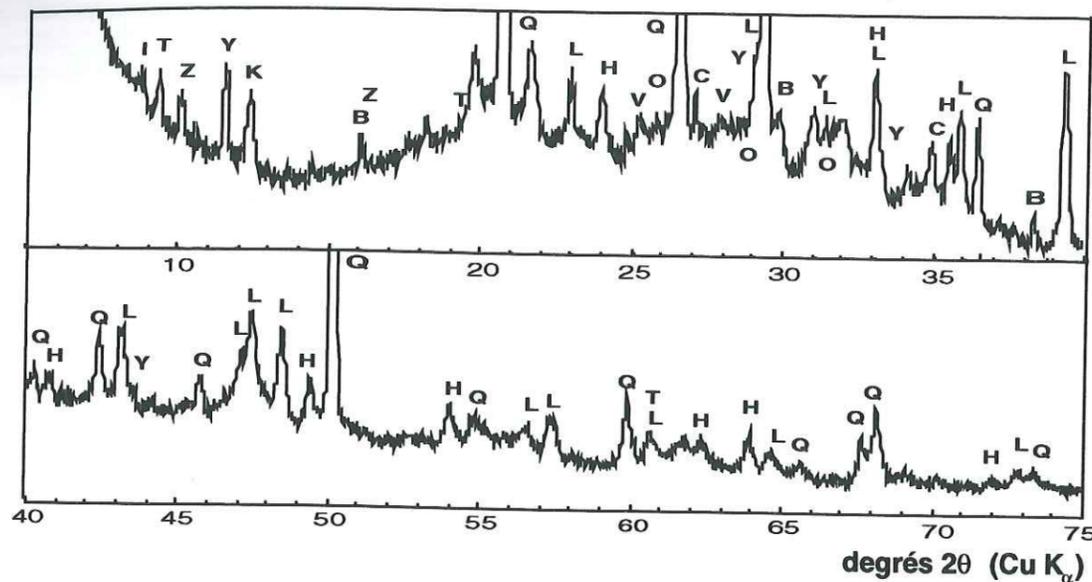


Figure 3-4 : Diffractogramme X de la boue d'Ambarès. Q=quartz, I=illite, T=talc, L=calcite, K=kaolinite, B=albite, Z=zéolithe, V=anorthite, O=barytine, C=microcline, Y=gypse, H=hématite.

3. 5. 2. Le sol de Couhins

Le diffractogramme du sol pollué A₁ indique la présence de quartz et de feldspath potassique (microcline) (figure 3-5). Des pics de plus faible intensité correspondent à des argiles (kaolinite, illite), à des plagioclases (albite), à de l'hématite, à du talc et à un silicate appelé natrolite.

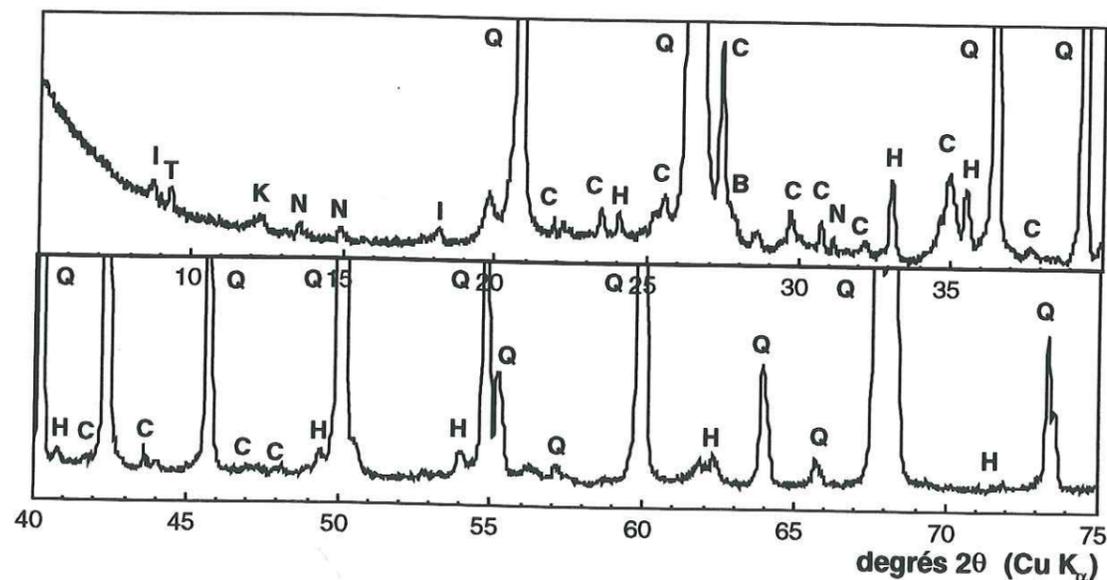


Figure 3-5 : Diffractogramme X du sol pollué de Couhins (horizon A₁ : 0-20cm). Q=quartz, I=illite, K=kaolinite, B=albite, C=microcline, H=hématite, T=talc, N=natrolite.

Les minéraux argileux ont été identifiés à partir de préparations orientées (figure 3-6). Le dépôt orienté est d'abord séché à l'air (conditions "normales"), puis mis 12 heures en atmosphère d'éthylène glycol, puis chauffé au four à 490°C pendant 4 heures. En conditions normales ou après

traitement par l'éthylène glycol deux pics sont observés à 7.15Å et à 3.57Å. Ils correspondent à la kaolinite. Celle-ci est détruite après chauffage et laisse apparaître la chlorite (d₀₀₁ à 14.2Å, d₀₀₂ à 7.1Å, d₀₀₃ à 4.73Å et d₀₀₄ à 3.53Å). Les raies à 10Å (d₀₀₁) et à 4.99Å (d₀₀₂) sont attribuables à l'illite. Les raies d₀₀₁=14.4Å et d₀₀₃=4.8Å de la vermiculite sont observées sur l'échantillon non traité et glycolé. Après chauffage, cette argile est déshydratée et vient renforcer la raie de l'illite à 10Å.

En conclusion, la fraction argileuse contient principalement de la kaolinite, de l'illite, une faible proportion de vermiculite et de chlorite. Aucune argile gonflante n'a été identifiée dans cet échantillon.

Tableau 3-5 : Constituants minéraux identifiés par DRX dans les sols de Couhins, dans la boue d'Ambarès ainsi que dans les quatre grenailles d'acier.

phase	formule	A ₁ <1mm A ₂ <1mm	A ₁ <2µm ⁽¹⁾ boue	GA	GAM GAS	GAO
quartz	αSiO ₂	+++	+++	++	++	+++
kaolinite	Al ₂ S ₂ O ₅ (OH) ₄	+	0	+		
illite	KAl ₂ Si ₃ Al ₁₀ (OH) ₂	+	+	+		0
microcline :	KAlSi ₃ O ₈					
-intermédiaire		++	++	++	+	+
-ordonnée					+	
orthoclase	KAlSi ₃ O ₈	+	+			
zéolithe	K _{11.1} Si ₁₂ Al ₂ O ₄₈			+		
talc	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	+	+	+		
albite :						
- ordonnée	NaAlSi ₃ O ₈	0	+	+	+	+
- désordonnée	Na(Si ₂ Al)O ₈				+	
- calcique ordonnée	(Na,Ca)Al(Si,Al) ₃ O ₈				+	
- calcique désordonnée	(Na,Ca)(Si,Al) ₄ O ₈	0	0			
ertixiite	Na ₂ Si ₄ O ₉			0	0	
natrolite	Na _{15.5} K _{0.5} Al ₁₆ Si ₂₄ O ₈₀ .16H ₂ O	0				0
anorthite ordonnée	CaAl ₂ Si ₂ O ₈			+		0
calcite	CaCO ₃ syn			++		+
gypse	CaSO ₄ .2H ₂ O		0	++		
barytine	BaSO ₄			0		
goéthite	αFeOOH				+	+
maghémite	Fe ₂ O ₃				++	++
lépidocrocite	γFeOOH				+	+
hématite	Fe ₂ O ₃	+	+	+	++	+
fer	αFe				++	++
feroxyhyte	δFe				+	+
manganèse	αMn				0	0

(1) : échantillon traité par H₂O₂ et échangé par le calcium, +++ : pics intenses, ++ : pics d'intensité moyenne, + : pics de faible intensité, 0 : présence incertaine.

sol brut A₁. Ils proviennent probablement d'une séparation incomplète des produits de la grenaille et des matériaux du sol.

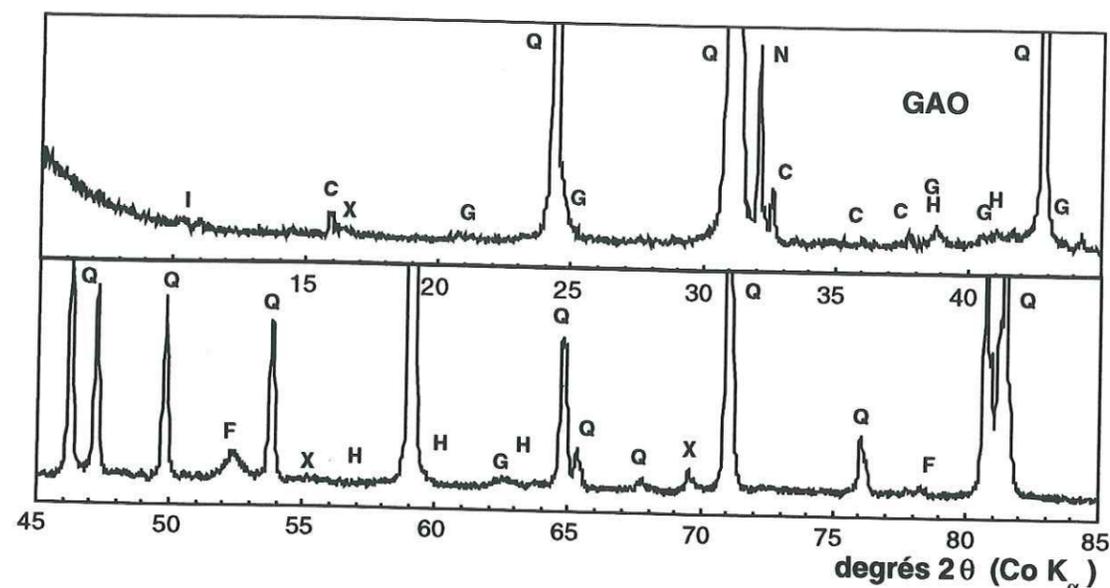
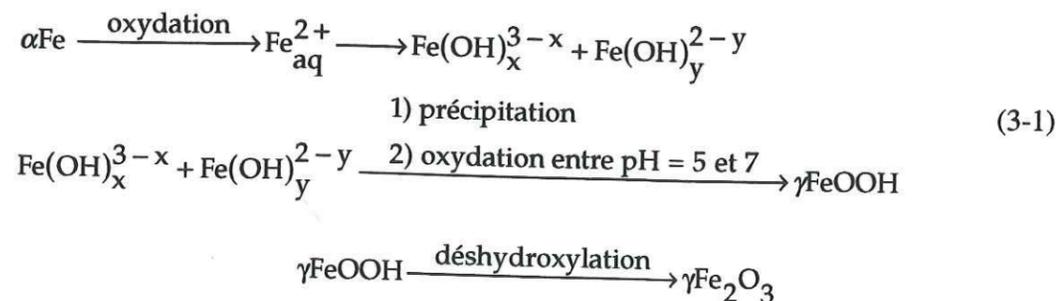


Figure 3-10 : Diffractogramme X de la grenaille d'acier oxydée (GAO). F=fer, Q=quartz, G=goethite, C=microcline, H=hématite, I=illite, X=lépidocrocite, N=natrolite, F=fer.

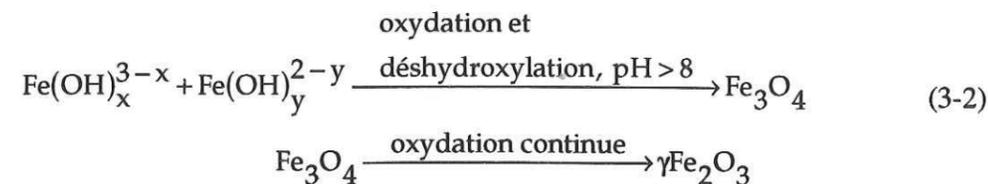
3. 5. 3. 2. Interprétation

La diffraction X a permis de montrer que la grenaille d'acier était constituée pour l'essentiel de fer métallique (αFe). Des études en laboratoire ont montré qu'en présence d'eau distillée une partie du fer métallique s'oxyde en quelques minutes en lépidocrocite et en maghémite (Sappin-Didier, 1995). Ces deux oxydes ont également été identifiés dans de la grenaille ayant séjourné dans deux sols pollués (Sappin-Didier, 1995). De même, dans l'échantillon GAS et plus encore dans GAM, ces deux oxydes de fer coexistent ce qui peut s'expliquer par deux scénari. Dans le premier (3-1), le fer αFe s'oxyde en fer ferreux puis ferrique et forme des hydroxydes de formule $\text{Fe}(\text{OH})_x^{3-x}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_y^{2-y}$ qui précipitent et s'oxydent en lépidocrocite (γFeOOH). Cet hydroxyde de fer se déshydroxyle conduisant à la formation de maghémite ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) (d'après Schwertmann et Cornell, 1991) :



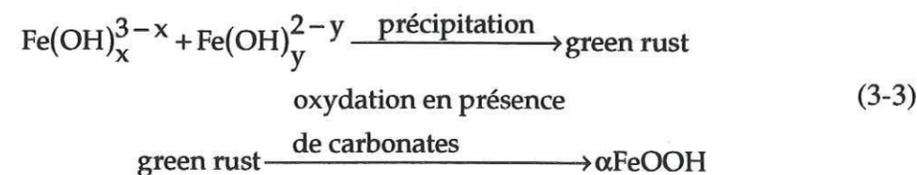
La présence de lépidocrocite indique un déficit d'oxygène du à un excès d'humidité. Ce chemin de réaction est souvent utilisé en laboratoire, mais il n'est pas courant dans la nature (Schwertmann et

Cornell, 1991). La maghémite peut également se former selon un autre processus réactionnel (d'après Schwertmann et Taylor, 1989) :



Le sol de Couhins est acide (pH=5.8) ce qui ne semble pas favorable à ce processus dans lequel $\text{Fe}(\text{OH})_y^{2-y}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_x^{3-x}$ s'oxydent et se déshydroxylent à pH supérieur à 8. Cependant, il peut exister localement des zones où le pH serait plus élevé. Le fait que la magnétite ne soit pas identifiée sur les diffractogrammes X de GAS et de GAM ne suffit pas à réfuter ce second chemin réactionnel puisque toute la magnétite formée pourrait se transformer en maghémite. Malgré tout, il ressort de cette analyse que la première hypothèse semble la plus réaliste.

La goethite est présente en faibles proportions dans les échantillons GAS et GAM. Elle se forme à partir de la précipitation des oxydes $\text{Fe}(\text{OH})_y^{2-y}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_x^{3-x}$ qui s'oxydent en goethite en présence de carbonates (réactions 3-3 : Schwertmann et Cornell, 1991) :



3. 6. FORME CHIMIQUE DES ELEMENTS TRACES

3. 6. 1. Spéciation du manganèse

3. 6. 1. 1. Spéciation du manganèse dans la boue

L'horizon de surface du sol témoin ne contient que 33 mg/kg de manganèse alors qu'elle s'élève à 1790 mg/kg dans la parcelle amendée (tableaux 3-1 et 3-2). La quasi totalité du manganèse, comme celle du zinc, est donc apportée par la boue, et par conséquent, il nous a semblé important d'étudier la forme chimique de ces deux éléments dans la boue puis dans le sol.

Les FDR qui se rapprochent le plus de celle de la boue sont tracées sur la figure 3-11. Il s'agit de la todorokite, de la chalcophanite, de la birnessite acide (hexagonale) et basique (monoclinique). Deux à trois pics sont visibles sur toutes ces fonctions. On remarquera, en particulier, la superposition parfaite des phases des pics 1 et 2. Le pic 1 correspond aux contributions Mn-O alors que les pics 2 et 3 sont attribués respectivement aux contributions Mn-Mn par partage d'arêtes et Mn-Me par partage de sommets (Me=métal) entre les octaèdres $\text{Me}(\text{O},\text{OH})_6$. On note que la birnessite

basique monoclinique ne possède pas de pic 3 en raison de sa structure parfaitement lamellaire (§2.4.). Ceci ne signifie pas forcément que ce minéral est absent de la boue, mais au moins qu'il est minoritaire. Par contre, la birnessite hexagonale se forme dès les pH neutres et il est possible que le manganèse soit en partie sous cette forme car la boue a un pH de 7.3.

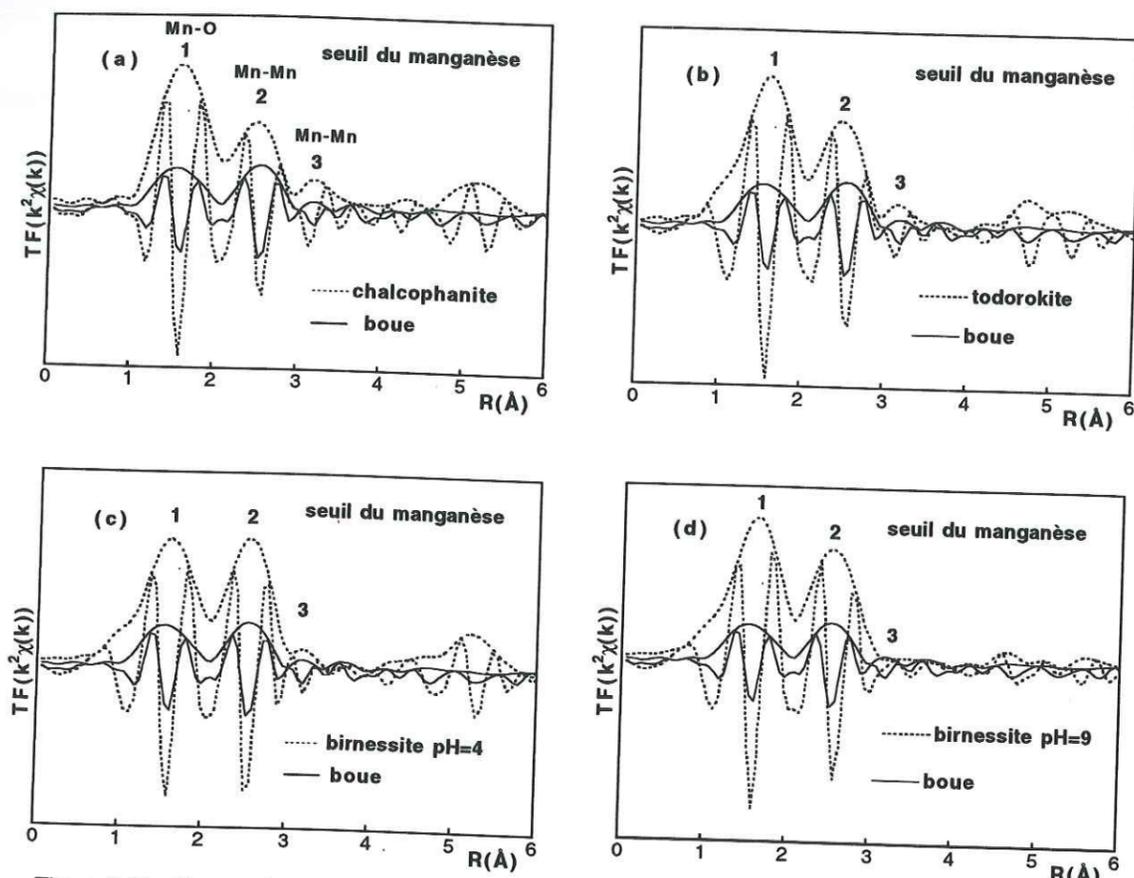


Figure 3-11 : Comparaison des FDR au seuil du manganèse de la boue d'Ambarès, de la chalcophanite^(a), de la todorokite^(b), de la birnessite hexagonale^(c) et monoclinique^(d).

Les pics de la boue sont atténués par rapport à ceux des quatre références. Cette différence peut avoir deux origines. Elle peut être due à l'existence d'une ou plusieurs autres forme(s) chimique(s) dans lesquelles le manganèse serait entouré d'atomes légers (C, O, N...). On pense immédiatement à la matière organique vu que la boue contient 3.2% en masse de carbone, et donc de grandes quantités de groupes fonctionnels susceptibles de complexer le manganèse. Cette diminution d'amplitude peut également s'expliquer par un désordre structural provenant, par exemple, de la présence de plusieurs espèces d'oxydes de manganèse et, par voie de conséquence, de degrés d'oxydation du manganèse. A de rare exceptions près (ramsdellite, pyrolusite), tous les manganates connus possèdent dans leur structure des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} en proportions extrêmement variables, et dans une moindre mesure des ions Mn^{2+} (Post et Bish, 1988 ; Silvester et al, 1997 ; §2.4.). Les distances $Mn^{n+}-O$ et $Mn^{n+}-Mn^{n+}$ ($2 \leq n \leq 4$) sont différentes et cette distribution des distances interatomiques diminue l'amplitude du signal EXAFS.

En conséquence, à ce niveau de l'analyse on peut dire que la boue d'Ambarès contient un manganate dont la nature exacte est difficile à préciser.

3. 6. 1. 2. Spéciation du manganèse dans le sol

Les spectres EXAFS de la boue et du sol A_1 sont comparés sur la figure 3-12. Les fonctions $k^2\chi(k)$, et en particulier les phases, sont différentes après 5 \AA^{-1} . Sur les FDR correspondantes, trois pics sont présents. Les pics 1 et 3 ont la même phase alors qu'un léger décalage est observé pour le pic 2. Cette comparaison indique que le manganèse est également majoritairement présent sous forme de manganate dans le sol, mais qu'une fraction de Mn a changé de forme. Le spectre EXAFS et la FDR de la fraction argileuse sont proches de ceux de la fraction $A_1 < 1 \text{ mm}$ (figure 3-12). Le manganèse est donc pour l'essentiel sous la même forme dans les deux fractions granulométriques.

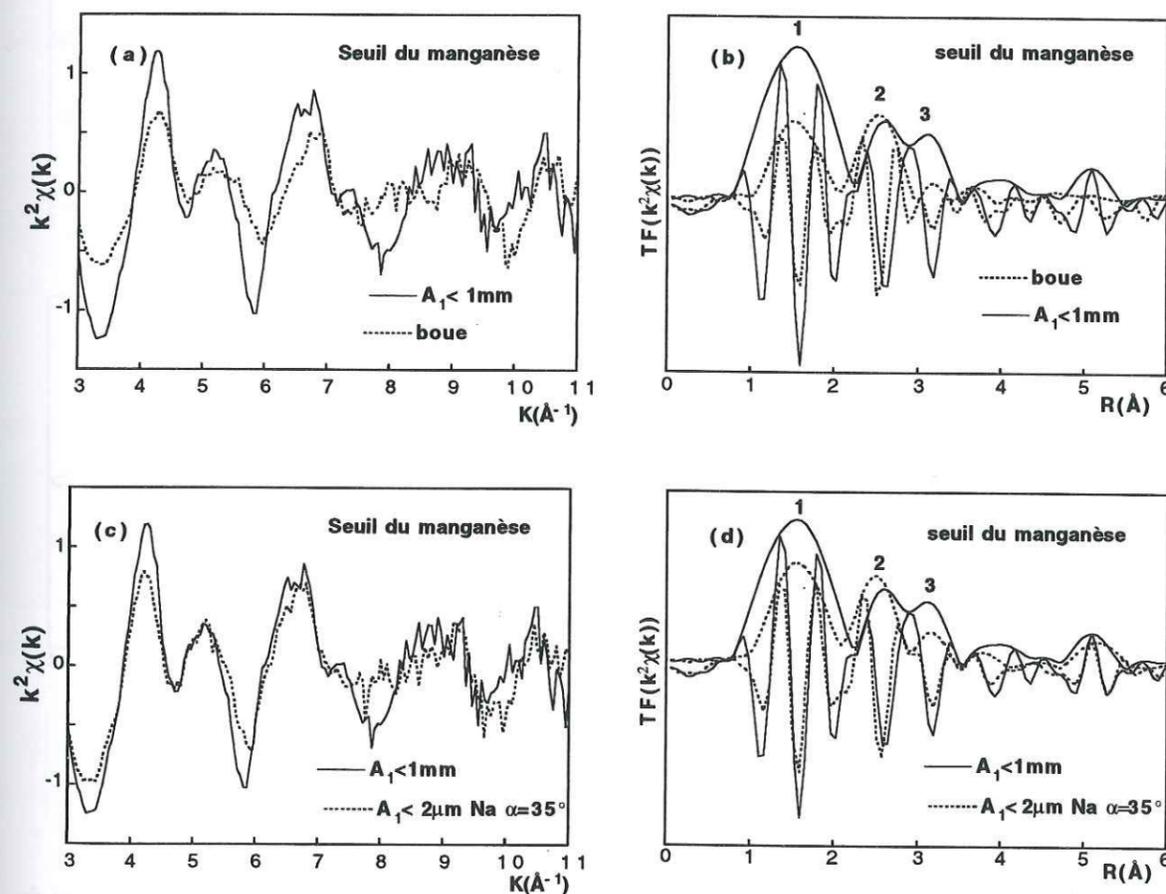


Figure 3-12 : Spectres EXAFS et FDR au seuil du manganèse de la boue, du sol A_1 et de la fraction argileuse échangée Na.

La figure 3-13 montre que la fraction argileuse et la fraction de sol inférieure à 1mm sont proches de celles de la birnessite hexagonale, de la chalcophanite et de la todorokite. On constate à nouveau que l'amplitude des deux premiers pics de la FDR des échantillons naturels est toujours inférieure à celle des trois références cristallines. Comme pour la boue, ceci peut s'expliquer par un mélange de degrés d'oxydation du manganèse et/ou la présence d'autres formes chimiques riches en

atomes légers. Le traitement par H_2O_2 a montré que $\sim 41\%$ du manganèse était complexé par la matière organique (tableau 3-2). La fraction argileuse analysée par EXAFS n'ayant pas été traitée par l'eau oxygénée, il est très probable que la différence d'amplitude observée sur les FDR (figure 3-13) provienne de la fraction de Mn complexée par la matière organique.

En résumé, cette étude montre que l'horizon supérieur du sol de Couhins contient dans ses fractions fines, soit de la chalcophanite, un tectomanganate ou de la birnessite hexagonale, voire un mélange de ces espèces. Nous verrons ultérieurement que l'analyse au seuil du zinc permettra d'affiner ces conclusions.

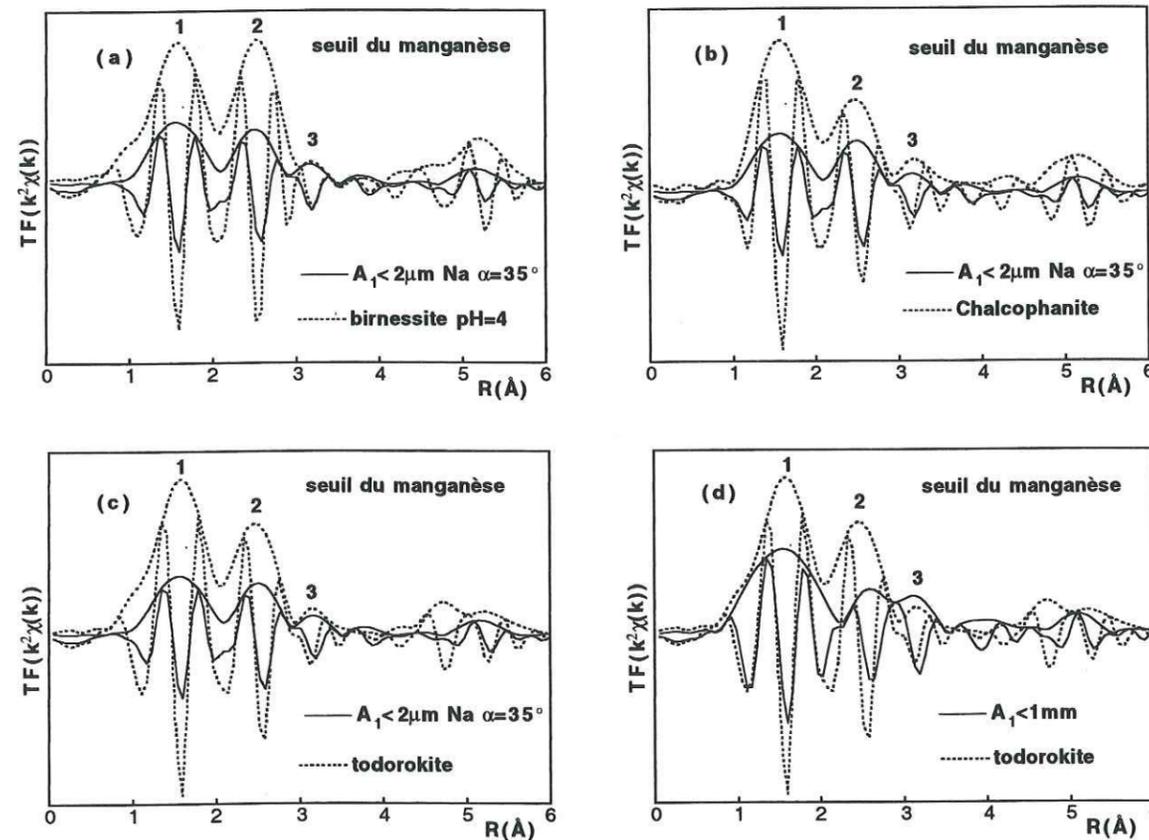


Figure 3-13 : FDR au seuil du manganèse de la fraction argileuse de A_1 échangée Na, de $A_1 < 1mm$, de la birnessite hexagonale, de la chalcophanite et de la todorokite.

3. 6. 1. 3. Spéciation du manganèse dans les grenailles d'acier

Les spectres EXAFS des quatre échantillons de grenaille d'acier ont été enregistrés au seuil du manganèse, qui est l'élément trace le plus abondant (tableau 3-4). On remarque sur la figure 3-14 que les phases et amplitudes des fonctions $k^2\chi(k)$ varient, d'un échantillon à l'autre, ce qui traduit un changement de spéciation du manganèse. Cette évolution est également visible sur les FDR où l'on constate une diminution d'amplitude des pics 1, 2 et 3 et l'apparition des pics 1' et 2' (figure 3-15). L'analyse qui suit a pour but d'interpréter ces évolutions spectrales.

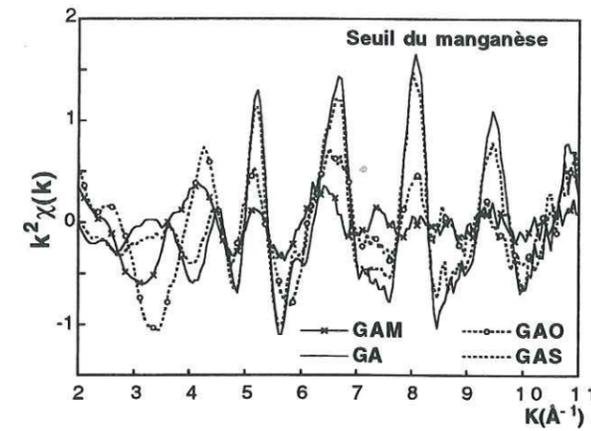


Figure 3-14 : Fonctions $k^2\chi(k)$ des quatre grenailles d'acier.

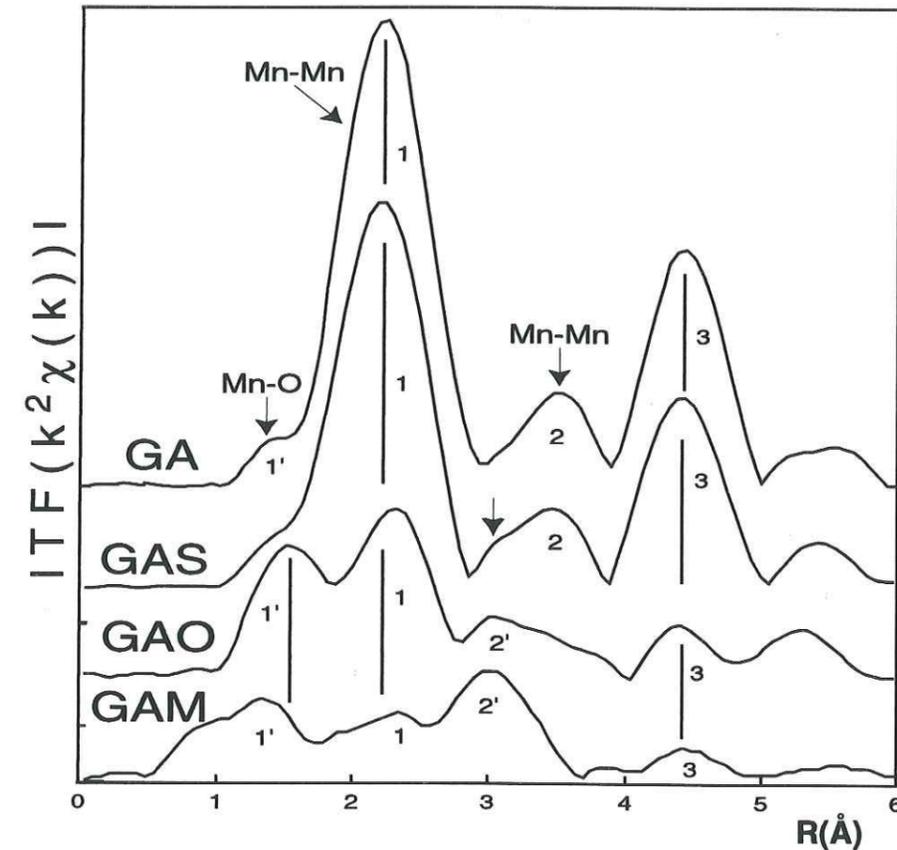


Figure 3-15 : FDR au seuil du manganèse des quatre grenailles d'acier

L'analyse du pic 1 de GA montre qu'il existe deux couches Mn-Mn à 2.48Å ($N=6.8$) et à 2.81Å ($N=6.0$). Le pic n°2 se compose également de deux couches de manganèse (tableau 3-6). Ces distances interatomiques moyennes sont proches de celles de la structure αMn . L'épaule 1' correspond à des contributions $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$ à 1.86Å . Le nombre de voisins oxygènes détectés dans GA est faible ($N=0.6$), le manganèse étant majoritairement sous forme αMn . L'espèce oxydée ne représente que quelques pourcents du manganèse total, et elle est probablement localisée en surface des grains de grenaille.

Les pics 1, 2 et 3 caractéristiques de α Mn sont également présents dans GAS, mais leur amplitude a encore décré (tableau 3-6). L'épaule 1' est à nouveau visible, mais on remarque l'apparition d'un nouveau pic noté 2' à $R+\Delta R=3.1\text{\AA}$ repéré par une flèche sur la figure 3-15. Ce pic provient de paires Mn-Mn à environ 3.5\AA , dont le nombre moyen passe de 0.8 dans GA à 1.3 dans GAS et finalement à 2.0 dans GAM (tableau 3-6). Son intensité s'accroît en même temps que 1' au cours de l'oxydation de la grenaille, et cette évolution parallèle indique que 1' et 2' proviennent du même composé. GAM est le composé qui contient le moins de manganèse métal et le plus de formes oxydées.

Tableau 3-6 : Résultats de l'ajustement des contributions Mn-O et Mn-Mn des grenailles d'acier.

phase	ref.	n° pic	Me-Me	R(Å)	N	$\Delta\sigma(\text{\AA})$	Me-Me	R(Å)	N	$\Delta\sigma(\text{\AA})$	$Q \cdot 10^2$ (4)	
α Mn	DRX	(3)	Mn-Mn	2.53	7.0		Mn-Mn	2.77	6.1			
	DRX	(3)	Mn-Mn	3.70	0.8		Mn-Mn	4.10	8.3			
GA	EXAFS	(1)	Mn-O	1.86	0.6	0.00	Mn-Mn	2.81	6.0	0.05	0.49	
			Mn-Mn	2.48	6.8	0.04						
GA	EXAFS	(2)	Mn-Mn	3.56	0.8	0.02	Mn-Mn	4.01	2.5	0.00	1.93	
GAS	EXAFS	(1)	Mn-O	1.91	0.5	0.00	Mn-Mn	2.80	4.5	0.05	0.83	
			Mn-Mn	2.49	6.2	0.04						
GAS	EXAFS	(2)	Mn-Mn	3.51	1.3	0.02	Mn-Mn	3.99	2.0	0.00	1.77	
GAM	EXAFS	(1)	1',1	Mn-O	1.90	0.5	0.01	Mn-Mn	2.49	0.4	0.00	6.89
GAM	EXAFS	(1)	Mn-Mn	2.49	0.4	0.00	Mn-Mn	3.02	0.4	0.00	1.04	
			2'	Mn-Mn	3.47	2.0	0.00	Mn-Mn	3.62	1.6	0.00	
GAO	EXAFS	(1)	Mn-O	1.93	1.8	0.00	Mn-Mn	2.88	2.5	0.06	3.18	
			Mn-Mn	2.47	0.8	0.00						
GAO	EXAFS	(2)	Mn-Mn	3.48	1.8	0.00	Mn-Mn	3.65	3.4	0.02	1.30	
			Mn-Mn	4.16	0.9	0.00						

(1) : Les distances et les nombres de voisins ont été calculés en utilisant λ MnO₂ et la ramsdellite comme références. Utilisation de phases théoriques (Mc Kale et al., 1988) et d'amplitudes expérimentales extraites de λ MnO₂ ; (3) : Structure déterminée par diffraction (Oberteuffer et Ibers, 1970) ; (4) : Facteur d'accord.

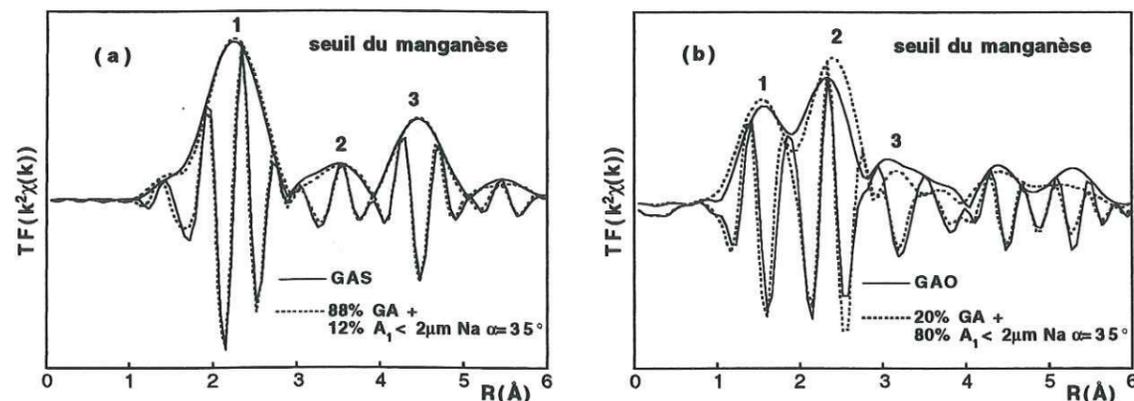


Figure 3-16 : FDR au seuil du manganèse de la grenaille d'acier présente dans les sachets (GAS), de 88% de GA et de 12% de fraction argileuse A₁ échangée Na^(a), de GAO, de 20% de GA et de 80% de fraction argileuse A₁ échangée Na^(b).

Les distances Mn-Mn à 3.02\AA mesurées dans GAM et à 2.88\AA dans GAO sont typiques de contributions Mn^{3/4+}-Mn^{3/4+} par arêtes. Celles-ci ainsi que les distances Mn-O vers 1.9\AA et Mn^{3/4+}-Mn^{3/4+} par partage de sommets vers 3.5\AA indiquent que la fraction oxydée est sous forme de manganate. Des études par combinaisons linéaires des fonctions $k^2\chi(k)$ de GAS, GAM, GA, du sol pollué et de composés de référence du manganèse, ont été effectuées afin d'essayer de préciser la nature et les proportions des espèces minérales présentes dans les grenailles. Le meilleur ajustement de GAS a été obtenu avec une combinaison de 88% de GA et de 12% de fraction argileuse A₁ échangée Na ($\alpha=35^\circ$). Les FDR correspondantes sont tracées sur la figure 3-16a. Les autres combinaisons linéaires ne permettent pas d'obtenir un aussi bon accord en amplitude vers $R+\Delta R=3.1\text{\AA}$. GAS contient donc environ $88\% \pm 10\%$ de manganèse métal et $12\% \pm 10\%$ de manganate probablement de même nature que dans le sol.

Une autre analyse montre également que GAO possède moins de manganèse métal (20%) et davantage de manganates (80%) (figure 3-16b). Cet oxyde peut éventuellement provenir du sol pollué. Néanmoins, en raison de sa présence à l'intérieur des sachets, on peut penser que ces manganates proviennent de l'oxydation du manganèse métal.

3. 6. 1. 4. Conclusion

L'étude EXAFS au seuil du manganèse a permis de montrer que la boue contient un manganate, qui peut être de la todorokite, de la chacophanite ou de la birnessite hexagonale associée éventuellement à de la birnessite monoclinique. Dans le sol, ainsi que dans les produits d'altération de la grenaille d'acier, le manganèse est également présent sous forme de manganate(s). L'apport de grenaille d'acier diminuant la mobilité du zinc, il est possible que celui-ci soit fixé sur les oxydes de manganèse néoformés. Pour tester cette hypothèse, il faudrait enregistrer les spectres EXAFS au seuil du zinc. Les essais réalisés au cours de la thèse ont été infructueux en raison de la fluorescence du fer qui masque en grande partie le signal provenant du zinc. Cette limitation devrait disparaître dans le courant de l'été 1997 suite à l'installation d'un détecteur résolu en énergie et à haut taux de comptage sur le spectromètre de la ligne CRG/IF de l'ESRF.

3. 6. 2. Spéciation du zinc

3. 6. 2. 1. Spéciation du zinc dans la boue

Les fonctions $k^2\chi(k)$ et les FDR de la boue et du sol pollué A₁ sont superposées sur la figure 3-17. Les phases des spectres EXAFS ne sont pas superposables au delà de 5\AA^{-1} . Des différences importantes sont également visibles sur les FDR. Un pic unique centré à $R+\Delta R=1.6\text{\AA}$ est observé pour A₁ tandis que la boue possède un pic dédoublé avec un maximum à 2.0\AA . Au delà de $R+\Delta R=2.5\text{\AA}$, les parties imaginaires des deux FDR sont totalement différentes. Ces résultats indiquent que la spéciation du zinc n'est pas la même dans la boue et dans le sol.

Les fonctions $k^2\chi(k)$ et les FDR de nombreuses références inorganiques et organiques ont été comparées à celles de la boue. Le résultat le plus satisfaisant a été obtenu avec la sphalérite (ZnS) (figure 3-18a). En particulier, il existe une bonne correspondance des phases des paires Zn-S et Zn-Zn. Par conséquent, le zinc est principalement sous forme de sphalérite dans la boue. Ceci permet d'expliquer que Zn et S aient été détectés simultanément en microanalyse X (Essington et Mattigod, 1991). La différence de phase observée à $R+\Delta R=1.3\text{\AA}$ (pic 1') s'explique par la présence de paires Zn-O comme le montre la superposition des FDR de la boue et de ZnO (voir la flèche : figure 3-18b). L'analyse quantitative de ces contributions a conduit à 1.3 ± 1 oxygène à 1.94\AA et 3.5 ± 1 soufre à 2.32\AA (tableau 3-7).

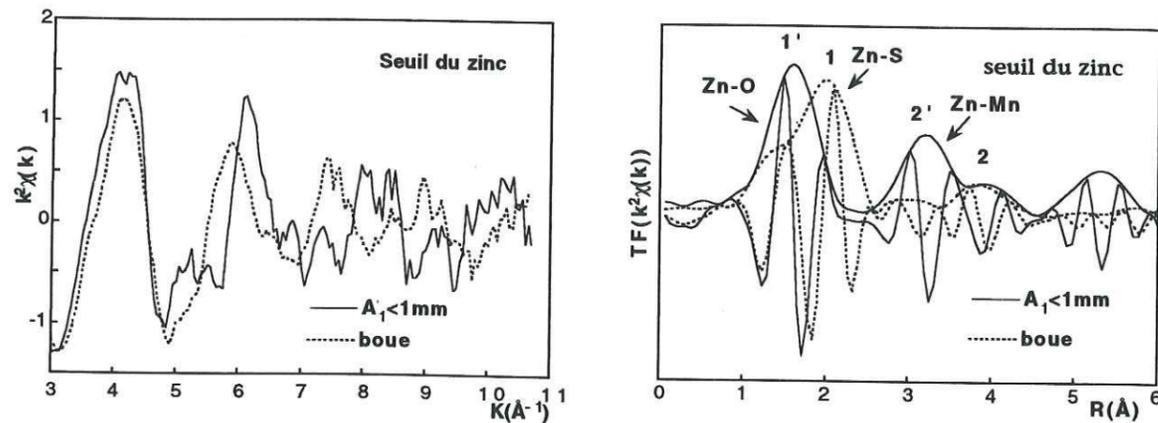


Figure 3-17 : Fonctions $k^2\chi(k)$ et FDR de A_1 et de la boue au seuil du zinc.

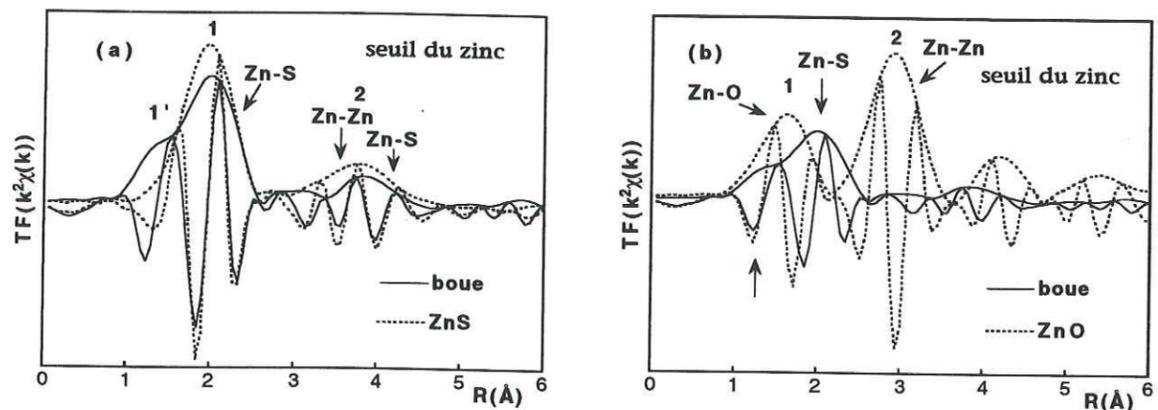


Figure 3-18 : FDR au seuil du zinc de la boue, de la sphalérite (ZnS) et de la zincite (ZnO).

L'analyse du premier pic de la FDR de la boue nous conduit à conclure que le zinc est présent à la fois sous forme de sphalérite et sous forme oxydée. Cette forme oxydée est peu visible à $R+\Delta R=3.3\text{\AA}$ où l'accord des phases de la boue et de ZnS est excellent (figure 3-18a). Ceci nous conduit à privilégier l'existence de complexes organiques puisque les atomes de carbone, d'oxygène et d'azote diffusent peu les rayons X et donnent un signal de faible amplitude au delà de la première sphère de coordination. L'hypothèse la plus probable consiste donc à envisager, comme pour le manganèse, une complexation du zinc par les composés organiques présents en grande quantité dans la boue. Afin d'essayer de vérifier cette hypothèse, des combinaisons linéaires ont été réalisées avec

des acides humiques extraits de la boue d'Ambarès, de sols sableux et de podzols (Sarret, thèse en préparation). Le meilleur résultat a été obtenu avec une combinaison linéaire de 30% d'acide humique d'Ambarès contenant 200 mg/kg de zinc et de 70% de sphalérite (figure 3-19). L'accord des phases est très satisfaisant ce qui nous amène à conclure que la boue d'Ambarès contient environ 70% du zinc sous forme de sphalérite et 30% complexé par les acides humiques. Il est intéressant de noter ici que le manganate détecté au seuil du manganèse ne fixe pas le zinc. Nous verrons ultérieurement que ceci n'est plus vrai dans le sol.

Tableau 3-7 : Résultats de l'ajustement des contributions Zn-O et/ou Zn-S de la boue d'Ambarès et du sol pollué A_1 .

phase	1 ^{ère} couche				2 ^{ème} couche					
	Zn-At	R(Å)	N	$\Delta\sigma(\text{\AA})$	Me-At	R(Å)	N	$\Delta\sigma(\text{\AA})$	$Q \cdot 10^2(1)$	
ZnS sphalérite	(2) DRX	Zn-S	2.34	4.0	Zn-Zn	3.83	12.0	0,00	1.41	
	(3) EXAFS	Zn-S	2.34	4.0						
ZnO zincite	(4) DRX	Zn-O	1.98	4.0					0.21	
	(3) EXAFS	Zn-O	1.98	4.0						
boue	(5) EXAFS	Zn-O	1.94	1.3	0.00	Zn-S	2.32	3.5	0.00	0.71
chalcophanite	(6) DRX	Zn-O	2.07	3.0	Zn-O	2.15	3.0			
	(7) DRX	Zn-O	1.97	3.0						
ZnMn ₃ O ₇ ·3H ₂ O	(5) EXAFS	Zn-O	2.06	2.5	0.00	Zn-O	2.14	3.0		3.7
						Zn-O	2.20	2.5		
$A_1 < 1\text{mm}$	(5) EXAFS	Zn-O	1.96	2.9	0.00	Zn-O	2.11	1.2	0.00	12.8
$A_1 \text{H}_2\text{O}_2 < 1\text{mm}$	(5) EXAFS	Zn-O	1.97	2.0	0.00	Zn-O	2.05	2.6	0.00	11.1

Les distances et nombre de voisins ont été calculés en utilisant la sphalérite (ZnS, Zn-S= 2.34\AA , $\lambda=2.39\text{\AA}^{-2}$) et la zincite (ZnO, Zn-O= 1.98\AA , $\lambda=2.32\text{\AA}^{-2}$) comme références. (1) : Facteur d'accord ; (2) : Skinner et al, 1959 ; (3) : Mc Kale et al., 1988 ; (4) : Albertsson et al, 1989 ; (6) : Post et Appleman, 1988 ; (7) : Wadsley, 1955.

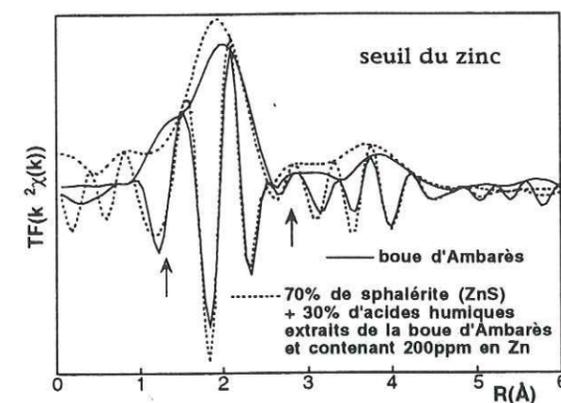


Figure 3-19 : FDR de la boue d'Ambarès et d'une combinaison linéaire de 30% d'acide humique provenant de la boue d'Ambarès à 200 mg/kg de zinc et de 70% de sphalérite.

3. 6. 2. 2. Spéciation du zinc dans le sol

Les FDR des échantillons de sol A₁, A₂, A₁ traité H₂O₂ et de la fraction argileuse de A₁ sont tracées sur la figure 3-20. Elles comportent un pic anionique vers R+ΔR=1.5Å, un premier pic cationique de grande amplitude vers R+ΔR=3.2Å et un second de plus faible intensité vers R+ΔR=4.0Å. L'amplitude des pics cationiques varie avec les traitements chimiques (eau oxygénée) et physiques (tris granulométriques). Néanmoins, toutes ces FDR ont la même phase et la même forme si bien qu'on peut conclure que la spéciation du zinc est quasiment identique dans tous les échantillons. Pour l'identifier, les fonctions k²χ(k) et les FDR de ces échantillons ont été comparées à ceux provenant d'une collection de références de composés zincifères. Seule la chalcophanite a donné des résultats satisfaisants (figure 3-21).

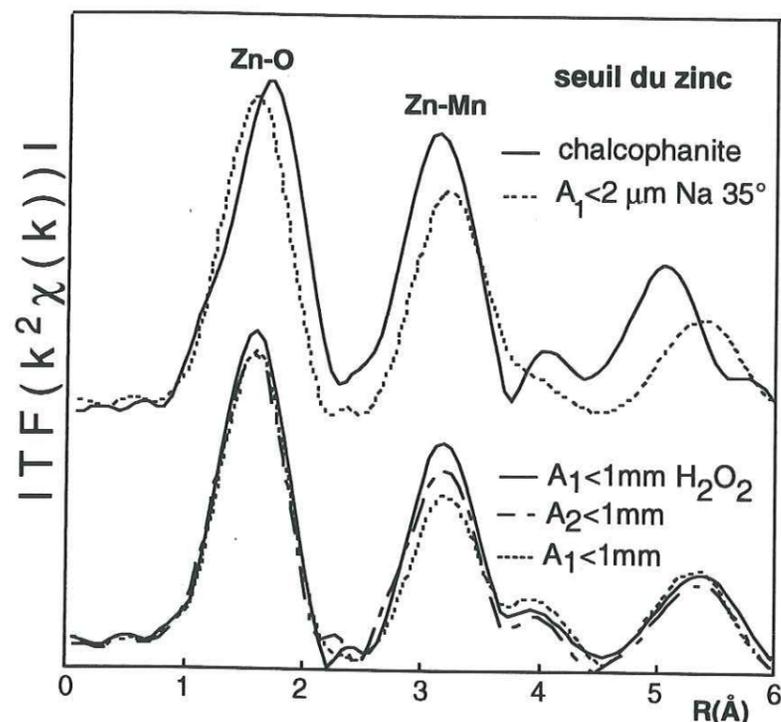


Figure 3-20 : FDR au seuil du zinc du sol A₁<1mm brut et ayant subi divers traitements.

Dans la chalcophanite les atomes de zinc sont situés au dessus et au dessous de lacunes présentes dans des feuillets de phyllo-manganates. Les pics notés 2 et 3 correspondent respectivement à des contributions Zn-Mn par sommets triples et Zn-Zn à travers les lacunes (voir §2.4.2.1. figure 2-18). L'hypothèse de la présence de chalcophanite est confirmée par l'analyse quantitative du premier pic cationique. La distance Zn-Mn déterminée par EXAFS dans A₁ est de 3,53Å. Elle est intermédiaire entre celles obtenues en diffraction X par Post et Appleman (1988) (3.50Å) et par Wadsley (1955) (3.55Å). Malgré tout, ceci n'est pas une preuve absolue de la présence de ce minéral dans le sol de Couhins dans la mesure où ce type de liaison se rencontre également dans la birnessite-Zn. Par contre, la présence d'un second pic cationique vers R+ΔR=3.9Å (n°3), en plus du pic n°2, est typique de liaisons Zn-Zn à travers les lacunes présentes dans les feuillets de la chalcophanite. Bien

que la présence de ce minéral dans le sol de Couhins soit fortement probable, les résultats de l'analyse chimique s'accordent mal avec cette interprétation. Le rapport molaire Mn/Zn de A₁ traité H₂O₂ est égal à 1.6 (tableau 3-2) alors qu'il est de 3 pour la chalcophanite (Wadsley, 1955). Par ailleurs, l'amplitude du premier pic cationique des échantillons de sol est inférieure à celle de la chalcophanite. Cela peut s'expliquer par un désordre structural plus important dans l'échantillon naturel et éventuellement par la présence d'autres formes zincifères.

Les FDR de tous les échantillons de sol se différencient également de la chalcophanite par la position du premier pic anionique (figure 3-20) et de sa phase (figure 3-21). La réduction des distances moyennes Zn-O dans l'échantillon naturel n'est pas bien comprise mais est suffisamment importante pour mériter qu'on s'y attarde. Une distorsion de l'octaèdre de zinc pourrait expliquer ce phénomène. Dans la chalcophanite, le zinc est ligandé par des atomes d'oxygène du feuillet manganate et par des molécules d'eau situées dans l'espace interfoliaire. Selon l'affinement réalisé par Wadsley (1955), d_(Zn-H₂O)=2.14Å et d_(Zn-O)=1.97Å, tandis que pour Post et Appleman (1988) d_(Zn-H₂O)=2.15Å et d_(Zn-O)=2.07Å. Les distances obtenues par EXAFS sont égales à 2.06Å et à 2.20Å. La distance la plus courte est proche de celle de Post et Appleman (1988) alors que la distance la plus longue est supérieure à celle déterminée par diffraction X. Pour l'échantillon A₁<1mm, la distance la plus courte (1.96Å) se rapproche de celle de Wadsley alors que la distance la plus grande (2.11Å) est inférieure à celle obtenue en DRX. Une certaine variabilité des distances semble donc exister d'un échantillon à l'autre.

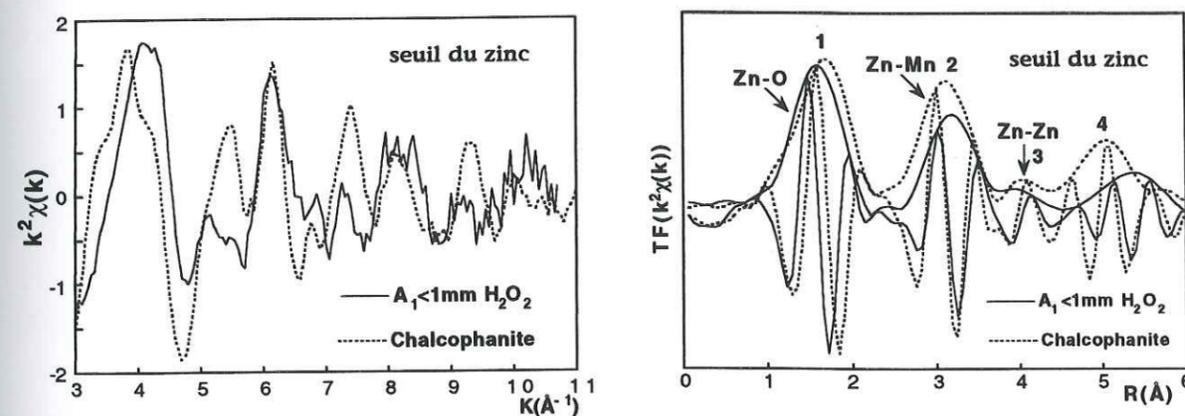


Figure 3-21 : Fonctions k²χ(k) et FDR au seuil du zinc de la chalcophanite et du sol A₁ traité par H₂O₂.

La possibilité d'une complexation d'une fraction du zinc par des molécules organiques a été testée en enregistrant un spectre EXAFS d'un échantillon A₁ traité par l'eau oxygénée et d'un échantillon brut. La figure 3-20 montre que l'amplitude du pic cationique situé à R+ΔR=3.2Å augmente après traitement à l'eau oxygénée ce qui conduit à penser qu'une partie du zinc serait complexée par la matière organique. Une analyse par combinaisons linéaires a montré qu'environ 20% du zinc était piégé par les acides humiques (figure 3-22). Il est intéressant de remarquer sur la figure 3-20 que l'amplitude du second pic de A₂ est intermédiaire entre celle de A₁ et de A₁ traité H₂O₂. Ce résultat s'explique par la diminution de la concentration en matière organique dans les

horizons sous-jacents et renforce donc notre hypothèse relative à l'existence de complexes zinc-matière organique dans le sol A₁.

Tableau 3-8 : Résultats de l'ajustement des contributions Zn-Mn et Zn-Zn des différentes fractions de sols pollués par la boue d'Ambarès.

1 ^{ère} couche							2 ^{ème} couche				
phase	(ref.)	n° pic	Me-Me	R(Å)	N	Δσ(Å)	Me-Me	R(Å)	N	Δσ(Å)	Q*10 ² (5)
chalcophanite ZnMn ₃ O ₇ ·3H ₂ O	DRX	(3)	2-3	Zn-Mn	3.50	6.0		Zn-Zn	4.17	1.0	
	DRX	(4)	2-3	Zn-Mn	3.55	6.0		Zn-Zn	4.25	1.0	
	EXAFS	(1)	2-3	Zn-Mn	3.50	6.0	0.00	Zn-Zn	4.16	1.9	0.00
A ₁ <1mm	EXAFS	(1)	2	Zn-Mn	3.53	3.7	0.01				0.36
A ₂ <1mm	EXAFS	(1)	2	Zn-Mn	3.53	6.0	0.02				0.72
A ₁ H ₂ O ₂ <1mm	EXAFS	(1)	2	Zn-Mn	3.53	6.2	0.02				1.71
A ₁ <2mm Na 35°	EXAFS	(1)	2	Zn-Mn	3.52	8.7	0.12				6.92

Les distances et les nombres de voisins ont été calculés en utilisant la chalcophanite (couche Mn-Mn à 3.50Å, λ=1.47Å⁻²) et la zincite (ZnO, couche Zn-Zn à 3.2Å, λ=1.33Å⁻²) comme références.
 (2) : Mc Kale et al., 1988 ; (3) : Post et Appleman, 1988 ; (4) : Wadsley, 1955
 (5) : Facteur d'accord.

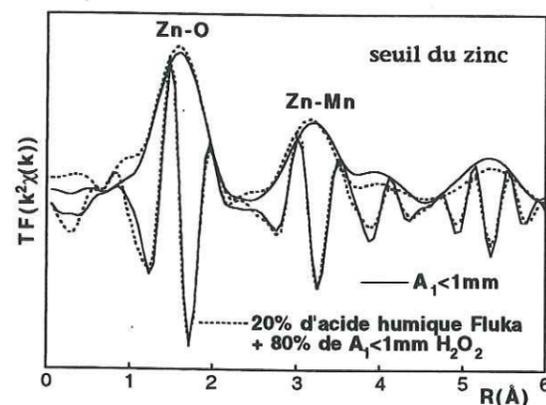


Figure 3-22 : Comparaison des FDR de A₁<1mm et d'une combinaison linéaire entre un acide humique (Fluka) contenant 5000 mg/kg de zinc et le sol traité à l'eau oxygénée.

3. 7. CONCLUSION

La spéciation du zinc dans la boue d'une station d'épuration (Ambarès) et dans un sol contaminé par son épandage (Couhins) a été étudiée par spectroscopie EXAFS. A notre connaissance, il s'agit de la première étude de ce type. Il a été montré que dans la boue 30% du zinc était présent sous forme oxydée et 70% sous forme de sphalérite (ZnS). La forme oxydée correspondrait à des complexes métallo-humiques. Le manganèse est au moins partiellement sous forme de manganate(s) exempt(s) de zinc. La sphalérite est oxydée dans le sol libérant ainsi le zinc qui se fixe en partie sur un oxyde de manganèse lamellaire de structure locale proche de celle de la chalcophanite, dans laquelle le zinc est localisé au dessus et au dessous de lacunes présentes dans le feuillet octaédrique. Ce phyllomanganate provient probablement de la transformation du manganate apporté par la boue.

Celle-ci contient donc en quelque sorte des métaux lourds et un "antidote" capable de les piéger en milieu oxydant. Environ 20% du zinc présent dans le sol est complexé par la matière organique.

Lallier-Vergès (1986) a émis l'hypothèse que la todorokite (tectomanganate) était instable en milieu oxydant et pouvait se transformer facilement en birnessite (phyllomanganate) dont la structure est proche de celle de la chalcophanite. Cette transformation a été observée dans le gisement d'Ambollas (Perseil et Giovanoli, 1982), dans les vernis du désert (Bauman, 1976) et dans des micronodules océaniques (Lallier-Vergès, 1986). La transformation inverse a également été décrite (Post et Bish, 1988). On peut donc supposer que le manganèse serait sous forme de todorokite dans la boue, qui est un milieu réducteur. Ce tectomanganate se transformerait en chalcophanite dans le sol.

Nous avons également montré que le manganèse métal présent dans la grenaille d'acier s'oxydait principalement en manganate(s) après enfouissement dans le sol. Ces oxydes pourraient jouer un rôle dans la diminution de la mobilité du zinc observée après apport de grenaille. D'une façon générale, la fixation du zinc par les oxydes de manganèse explique, au moins en partie, la faible mobilité du zinc dans ce sol malgré un épandage massif de boues nettement supérieur aux pratiques agricoles courantes ainsi que l'efficacité du traitement par la grenaille.

SPÉCIATION DU ZINC ET DU PLOMB DANS DES SOLS DE LA BORDURE NORD ET EST DU MORVAN

4. 1. INTRODUCTION

Les sols (Halbach et al., 1992 ; Whalley, 1979 ; Potter et Rossman, 1979a ; Childs, 1975) ainsi que les sédiments marins (Takematsu et al., 1989) et lacustres (Cronan et Thomas, 1970) contiennent parfois des nodules, des micronodules ou des vernis formés par la précipitation d'oxydes de fer et de manganèse. Ces concrétions métalliques sont connues pour contenir également des éléments traces (Childs, 1975).

Les nodules présents dans les sols affleurent parfois en surface à la suite de phénomènes d'érosion et sont responsables d'un accroissement de la concentration en éléments traces. Les teneurs peuvent dépasser les normes admises rendant les sols impropres à la culture, elles peuvent également constituer un obstacle à l'épandage des boues de station d'épuration (Baize et Chrétien, 1994). La connaissance de la forme chimique des éléments dans ces sols est donc primordiale.

Pour évaluer au plus juste le risque associé à leur présence, nous avons entrepris l'étude par spectroscopie EXAFS et par diffraction des rayons X de la spéciation du zinc, du plomb, du manganèse et du fer présents dans des sols du Morvan riches en nodules millimétriques. Avant de présenter les sols étudiés et les résultats obtenus, nous allons faire tout d'abord un point rapide sur l'état des connaissances sur les nodules marins et terrestres.

4. 2. ETAT DES CONNAISSANCES

4. 2. 1. Les nodules océaniques

Les nodules polymétalliques sont localisés à l'interface eau/sédiment, et concentrent environ 70% du manganèse marin (Lallier-Vergès, 1986). Ils ont une origine hydrothermale, diagénétique ou hydrogèneuse (Takematsu et al., 1989). Les nodules contiennent majoritairement du fer et du manganèse. Les principaux éléments traces sont le cuivre, le nickel et le cobalt (Yoshikawa, 1991). Les analyses chimiques réalisées par MEB sur des sections polies ont montré que le nickel et le cuivre étaient corrélés positivement au fer (Yoshikawa, 1991). Le cobalt est quant à lui préférentiellement associé au manganèse. Les éléments métalliques ne sont pas distribués au hasard. Mais, les mécanismes cristalochimiques de piégeage de ces éléments sont très peu connus. On sait que le manganèse est principalement sous forme de todorokite et de birnessite (Yoshikawa, 1991 ; Takematsu et al., 1989).

4. 2. 2. Les nodules terrestres

Les nodules terrestres ont généralement une origine sédimentaire ou hydrothermale (Baize et Chrétien, 1994). Ils contiennent généralement moins de manganèse, plus de fer, de silicium et d'aluminium que les nodules marins (Childs, 1975). Les concentrations en Ti et Zn sont égales (Childs, 1975) ou supérieures (Uzochukwu et Dixon, 1986) à celles déterminées dans les sols bruts. Les analyses chimiques réalisées par microsonde électronique ont montré que le cobalt et le baryum étaient corrélés au manganèse plutôt qu'au fer (Childs, 1975). De même que dans les nodules océaniques, les éléments métalliques ne sont pas distribués au hasard. Cependant, les mécanismes de piégeage ne sont pas bien connus, tout au plus connaît on la nature des espèces minérales susceptibles de fixer des éléments traces. Il s'agit de l'hématite, de la goéthite, de la maghémite, de la todorokite, de la birnessite (Uzochukwu, 1986 ; Perseil et Giovanoli, 1982 ; Bauman, 1976) ainsi que de la pyrolusite, hollandite et lithiophorite (Uzochukwu, 1986 ; Potter et Rossman, 1979 ; Gaiffe et Kübler, 1992).

4. 3. LES SOLS DU MORVAN

4. 3. 1. Introduction

Ce travail a été réalisé en collaboration avec l'Unité de Science du Sol du centre INRA d'Ardon (Loiret). Les sols étudiés sont situés sur le calcaire sinémurien en bordure Nord et Est du Morvan (Baize et Chrétien, 1994). Ils ont la particularité de contenir plusieurs pourcents massiques de fer et de manganèse ainsi que des éléments traces (Zn, Pb, Ni, Cu, Cr...) présents majoritairement dans des nodules millimétriques d'origine sédimentaire et/ou hydrothermale. Les sols de la plate-forme sinémurienne sont périodiquement saturés en eau du fait de la présence d'un niveau argileux en surface du calcaire. Le paysage agricole était à l'origine un bocage régulier marqué par la dominance de prairies. Depuis deux décennies le drainage agricole a permis le développement de cultures céréalières. Les plantes accumulent des éléments traces provenant du fond géochimique ce qui constitue un danger sanitaire important. Des études de biodisponibilité sont actuellement en cours au centre INRA de Villenave d'Ornon (Gironde). Cette étude cristallographique a été entreprise pour préciser la forme chimique des éléments traces dans les nodules et dans les fractions fines du sol.

4. 3. 2. Description des sols

Le paysage pédologique appartient à l'auréole liasique qui ceinture le Morvan au Nord et à l'Est (Baize et Chrétien, 1994). La couverture pédologique peut être décomposée en une toposéquence d'érosion formée par :

- des horizons éluviaux limono-argileux qui ne subsistent que dans la partie supérieure des solums les plus épais (code LE et E : figure 4-1).

- des horizons argileux de teinte brun-rougeâtre ou marron montrant de nombreux revêtements noirs ferromanganeux sur les faces des agrégats et des hamas noirs plus ou moins indurés. Ces horizons ferrugineux et argileux codés BTF_e se poursuivent en profondeur jusqu'au contact avec le calcaire sinémurien (horizon BR) (Baize et Chrétien, 1994).

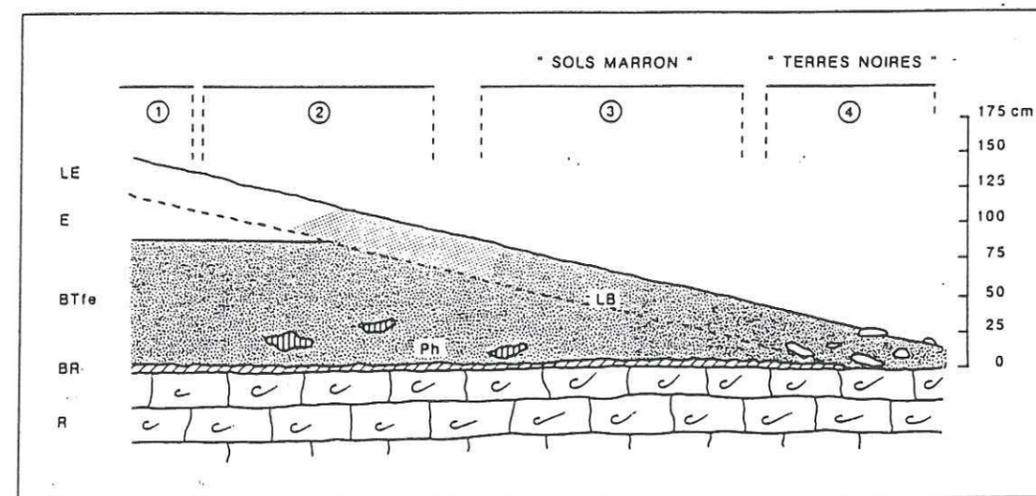


Figure 4-1 : Les quatre types de solums et les différents horizons (d'après Baize et Chrétien, 1994)

Les horizons étudiés contiennent des petits nodules ferrugineux sub-sphériques, de couleur gris foncé, de diamètre compris entre 0.5 et 4mm à limites extérieures nettes. Ces nodules dénommés "plombs de chasse" (PDC) semblent peu affectés par la pédogénèse car ils sont présents dans les horizons éluviaux et dans les horizons argileux plus profonds.

Il existe quatre grands types de solums notés de 1 à 4 sur la figure 4-1. Les échantillons étudiés proviennent des deux derniers. Le solum n°3 se compose de sols dont les horizons de surface limoneux ou limono-argileux ont été complètement érodés. Ils sont par conséquent très riches en argiles et sont connus sous le nom de sols marron (Luvisols tronqués ferrugineux). Le solum n°4 se compose de sols minces (épaisseur inférieure à 40cm) qui reposent directement sur le calcaire sinémurien. Ces sols sont très riches en fer et en matière organique d'où leur nom de terres noires (rendisols ou rendosols) (Baize et Chrétien, 1994).

Les échantillons analysés ont été prélevés dans les horizons riches en nodules polymétalliques. Ils proviennent des terres marron cultivées ou sous forêt (VDL1, VDL4, RSM2 et RSM5) et de terres noires cultivées (TN2 et TN4) (tableau 4-1). Ces échantillons ont été sélectionnés de façon à détecter un changement éventuel de la spéciation des métaux en fonction de l'activité anthropique (culture, forêt) ou des processus pédogénétiques naturels différents dans chacun des types de solum ou en fonction de la profondeur.

Tableau 4-1: Description des échantillons (d'après D. Baize, communication personnelle).

échantillon	horizon (cm)	solum	type de sol	commune (département)	année de prélèvement
TN4 ⁽¹⁾	0-25	terres noires	culture	(Yonne)	1991
TN2 ⁽¹⁾	0-22	terres noires	culture	(Yonne)	1991
VDL1 ⁽²⁾	0-26	terres marron	culture	Vault de Lugny (Yonne)	1991
VDL4 ⁽²⁾	58-90	terres marron	culture	Vault de Lugny (Yonne)	1991
RSM2 ⁽³⁾	20-42	terres marron	forêt	Rouvres sous Meilly (Côte d'Or)	1993
RSM5 ⁽³⁾	90-110	terres marron	forêt	Rouvres sous Meilly (Côte d'Or)	1993

(1) : échantillonné dans des fosses différentes ; (2) ou (3) : échantillonné dans la même fosse.

4. 4. ANALYSE CHIMIQUE DES ECHANTILLONS

Chaque horizon a été réparti en trois classes granulométriques :

- Les fractions brutes inférieures à 2mm contenant les nodules et les fractions fines.
- Les nodules millimétriques
- Les fractions fines (<2µm ou 40µm) ne contenant pas de nodules.

Les sols bruts contiennent de fortes proportions d'argiles (24.7 à 59.0%) et de limons fins (12.2 à 45.8%) et dans une moindre mesure de la matière organique (0.5 à 3.4% massique) située pour l'essentiel dans l'horizon supérieur (tableaux 4-2 et 4-3). Les analyses chimiques indiquent que ces sols sont riches en phosphore, fer et manganèse. Ces valeurs s'expliquent pour l'essentiel par les concentrations élevées en manganèse des nodules où il représente de ~4.1 à ~8.1% massique. Les principaux éléments traces présents dans les sols bruts sont le zinc et le plomb. Mais les concentrations en chrome, cuivre et nickel ne sont pas négligeables. Le pH varie selon l'horizon et le site étudié. Il est basique (pH=8.0) dans les terres noires alors qu'il est acide dans l'horizon supérieur de Vault de Lugny (pH=5.9) et légèrement basique dans l'horizon inférieur VDL4 (pH=7.4).

Les échantillons TN2, TN4 et RSM5 se composent respectivement de 6.5, 11.2 et 25.7% massiques de nodules supérieurs à 1mm. Les nodules contiennent plusieurs pourcents de silicium, d'aluminium, de fer et de manganèse. Il convient de remarquer que ces nodules sont avant tout silico-alumineux, ce qui les différencie des nodules océaniques qui contiennent presque exclusivement du fer et du manganèse. Les concentrations en zinc sont toujours supérieures à 1000 mg/kg. Par contre, la plage de concentrations en plomb est plus importante et varie de 5.1 mg/kg dans RSM5 à 3200mg/kg dans TN4. Il existe donc une grande hétérogénéité des concentrations en éléments traces d'un nodule à l'autre.

Enfin, les fractions fines argileuses et inférieures à 40µm contiennent encore des quantités appréciables d'éléments traces. Les concentrations en manganèse et zinc sont toujours inférieures à celles des PDC, mais leurs concentrations s'élèvent malgré tout à plusieurs milliers de mg/kg. Les concentrations en plomb sont à nouveau très irrégulières. Il est à noter qu'elles sont parfois supérieures dans les fractions fines à celles des plombs de chasses (RSM5 et TN2).

Tableau 4-2: Caractérisation physico-chimique des sols provenant des terres marron.

	VDL1 0-26cm		VDL4 58-60cm		RSM2 20-35cm		RSM5 90-115cm				
	<2mm ⁽¹⁾	PDC	<2mm ⁽¹⁾	PDC	<2mm ⁽¹⁾	<2mm ⁽¹⁾	<2µm Na <40µm	PDC			
g/kg sol sec⁽⁸⁾											
humidité à 105°C	35		68		24	64					
argile	247 ⁽²⁾		590 ^{(2)*}		330*	454*					
limon fin	458 ⁽²⁾		240 ^{(2)*}		438*	122*					
limon grossier	240 ⁽²⁾		118 ^{(2)*}		184*	45*					
sable fin	22 ⁽²⁾		16 ^{(2)*}		11*	13*					
sable grossier	31 ⁽²⁾		33 ^{(2)*}		35*	360*					
Si ⁽³⁾		214		194	126						
Al ⁽³⁾		58.9			57						127
C orga ⁽⁴⁾	12.3 ⁽²⁾		5.4 ^{(2)*}		11.2	2.9					66.8
M.O. ⁽⁵⁾	2.12 ⁽²⁾		9.3 ^{(2)*}		19.3	5.0					
Fe ⁽⁶⁾	41.7	145	69.4		173	43.8	107.0				202
calcaire ⁽⁶⁾						0	6				
CEC (meq/100g) ⁽⁷⁾	17.0 ⁽²⁾		24.5 ⁽²⁾								
pH	5.9 ⁽²⁾		7.4 ⁽²⁾								
mg/kg sol sec⁽⁸⁾											
manganèse ⁽⁶⁾	5833⁽²⁾	40900	9045⁽²⁾	4993	80600		23440	5600	3212	73000	
zinc ⁽⁶⁾	436	1188	1138	1451	3114	127	716	470	544	1339	
plomb ⁽⁶⁾	134	557	245		142	38.1	104	42.3		5.1	
P ₂ O ₅ ⁽⁶⁾	2900 ⁽²⁾		4000 ⁽²⁾								
nickel ⁽⁶⁾	64.5 ⁽²⁾		101 ⁽²⁾			41.9	476				
chrome ⁽⁶⁾	71.3		96.2			98.5	165.0				
cuivre ⁽⁶⁾	18.0		25.3			11.6	61.5				
Mn (mol)	15.9	41.0	9.5	4.1	30.8		39.0	14.2	7.0	64.9	
Zn (mol)											

(1) : Baize et Chrétien, 1994 ; (2) : prélèvement de 1991 sinon prélèvement de 1993 ; (3) : fluorescence X ; (4) : méthode Anne ; (5) : matière organique ; (6) : total HF ; (7) : méthode Metson ; * : décarbonatation par HCl ; (8) : sauf indications contraires.

Tableau 4-3 : Caractérisation physico-chimique des sols provenant des terres noires (prélèvement de 1992).

	TN2 0-22cm				TN4 0-25cm				
	<2mm ⁽¹⁾	<40µm	<2µm Na	PDC	<2mm ⁽¹⁾	<40µm	<2µm Na	<2µm H ₂ O ₂ Na	PDC
g/kg sol sec⁽⁸⁾									
humidité à 105°C	43				48				
argile	459*				448*				
limon fin	318*				340*				
limon grossier	146*				131*				
sable fin	12*				12*				
sable grossier	41*				55*				
Si ⁽³⁾			189	114					159
Al ⁽³⁾				48.7					53.4
C _{orga} ⁽⁴⁾	19.8				18.7				
MO ⁽⁵⁾	34.1				32.2				
Fe ⁽⁶⁾	59.2			144	54.3				121.5
calcaire ⁽⁶⁾	24				14				
C.E.C. (meq./100g) ⁽⁷⁾	27.3				24.8				
pH	8.0				8.0				
mg/kg sol sec⁽⁸⁾									
Mn ⁽⁶⁾	13300	4010	5879	79200	9810	2726	5702	1771	76100
Zn ⁽⁶⁾	1234	995	1806	3646	2276	2228	3677	3467	4984
Pb ⁽⁶⁾	408	327.4		127	1560	1644		1982	3200
P ₂ O ₅ ⁽⁶⁾	11000				9100				
Ni ⁽⁶⁾	108.0				95.2				497
Cr ⁽⁶⁾	98.9				115				115
Cu ⁽⁶⁾	40.5				41.2				
$\frac{Mn}{Zn} \left(\frac{mol}{mol} \right)$	12.8	4.8	3.9	25.9	5.1	1.5	1.85	0.6	18.2
% de Zn extrait ⁽²⁾									15
% de Pb extrait ⁽²⁾									7
% de Mn extrait ⁽²⁾									14

(1) : Baize et Chrétien, 1994 ; (2) : échange avec Ca²⁺ ; (3) : mesure en fluorescence X ; (4) : méthode Anne ; (5) : matière organique ; (6) : total HF ; (7) : méthode Metson ; (8) : sauf indications contraires ; * : décarbonaté par HCl.

4. 5. ANALYSE DES NODULES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

4. 5. 1. Introduction

Une étude au MEB sur des sections polies de nodules a été entreprise afin de préciser la distribution des éléments chimiques. Les cartographies de deux nodules de TN4, le premier riche en plomb et le second riche en zinc ont été réalisées au service d'Analyse et Logistique d'ELF/EAP à Pau. La surface analysée de chaque grain est de 570*570 µm².

La microphotographie de la section polie du nodule n°1 représentée sur la figure 4-2 montre l'existence de grains micrométriques de quartz à contours nets et de couleur gris foncé. Ils sont noyés dans une matrice poreuse gris clair. Aucun concrétionnement marqué n'est visible sur cette photo. On note toutefois un liseré blanc sur le pourtour du grain. Une structure concentrique peut parfois être observée sur d'autres grains (Baize et Chrétien, 1994).

4. 5. 2. Cartes de répartition des éléments

L'imagerie optique et électronique n'apporte pas de renseignements sur la distribution des éléments chimiques dans les nodules. Des cartes de répartition de Zn, Pb, Fe, Mn, Si et Al ont été réalisées par microfluorescence X. Pour chaque élément, le nombre de coups reçu par le détecteur a été normalisé sur une échelle comprise entre 0 et 220. Puis les zones dont la concentration est supérieure à une valeur seuil ont été cartographiées en traçant des courbes d'isoconcentration. Les valeurs seuil pour chaque éléments ont été ajustées de façon à faire ressortir au mieux les corrélations.

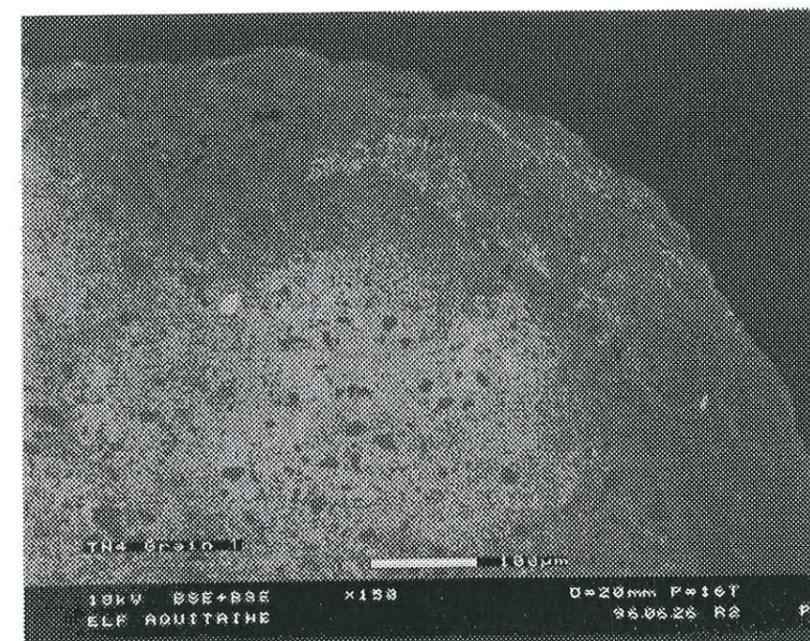


Figure 4-2 : Microphotographie de la section polie du nodule n°1 de TN4.

4. 5. 2. 1 Les éléments majeurs

Les cartes de répartition de Mn, Fe et Si dans le grain n°1 sont représentées sur la figure 4-3. On constate que ces trois éléments sont répartis dans des zones distinctes et forment des grains micrométriques. Il n'existe apparemment pas de zones mixtes contenant de fortes concentrations en fer et en manganèse. Ceci est en accord avec les résultats obtenus sur des nodules océaniques (Yoshikawa, 1991). Le silicium est localisé plutôt sur le bord du nodule alors que le fer occupe majoritairement le centre du grain. Le manganèse et le silicium sont présents dans des zones de taille réduite aux contours bien délimités alors que le fer est plus diffus dans l'échantillon. La carte de répartition de Si et Al a été tracée afin de savoir si le silicium était présent dans du quartz ou des minéraux argileux (figure 4-4). On constate que les grains riches en Si de la figure 4-3 sont exempts d'aluminium : Il s'agit donc de grains de quartz. Ils sont entourés d'une matrice riche en aluminium, probablement de nature argileuse, située principalement à la périphérie du nodule. Nous verrons ultérieurement que ces minéraux sont détectés en DRX.



Figure 4-3 : Carte de répartition du manganèse, du fer et du silicium dans le grain n°1 de TN4.
Mn>100 : traits bleus + hachures gris-foncé
Fe>100 : traits rouges
Si>100 : traits verts + hachures gris-clair.
échelle : 1 cm = 38 microns

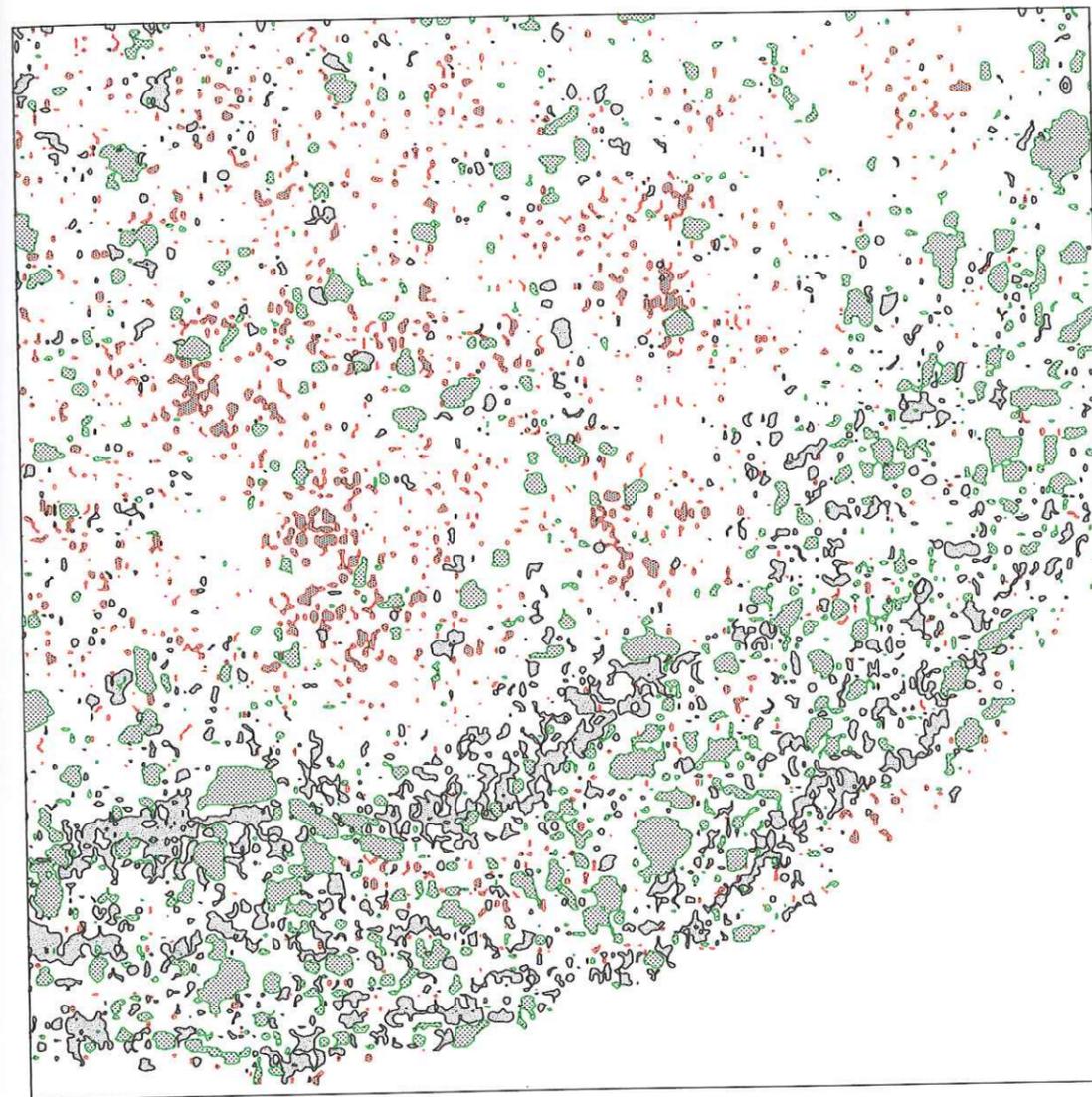


Figure 4-4 : Carte de répartition du plomb, de l'aluminium et du silicium dans le grain n°1 de TN4.
Pb>120 : traits rouges + hachures grises
Al>80 : traits noirs + hachures gris-clair
Si>100 : traits verts + hachures gris-clair
échelle 1 cm = 38 microns

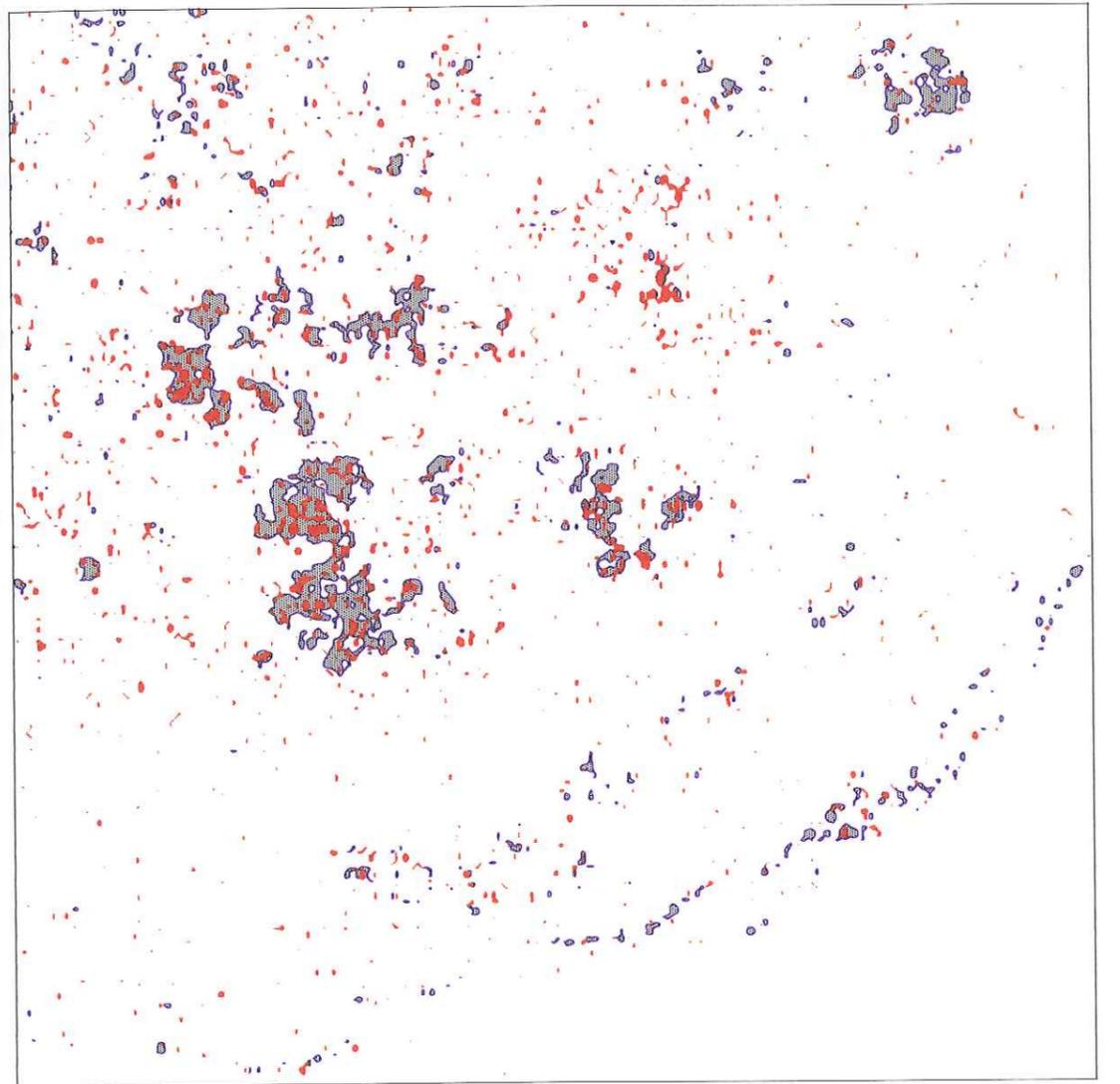


Figure 4-5 : Carte de répartition du manganèse et du plomb dans le grain n°1 de TN4.
Mn > 100 : traits bleus + hachures gris-foncé
Pb > 100 : traits rouges + hachures rouges
échelle : 1 cm = 38 microns

4. 5. 2. 2 Les éléments mineurs

1) Le plomb

Les zones enrichies en plomb sont également cartographiées sur la figure 4-4. Il est concentré dans des hamas micrométriques situés à l'intérieur du nodule. Il est évident d'après cette figure que Pb n'est pas associé aux quartz ni aux argiles. Par contre, quand on superpose les cartes de répartition du plomb et du manganèse, il apparaît très clairement une forte corrélation entre ces deux éléments (figure 4-5).

Un transect de 570 μm a travers le nodule n°1 a été réalisé entre les deux croix de la figure 4-5, il est représenté sur la figure 4-6. Les niveaux de gris du manganèse et du plomb sont reportés en ordonnées. On constate que les profils de concentration du plomb et du manganèse sont superposés.

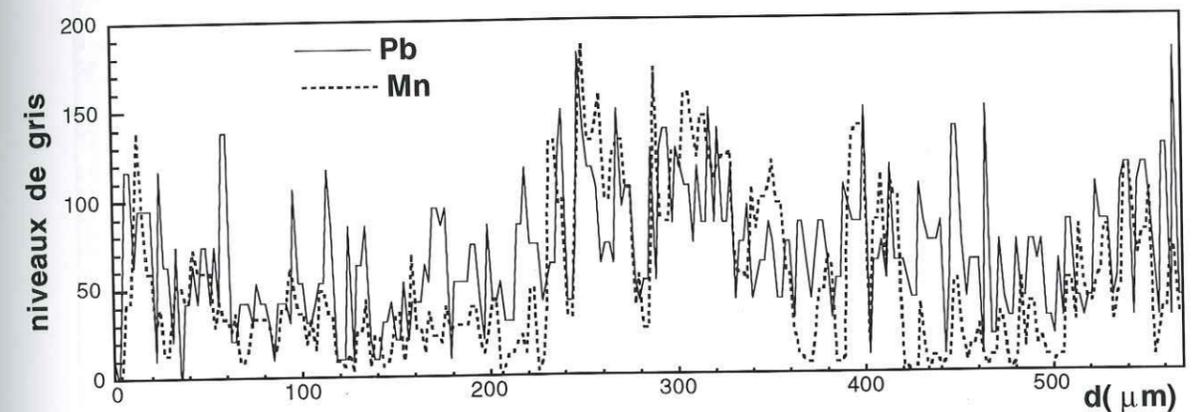


Figure 4-6 : Abondance relative du plomb et du manganèse sur un transect du grain n°1 de TN4.

2) Le zinc

Nous avons analysé plusieurs nodules et il est apparu qu'il existait une grande hétérogénéité des concentrations chimiques. Le nodule précédent était particulièrement riche en plomb et contenait assez peu de zinc si bien qu'il n'a pas été possible d'étudier sa répartition par MEB. La distribution du zinc a donc été réalisée dans un autre nodule qui était enrichi en cet élément. La répartition du zinc, du manganèse et du fer est représentée sur la figure 4-7. On constate que le zinc est peu associé au fer, mais qu'il possède au moins une double répartition.

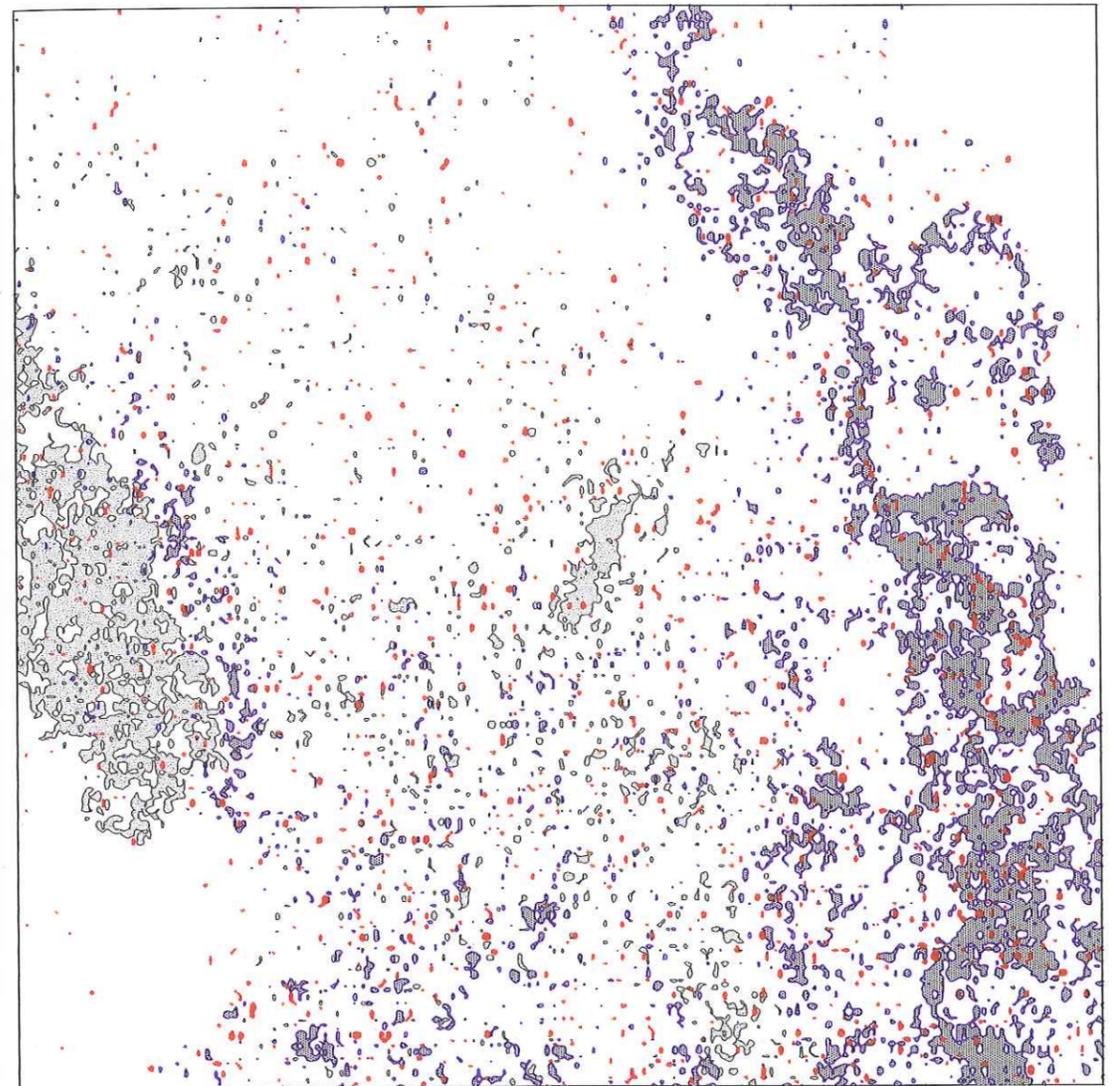


Figure 4-7 : Carte de répartition du zinc et du manganèse dans le grain n°2 de TN4.
Zn>120 : traits rouges + hachures rouges
Mn>100 : traits bleus + hachures gris-foncé
Fe>100 : traits noirs + hachures gris-clair
échelle : 1 cm = 38 microns

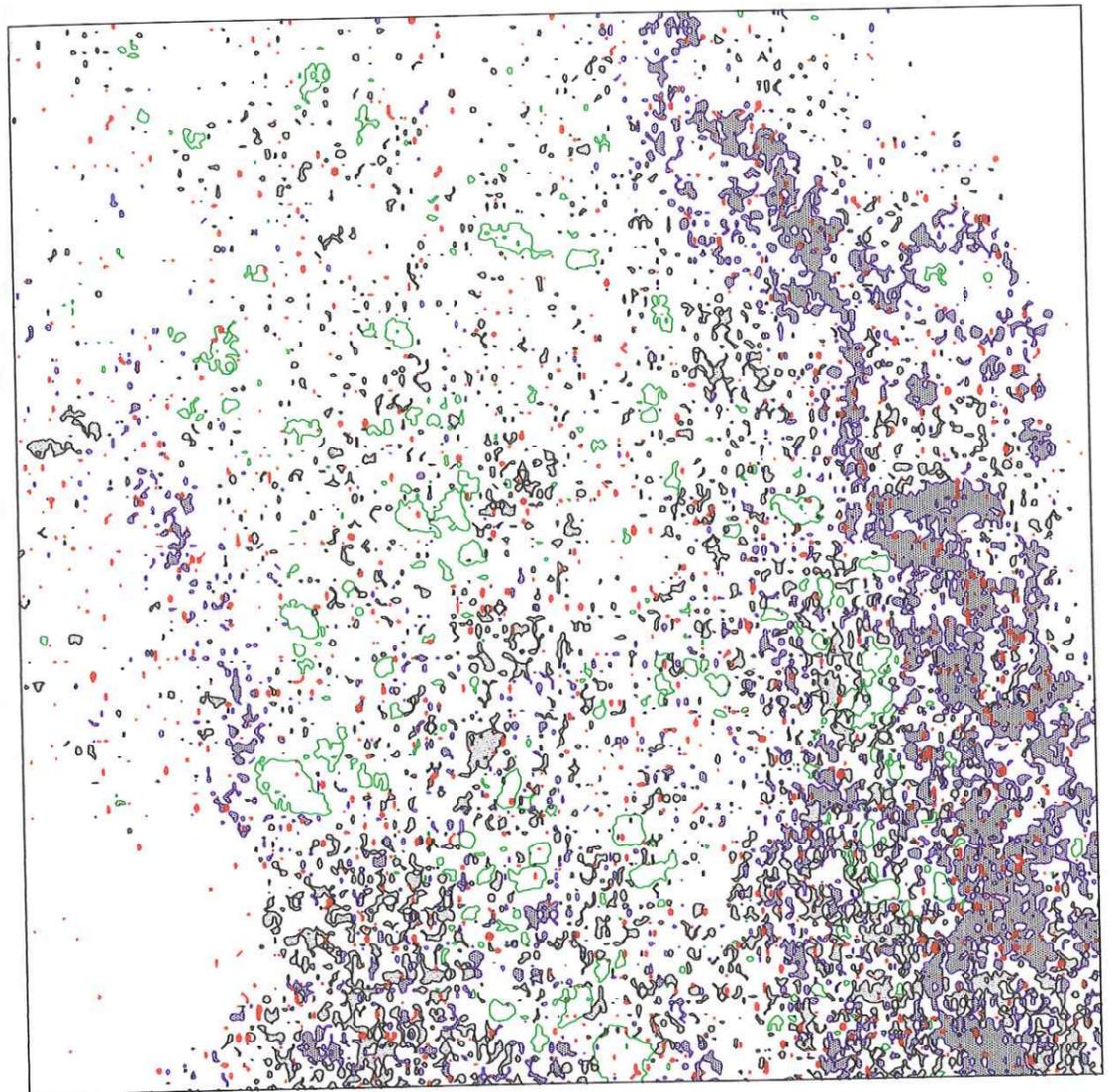


Figure 4-8 : Carte de répartition du zinc, du silicium,
 du manganèse et de l'aluminium dans le grain n°2 de TN4.
 Zn>120 : traits rouges + hachures rouges
 Si>120 : traits verts
 Al>120 : traits noirs + hachures gris-clair
 Mn>100 : traits bleus + hachures gris-foncé
 échelle : 1 cm = 38 microns

Le zinc est pour partie associé au manganèse et pour partie concentré dans des zones dépourvues de Mn. Dans celles-ci, le zinc pourrait être associé à des argiles (illite, kaolinite), des phosphates (fluorapatite, hydroxyapatite, phosphate de baryum) ou de la calcite qui sont détectés en diffraction X dans les nodules. Pour le vérifier il faudrait enregistrer des cartes de corrélation pour les éléments suivants Ca, P, Mg, Si et Al. Mais, à l'heure actuelle, seuls les deux derniers éléments ont pu être analysés. Leur répartition est tracée sur la figure 4-8 avec celles de Zn et Mn. On remarque que du zinc est localisé dans des zones pauvres en manganèse et riches en aluminium. Mais il est également présent en dehors de ces zones. Les corrélations Zn-Al-Si, au demeurant assez ponctuelles, pourraient signifier que le zinc est présent dans une argile mixte di-trioctaédrique. Mais, ces minéraux sont rares dans la nature. Le zinc serait plutôt associé à des argiles dioctaédriques, donc corrélé au magnésium.

4. 5. 3. Conclusion

Les cartes de répartition de Zn, Pb, Si, Al, Mn et Fe réalisées sur deux nodules provenant de TN4 a permis de montrer que le plomb était associé aux oxydes manganèse. Le zinc est majoritairement associé au manganèse et à des autres minéraux qui n'ont pas pu être identifiés car les analyses chimiques dont nous disposons sont malheureusement incomplètes.

4.6. ANALYSE MINÉRALOGIQUE EN DIFFRACTION DES RAYONS X

4. 6. 1. Les nodules et les autres phases indurées

Un diffractogramme X de chaque lot de nodules a été enregistré. Les phases identifiées sont indiquées dans le tableau 4-4. Le diffractogramme X des plombs de chasse TN4 (figure 4-9) comporte des raies intenses de quartz et des raies de plus faible intensité correspondant à l'hématite, la goëthite, la calcite, les minéraux argileux (kaolinite et illite), aux feldspaths potassiques et sodiques. Ces nodules contiennent également de la fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), du phosphate de baryum ($\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$) et de la barytine (BaSO_4). Ces minéralisations riches en fluor et en baryum s'expliquent par des remontées hydrothermales le long des nombreuses failles qui séparent les formations cristallines du massif central des zones sédimentaires à sa périphérie.

Aucun minéral manganésifère n'a été détecté malgré une teneur en manganèse relativement importante dans les nodules de TN4 (7.6%). Il se peut que la raie à $\sim 7.1\text{\AA}$ de la birnessite hexagonale et monoclinique soit masquée par celle de la kaolinite. La raie principale de la todorokite est également au même emplacement que la raie basale de l'illite. Un des moyens d'identifier ces oxydes consiste à comparer le diffractogramme X d'un échantillon brut à celui d'un échantillon où les oxydes de manganèse ont été détruits par traitement chimique. Cette approche a été utilisée par Uzochukwu et Dixon (1986) qui ont traité des fractions magnétiques fines (2 à $5\mu\text{m}$) de nodules terrestres provenant de Benchley (Texas, Etats-Unis) par le mélange citrate-bicarbonate-dithionite (DCB). La solubilisation du manganèse s'est alors traduite par une augmentation importante de l'intensité des

pics de la kaolinite à 7.18Å et 3.58Å. Ce résultat a été attribué à la présence de birnessite dans l'échantillon de départ. Un protocole expérimental similaire a été appliqué aux nodules TN4 pour tenter d'identifier la nature minéralogique des phases manganésifères. La manganèse a été solubilisé par le chlorure d'hydroxylamine ($\text{NH}_3\text{OH}^+\text{Cl}^-$) (12 ou 100 min de traitement, 10g de NH_3OHC dans 200ml d'eau). Le seul effet perceptible de ce traitement a été l'apparition d'une raie intense à 3.23Å correspondant à MnS . Les intensités relatives des raies à 7.1 et 10Å n'ont pas changé. Ce résultat indique que les oxydes de manganèse présents dans les nodules sont mal cristallisés. Il pourrait s'agir de vernadite (δMnO_2), c'est à dire de birnessite turbostratique.

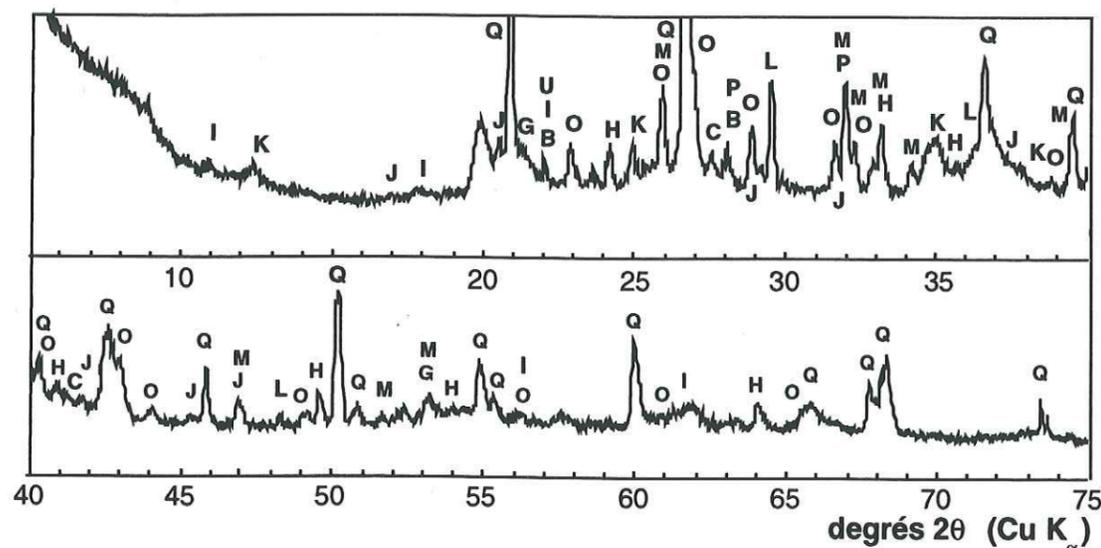


Figure 4-9 : Diffractogramme X des plombs de chasse de TN4. I=illite, K=kaolinite, J=calcite monohydrate, U=cristobalite, G=goethite, B=albite, O=barytine, H=hématite, Q=quartz, P=phosphate de baryum, L=calcite, C=microcline, M=fluoroapatite.

L'analyse du tableau 4-4 indique que la minéralogie des plombs de chasse est assez semblable d'un horizon et d'un site à l'autre. Les minéraux identifiés dans les nodules TN4 le sont également dans les autres horizons et sites. La principale différence notable est l'absence de calcite et de fluoroapatite dans les terres marron.

Nous avons également observé dans TN4 la présence de nodules clairs qui se distinguent bien des nodules sombres riches en fer et en manganèse. L'analyse diffractométrique a montré qu'ils étaient constitués pour l'essentiel de barytine présente également en plus faible concentration dans les plombs de chasse.

Tableau 4-4 : Constituants minéraux identifiées par DRX dans les sols du Morvan.

phase	formule	TN4			TN2	RSM5	VDL4	RSM5
		<40µm	non PDC	PDC	PDC	PDC	PDC	<40µm
quartz	αSiO_2	++	++	++	++	++	++	++
cristobalite	SiO_2	+	+	+	0	0	0	+
kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	+	0	+	+	+	0	+
illite	$\text{KA}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$	+	0	+	+	+	0	+
microcline :	$\text{KA}_2\text{Si}_3\text{O}_8$							
- intermédiaire		++	++	+	+	+	0	+
- ordonnée		++	++	0	0	0	0	0
albite :								
- ordonnée	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	++	+	0	+	+	0	+
- désordonnée	$\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_8$	0	+	0	0	0	0	0
- calcique ordonnée	$(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$			+	0	0	0	0
calcite	CaCO_3 syn		+	+	++			
monohydrocalcite	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$			0				
fluoroapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	+	+	+	+			
hydroxyapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$		0					
barytine	BaSO_4	0	+	+	+	+	+	+
phosphate de baryum	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$			+				
goethite	αFeOOH	0	0	+	+	++	+	++
hématite	Fe_2O_3	0	+	+	+	+	0	+

+++ : pics intenses, ++ : pics d'intensité moyenne, + : pics de faible intensité, 0 : présence incertaine.
(1) : Fraction indurée blanche de taille supérieure à 1mm.

4. 6. 2. Les fractions fines des sols

Les fractions fines inférieures à 40 et 2µm des sols sont exemptes de nodules. La fraction inférieure à 40µm de TN4 contient pour l'essentiel du quartz, des feldspaths potassiques et sodiques, de la fluoroapatite, de la cristobalite et des minéraux argileux (illite, kaolinite) (figure 4-10). La goethite, l'hématite et la barytine ne sont pas détectées avec certitude. Par contre, la présence de calcite et de phosphate de baryum est exclue, à la différence des nodules. Des résultats similaires ont été obtenus sur les fractions fines des autres échantillons de sol.

Les minéraux argileux de TN4 ont été identifiés à partir de préparations orientées (figure 4-11). Le dépôt orienté est d'abord séché à l'air (conditions "normales") puis mis 12 heures en atmosphère d'éthylène-glycol, puis chauffé à 490°C pendant 4 heures. Deux pics sont observés à 7.14Å et 3.59Å en conditions normales et après traitement par l'éthylène-glycol. Ils disparaissent après chauffage, laissant apparaître des raies d_{001} à 14.2Å, d_{002} à 7.17Å, d_{003} à 4.73Å et d_{004} à 3.53Å. Ce comportement est caractéristique de la présence de la kaolinite et de la chlorite. Des raies d_{001} à 10.0Å et d_{002} à 4.97Å sont présentes sur les trois diffractogrammes X. Elles sont attribuables à l'illite. Des raies sont également observées à 14.2 et à 4.73Å sur l'échantillon non traité et glycolé. Après chauffage, elles disparaissent, la raie de l'illite à 10Å étant renforcée. Ce comportement est caractéristique de la vermiculite qui est déshydratée par chauffage.

hexagonale. Les birnessites hexagonales sont synthétisées et stables en milieu acide (Silvester et al, 1997). Il n'a pas été montré qu'elles ne sont pas stables en milieu basique. La présence de birnessite hexagonale dans les sols du Morvan où le pH est basique est donc tout à fait envisageable. Nous verrons ultérieurement que cette interprétation est également étayée par l'analyse en polarisation des fractions fines puisque les mesures angulaires réalisées sur des films autosupportés permettent de différencier les structures du type phyllo-manganate et tectomanganate (voir annexe B et §2.4.3.1.). Par contre, et de façon complémentaire, l'enregistrement de spectres EXAFS au seuil du zinc permet, quant à lui, de différencier la birnessite de la chalcophanite (phyllo-manganate) car seul ce dernier minéral possède des contributions Zn-Zn à travers les lacunes (§2.4.2.2.).

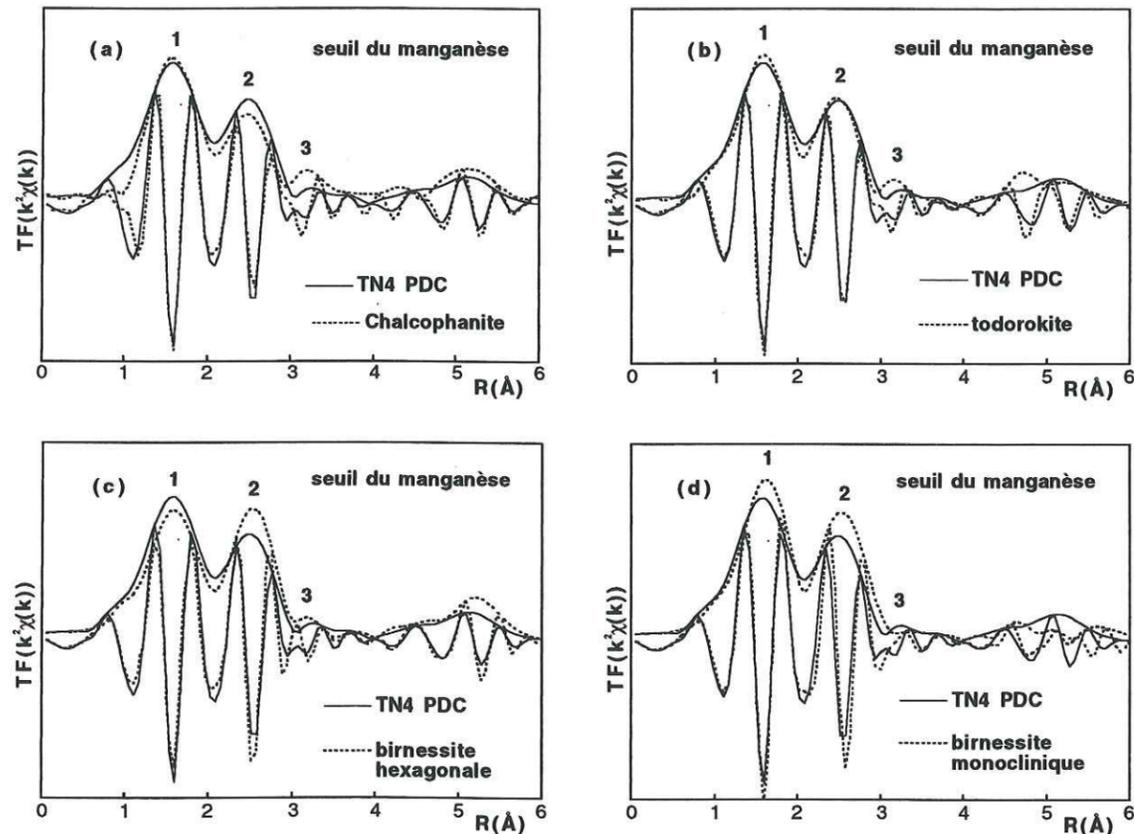


Figure 4-13 : Comparaison au seuil du manganèse entre les FDR de l'échantillon de plombs de chasse TN4 et celle de la chalcophanite^(a), de la todorokite^(b), de la birnessite hexagonale^(c), et monoclinique^(d).

A ce niveau de l'analyse, on peut dire que le manganèse est sous forme de phyllo-manganate dans les nodules sans que l'on puisse préciser s'il s'agit de la birnessite hexagonale ou de la chalcophanite. L'étude au seuil du zinc et du plomb permettra de savoir si ces éléments sont piégés par ces oxydes de manganèse et, en cas de réponse positive, d'identifier plus précisément leur nature minéralogique.

4. 7. 1. 2. Spéciation du manganèse dans les fractions fines des sols

Les spectres EXAFS des fractions fines de sols ont été enregistrés au seuil du manganèse sur des poudres et des préparations orientées. On constate tout d'abord que les spectres EXAFS de poudre et les FDR des nodules et des fractions fines de RSM5 (<40µm et <2µm) et de TN4 (<2µm, α=35°) sont identiques (figures 4-14 et 4-15). On a donc toutes les raisons de penser que la spéciation du manganèse est, non seulement indépendante du lieu de prélèvement, mais en plus, qu'en un endroit donné, elle est identique dans les différentes fractions granulométriques du sol.

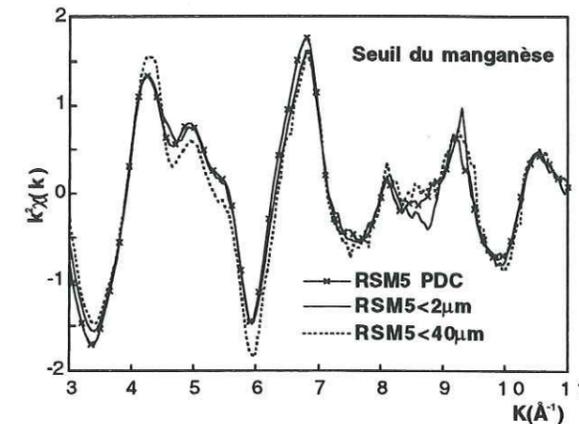


Figure 4-14 : Comparaison au seuil du manganèse des spectres EXAFS des échantillons de plombs de chasse, de la fraction inférieure à 40µm et de fraction argileuse provenant de RSM5.

Afin d'identifier plus précisément la nature des oxydes de manganèse, les fractions argileuses de TN4 et de RSM5 ont été enregistrées en EXAFS polarisé*. Un effet de polarisation est bien visible sur les spectres EXAFS vers 4.1Å⁻¹ (figure 4-15a). Il se traduit sur les FDR par une diminution d'amplitude du premier pic cationique (pic n°2) quand l'angle de mesure α augmente (figure 4-15b). Comme cela a été discuté au chapitre 2, ce comportement est caractéristique d'un phyllo-manganate, les tectomanganates ne montrant pas de dépendance angulaire (§2.4.3.1.). Les mêmes évolutions spectrales ont été décrites pour la birnessite hexagonale de synthèse (Silvester et al., 1997). On peut remarquer sur la figure 4-15b que l'amplitude du troisième pic à R+ΔR=3.1Å est également pléochroïque. Ce comportement nous conduit à exclure la chalcophanite car les paires Mn-Zn par sommets forment un angle magique et leur contribution est indépendante de l'angle de mesure.

Par conséquent, cette analyse en polarisation nous permet d'exclure définitivement la présence de todorokite et démontre sans aucun doute possible que le manganate possède une structure lamellaire. La présence de chalcophanite nous paraît peu probable et l'ensemble de ces résultats nous conduit à privilégier l'existence de birnessite hexagonale. L'étude en EXAFS au seuil du zinc et du plomb permettra d'affiner cette conclusion.

* : voir annexe B

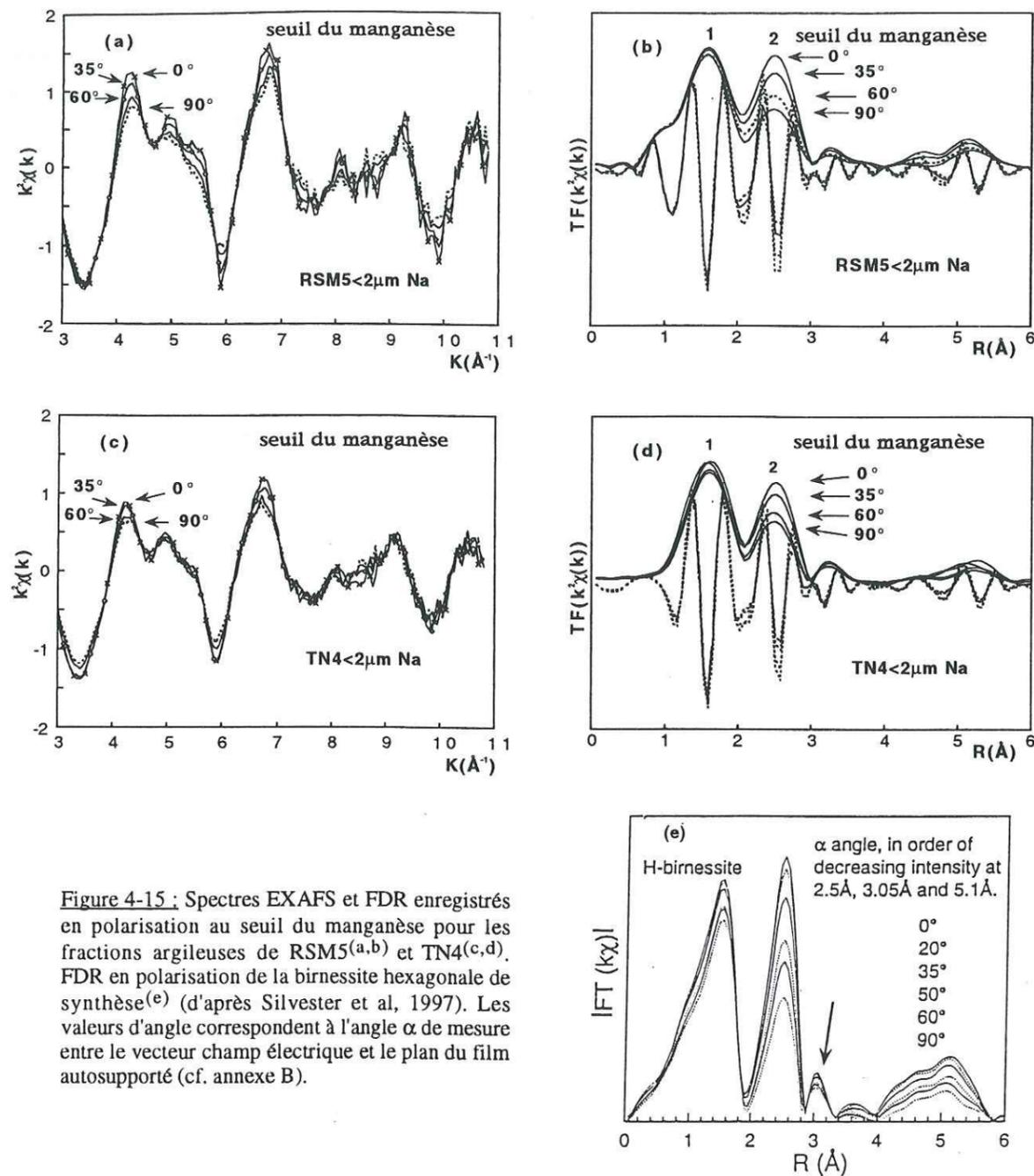


Figure 4-15 : Spectres EXAFS et FDR enregistrés en polarisation au seuil du manganèse pour les fractions argileuses de RSM5^(a,b) et TN4^(c,d). FDR en polarisation de la birnessite hexagonale de synthèse^(e) (d'après Silvester et al, 1997). Les valeurs d'angle correspondent à l'angle α de mesure entre le vecteur champ électrique et le plan du film autosupporté (cf. annexe B).

4. 7. 2. Spéciation du fer dans les nodules

Les éléments traces pourraient, au moins en partie, être piégés par des oxydes de fer qui sont présents en fortes proportions dans les nodules (de 12 à 20% massique) et dans les fractions fines du sol. Pour cette raison, il nous a paru souhaitable de préciser la minéralogie des oxydes de fer par EXAFS et de comparer ces informations à celles de la diffraction X. Les spectres EXAFS de trois échantillons de nodules sont représentés sur la figure 4-16. Ceux-ci sont confondus ce qui nous conduit à conclure que la spéciation du fer est indépendante de la provenance de nodules.

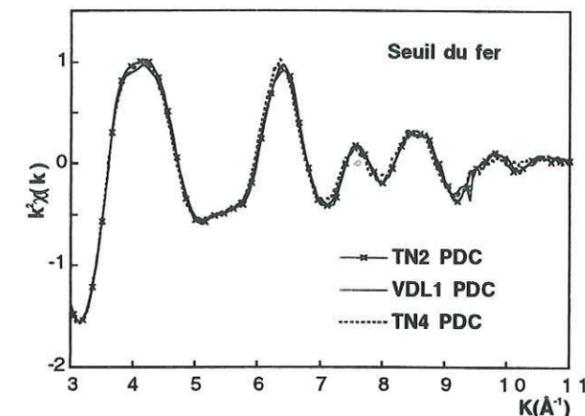


Figure 4-16 : Spectres EXAFS au seuil du fer des échantillons de nodules TN2, VDL1 et TN4.

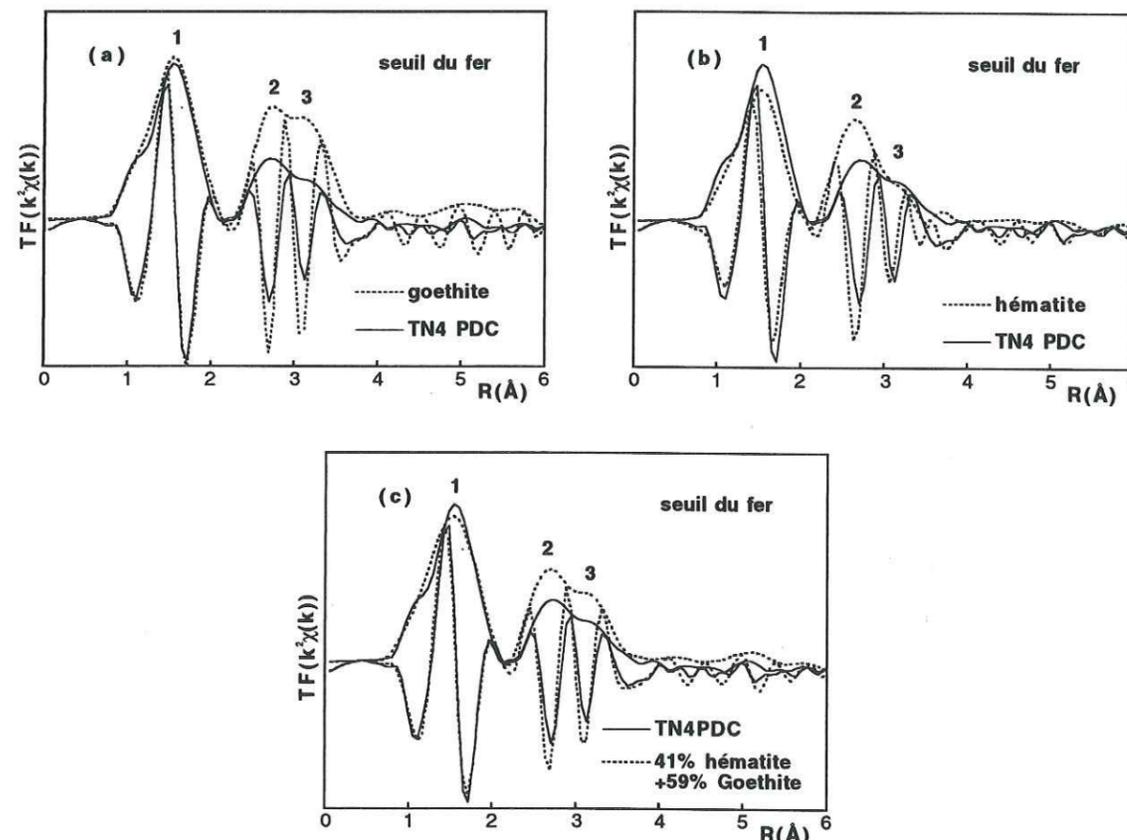


Figure 4-17 : FDR au seuil du fer des nodules de TN4, de la goéthite^(a), de l'hématite^(b) et d'une combinaison linéaire de 41% d'hématite et de 59% de goéthite^(c).

La goéthite et l'hématite ont été identifiées par diffraction des rayons X dans les plombs de chasse de TN4. Leur FDR est comparée à celle des nodules sur la figure 4-17 afin de voir si ceci est en accord avec l'analyse EXAFS. On constate que deux pics cationiques correspondants à des contributions Fe-Fe sont présents aux mêmes positions sur les FDR des nodules et des références cristallines. Néanmoins, l'amplitude des pics des nodules TN4 est inférieure à celle des références et les phases ne sont pas exactement superposées. Ce désaccord pourrait s'expliquer par le mélange des deux oxydes. Pour vérifier si cette hypothèse était vraie, une combinaison linéaire a été réalisée. Le

meilleur résultat a été obtenu avec $41\% \pm 10\%$ d'hématite et $59\% \pm 10\%$ de goethite. On constate que l'accord en phase et en amplitude n'est pas amélioré (figure 4-17c).

Les plombs de chasse contiennent donc probablement d'autres oxyhydroxydes de fer que ceux détectés par DRX. Les spectres EXAFS et les FDR de nombreuses références inorganiques et organiques ont été comparés à ceux des nodules. Le résultat le plus satisfaisant a été obtenu avec la ferrihydrite 6 raies (figure 4-18). Les phases des pics cationiques de 6Fh et des nodules de TN4 sont superposées, néanmoins l'amplitude du second pic cationique (pic n°3) des plombs de chasse est supérieure à celle de la ferrihydrite. Ceci pourrait provenir de la présence de goethite et d'hématite puisqu'ils sont détectés en diffraction. La meilleure combinaison linéaire a été obtenue en supposant l'existence de $48\% \pm 10\%$ de ferrihydrite, $34\% \pm 10\%$ de goethite et $18\% \pm 10\%$ d'hématite. L'accord des phases est excellent, par contre l'amplitude des pics cationiques des combinaisons linéaires est supérieure à celle des nodules. Néanmoins, l'intensité *relative* des pics 2 et 3 est bien reproduite. Cette différence d'amplitude *absolue* peut s'expliquer par une différence de cristallinité de la ferrihydrite entre l'échantillon de référence et les nodules.

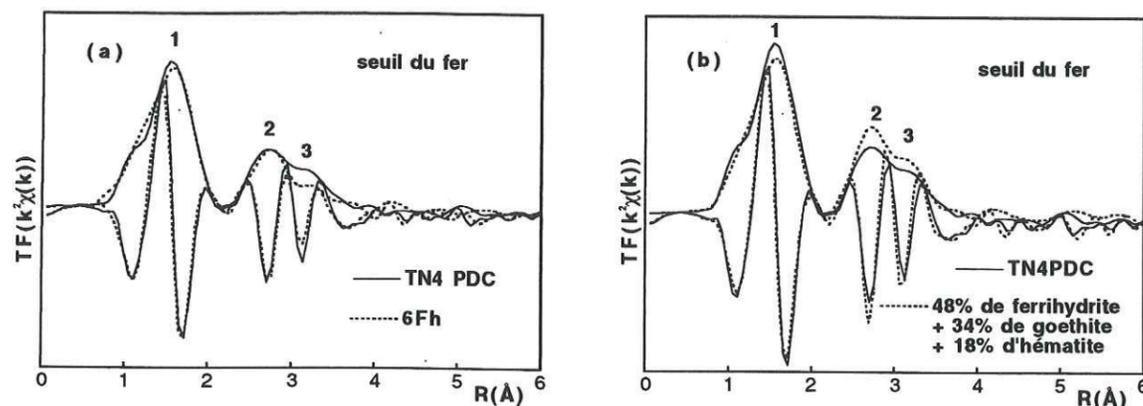


Figure 4-18 : FDR des nodules de TN4 et de la ferrihydrite "6 raies" (6Fh)^(a) et d'une combinaison linéaire de 48% de ferrihydrite, 34% de goethite et 18% d'hématite^(b).

La spectroscopie EXAFS a permis de confirmer la présence de goethite et d'hématite dans les nodules. Par contre, elle a également permis de détecter la présence de ferrihydrite qui passe inaperçue en diffraction des rayons X. Enfin, il a été possible d'évaluer le pourcentage de chacune de ces phases. $48\% \pm 10\%$ du fer est présent sous forme de ferrihydrite, $34\% \pm 10\%$ sous forme de goethite et $18\% \pm 10\%$ sous forme d'hématite. La présence de ces trois minéraux peut s'expliquer par la transformation fréquente dans la nature de la ferrihydrite en goethite et en hématite (§2.3.2.2.) (Schwertmann et Cornell, 1991).

4. 7. 3. Spéciation du zinc

4. 7. 3. 1. Spéciation du zinc dans les nodules

Les spectres EXAFS de trois échantillons de nodules ont été enregistrés au seuil du zinc (figure 4-19). Ceux-ci sont de toute évidence très proches ce qui indique que le statut cristalochimique de cet élément dans les nodules dépend peu du site de prélèvement. Ces spectres ont été comparés à ceux d'échantillons de référence. Seule la birnessite-Zn a donnée des résultats satisfaisants (figure 4-20). On remarque en particulier la bonne correspondance des phases et des amplitudes des spectres EXAFS et des FDR des nodules TN4 et de la birnessite-Zn. L'accord est nettement moins bon avec la chalcophanite ce qui prouve la grande sensibilité de cette technique à de faibles variations de la forme structurale d'un métal.

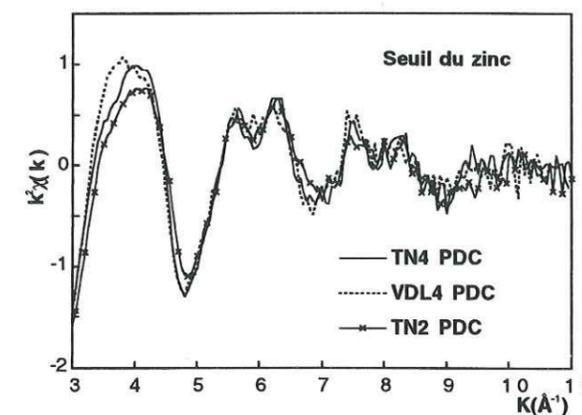


Figure 4-19 : Spectre EXAFS au seuil du zinc de trois échantillons de plombs de chasse (TN4, TN2 et VDL4).

Plusieurs faits attestent de la présence de la birnessite-Zn et non de la chalcophanite dans les nodules :

- Seule la FDR de la chalcophanite comporte un second pic cationique (pic n°3) vers 4Å attribué à des liaisons Zn-Zn à travers les lacunes (§2.4.2.1.).

- La phase du premier pic cationique des nodules (pic n°2) est superposée à celle de la birnessite-Zn mais non à celle de la chalcophanite (figure 4-20). Ceci provient de distances Zn-Mn plus grandes dans la chalcophanite que dans la birnessite-Zn. Une analyse quantitative a montré que le pic n°2 correspondait à des contributions Zn-Mn à 3.45Å , 3.46Å et 3.50Å pour les nodules, la birnessite-Zn et la chalcophanite (tableau 4-5). La distance Zn-Mn est donc pratiquement la même dans la birnessite-Zn et dans les nodules. Elle est plus longue dans la chalcophanite en raison de la répulsion électrostatique entre les deux atomes de zinc situés de part et d'autre des lacunes (§2.4.2.1., figure 2-18).

L'ensemble de ces résultats est concordant ce qui prouve que le zinc est en partie fixé par la birnessite dans les nodules du Morvan. Il est localisé au dessus ou au dessous des lacunes présentes

dans les feuillets constitués d'octaèdres de manganèse (figure 2-21). Ce résultat confirme indirectement l'existence de la birnessite dans les nodules. Il est également en accord avec les corrélations Zn-Mn détectées par l'analyse au MEB (figure 4-7).

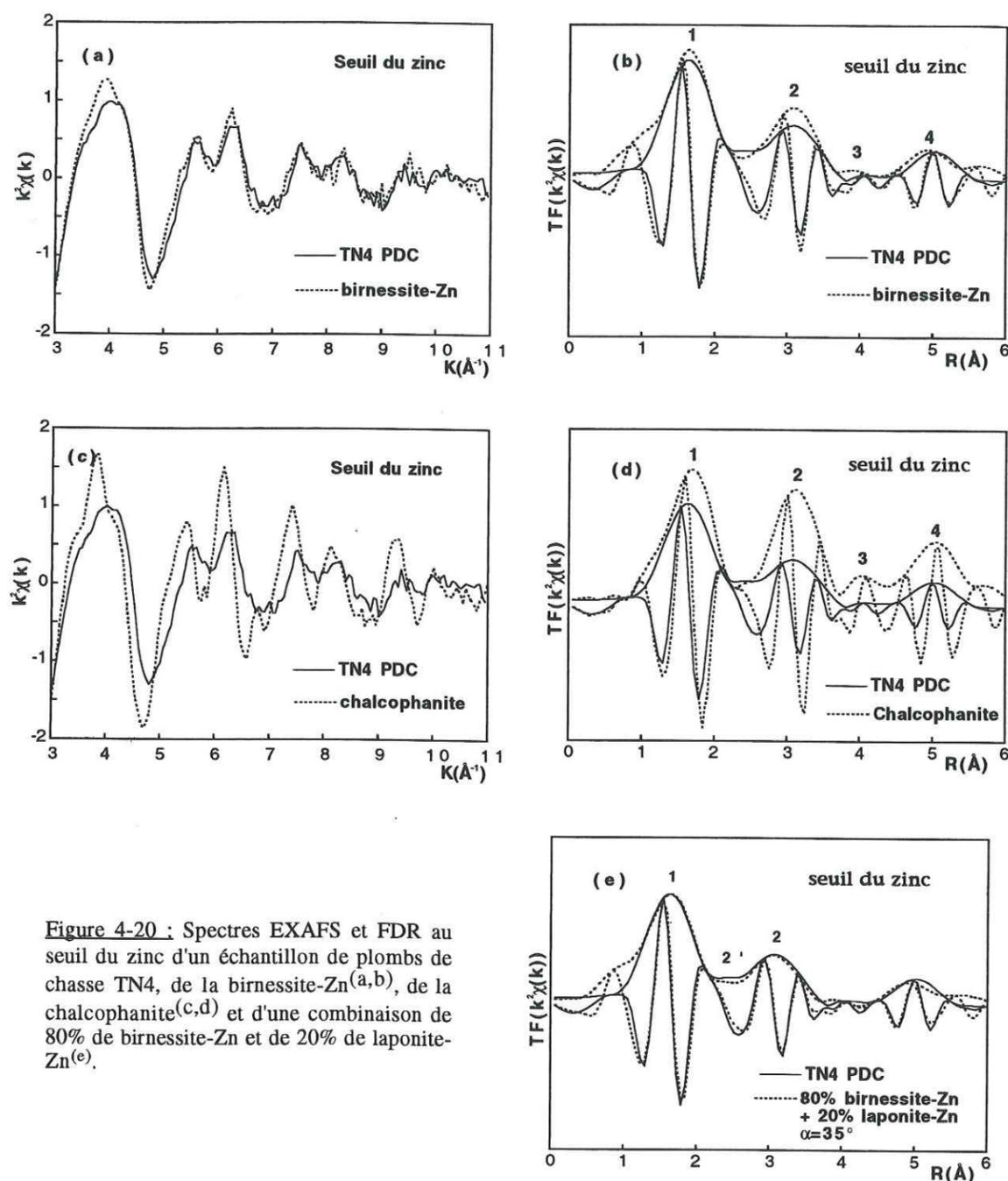


Figure 4-20 : Spectres EXAFS et FDR au seuil du zinc d'un échantillon de plombs de chasse TN4, de la birnessite-Zn^(a,b), de la chalcophanite^(c,d) et d'une combinaison de 80% de birnessite-Zn et de 20% de laponite-Zn^(e).

Bien que le zinc soit présent essentiellement sous forme de birnessite-Zn dans les nodules, on constate que l'accord des FDR de la figure 4-20b n'est pas parfait. En particulier, l'amplitude du pic n°2 de la birnessite-Zn est légèrement supérieure à celle des nodules de TN4. De plus, les phases de ces pics ne sont pas exactement superposées vers $R+\Delta R=2.8\text{\AA}$. Le zinc est donc probablement présent sous une autre forme minoritaire. Une étude par combinaisons linéaires a été réalisée pour tenter de l'identifier. Le meilleur résultat a été obtenu avec une combinaison linéaire de $20\% \pm 10\%$ de

laponite-Zn et de $80\% \pm 10\%$ de birnessite-Zn (figure 4-20e). La laponite est une hectorite synthétique, donc une smectite trioctaédrique de formule $\text{Na}_z(\text{Mg}_{3-z}\text{Li}_z)\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ qui contient du magnésium dans les sites octaédriques. Du zinc a été adsorbé sur cette argile (cf. Michel Schlegel, thèse en cours). Dans cet échantillon de référence, les atomes de zinc sont adsorbés sur les bords des feuillets et partagent des arêtes avec les octaèdres de magnésium voisins (§2.2.3.1.).

Tableau 4-5 : Résultats de l'ajustement des contributions Zn-O, Zn-Mn et Zn-Zn dans les nodules de TN4.

composé	EXAFS	1ère (et 3ème) couche(s)					2ème (et 4ème) couche(s)				
		n° pic	Me-Me	R(Å)	N	$\Delta\sigma(\text{\AA})$	Me-Me	R(Å)	N	$\Delta\sigma(\text{\AA})$ Q*10 ² (1)	
chalcophanite	EXAFS	1	Zn-O	2.0 ₆	2.5	0.00	Zn-O	2.2 ₀	2.5	0.00	3.7
ZnMn ₃ O ₇ .3H ₂ O	EXAFS	2-3	Zn-Mn	3.5 ₀	6.0	0.00	Zn-Zn	4.1 ₆	1.9	0.00	2.31
birnessite-Zn	EXAFS	1	Zn-O	2.0 ₄	3.6	0.00	Zn-O	2.2 ₂	2.2	0.00	2.7
		2	Zn-Mn	3.4 ₆	5.5	0.06					
TN4 PDC	EXAFS	1	Zn-O	2.0 ₂	3.2	0.00	Zn-O	2.1 ₈	2.1	0.00	1.8
		2	Zn-Mn	3.4 ₅	4.0	0.06					

Les distances et les nombres de voisins ont été calculés en utilisant la chalcophanite (couche Mn-Mn à 3.50\AA , $\lambda=1.47\text{\AA}^{-2}$) et la zincite (ZnO, couche Zn-O à 1.98\AA , $\lambda=2.32\text{\AA}^{-2}$ et Zn-Zn à 3.2\AA , $\lambda=1.33\text{\AA}^{-2}$) comme référence.

(1) : Facteur d'accord.

On peut conclure de cette analyse que, dans les nodules, $80\% \pm 10\%$ du zinc est présent sous forme de birnessite-Zn et le reste serait fixé par les argiles, soit à l'intérieur des feuillets octaédriques, soit en bordure. L'ensemble de ces résultats est en accord avec l'analyse des cartes de répartition de Zn, Mn, Si et Al qui montrent que le zinc est pour l'essentiel corrélé au manganèse et pour partie à Si/Al.

4. 7. 3. 2. Spéciation du zinc dans les fractions fines des sols

Les fractions fines des sols du Morvan ne contiennent pas de nodule, mais la concentration en zinc est néanmoins de plusieurs centaines de mg/kg (tableaux 4-2 et 4-3). Il nous a semblé intéressant de comparer la spéciation du zinc dans chacun des compartiments du sol. En effet, bien que les fractions fines soient exemptes de micronodules, nous savons d'après l'étude au seuil du manganèse qu'elles renferment de la birnessite à l'état libre, c'est à dire non indurée. Celle-ci est alors susceptible de fixer le zinc.

Un spectre EXAFS de la fraction inférieure à $40\mu\text{m}$ de TN4 a été enregistré. Il se différencie de celui des nodules de TN4 par la présence de structures vers 5.8 et 8.1\AA^{-1} (voir les flèches : figure 4-21). On remarque sur la FDR de cette fraction fine que le pic n°2 caractéristique des liaisons Zn-Mn a disparu. Par contre, un épaulement est présent à droite du pic anionique (pic n°2') ainsi qu'un pic de faible amplitude vers $R+\Delta R=4\text{\AA}$ (pic n°3' : figure 4-21). Le spectre EXAFS et la FDR des fractions inférieures à $40\mu\text{m}$ et $2\mu\text{m}$ sont semblables (figure 4-22b). On en déduit que la spéciation du zinc est

différente dans les nodules et dans les fractions fines des sols. Pour ces dernières, on pourrait penser que la faible amplitude des pics de la FDR pour $R+\Delta R \geq 2.2\text{\AA}$ s'explique par la présence d'atomes légers tels que (N,C,O) et donc par la complexation du zinc par les substances humiques. Pour tester cette hypothèse, un spectre de la fraction argileuse traitée par de l'eau oxygénée a été enregistré. Son spectre EXAFS et sa FDR sont proches de ceux du même échantillon non traité (figure 4-22c et d). On peut donc en conclure que le zinc n'est pas associé à la matière organique, reste donc à envisager l'existence d'argiles zincifères.

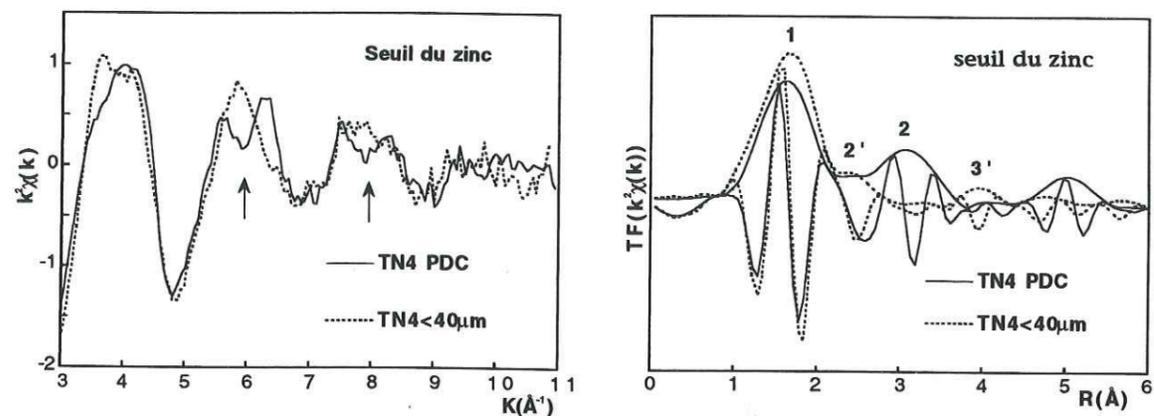


Figure 4-21 : Spectres EXAFS et FDR au seuil du zinc des plombs de chasse et des fractions inférieures à $40\mu\text{m}$ de TN4.

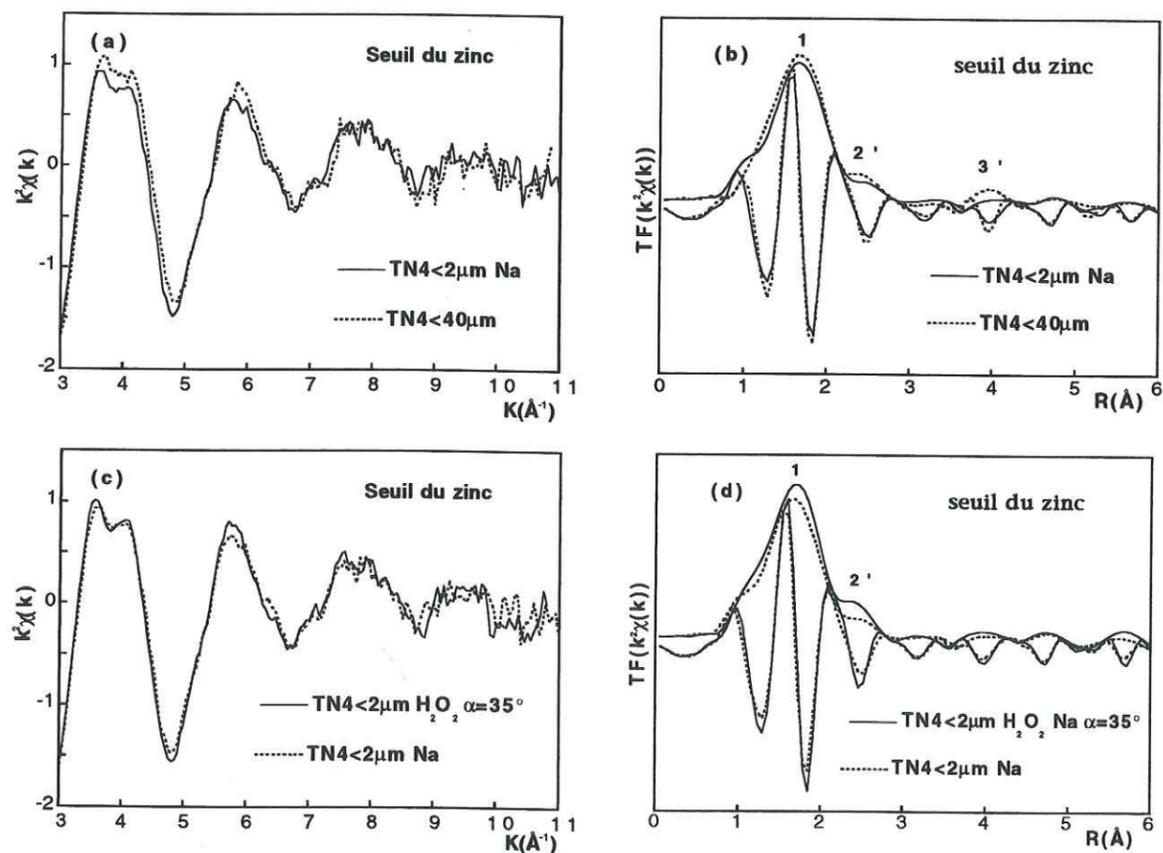


Figure 4-22 : Spectres EXAFS et FDR au seuil du zinc de la fraction inférieure à $40\mu\text{m}$ et de la fraction argileuse traitée et non traitée par H_2O_2 du sol TN4.

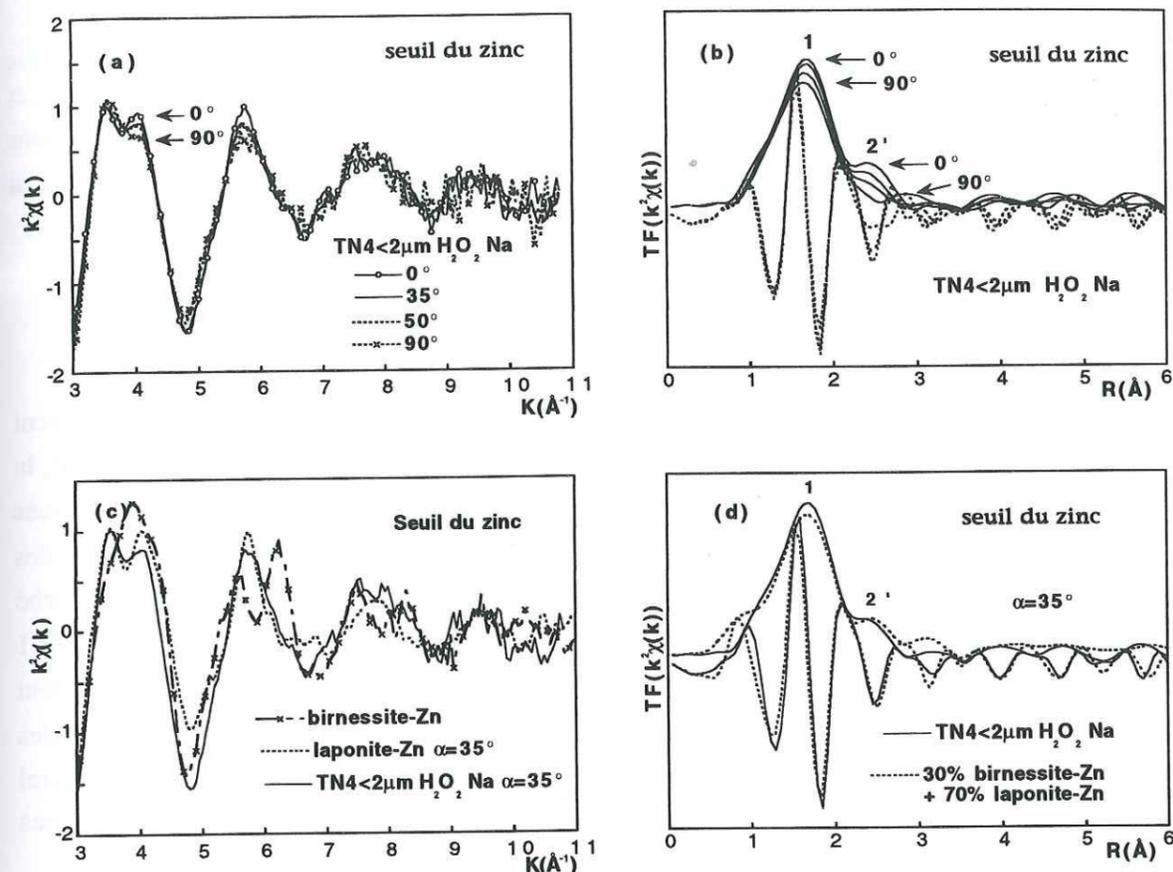


Figure 4-23 : Spectres EXAFS et FDR en polarisation de la fraction argileuse de TN4 traitée H_2O_2 et échangée Na (a,b,c,d). Spectre EXAFS et FDR d'une laponite contenant du zinc (c). FDR d'une combinaison linéaire de 30% de birnessite-Zn et de 70% de laponite-Zn (d).

Des dépôts orientés d'argiles ont donc été réalisés puis analysés en EXAFS polarisé. La figure 4-23 montre que les spectres EXAFS et les FDR de ces films sont pléochroïques. Le zinc est donc localisé dans un ou plusieurs minéraux possédant une structure lamellaire. Il ne peut s'agir a priori que des minéraux argileux. Le meilleur ajustement a été obtenu par une combinaison linéaire de $30\% \pm 10\%$ de birnessite-Zn et de $70\% \pm 10\%$ de zinc adsorbé sur la laponite. On remarquera la bonne superposition de la phase des FDR de la fraction argileuse de TN4 et de la combinaison linéaire pour l'orientation $\alpha=35^\circ$ (figure 4-23d). La fixation du zinc par des smectites ferriques est à exclure car les paires Zn-Fe donnent des contributions intenses bien reconnaissables en EXAFS. Par contre, il est probable que des paires Zn-Al donneraient le même signal que les paires Zn-Mg de la laponite en raison de la proximité de ces deux cations dans la classification. Seulement l'association $\text{Al}^{3+}\text{-Zn}^{2+}$ au sein d'un réseau argileux est moins favorable que l'association $\text{Mg}^{2+}\text{-Zn}^{2+}$ car elle aboutirait à des argiles mixtes di- trioctaédriques peu fréquentes. Enfin, l'hypothèse d'argiles magnésio-zincifères est en accord avec les expériences de synthèse qui ont montré que le zinc formait facilement des solutions solides avec les argiles trioctaédriques magnésiennes (Decarreau, 1981 ; 1985 ; 1990 ; Decarreau et Péruchot, 1980). La présence de zinc dans les argiles abaisse leur enthalpie libre de formation favorisant ainsi leur formation.

4. 7. 3. 3. Conclusion

L'analyse de la spéciation du zinc par spectroscopie EXAFS a permis de montrer que cet élément était à ~80% associé à la birnessite et à ~20% aux argiles dans les nodules. Ces proportions sont inversées dans les fractions fines exemptes de nodule. On peut donc penser que le zinc est peu mobile et ne présentera pas de risque important pour les êtres vivants.

4. 7. 4. Spéciation du plomb dans les nodules

La concentration du plomb dans les nodules et dans les fractions fines des sols est extrêmement variable. Elle est comprise entre 5.1 et 3200 mg/kg (tableaux 4-2 et 4-3). Contrairement au zinc, la concentration en plomb dans les nodules n'est pas toujours supérieure à celle des fractions fines (tableaux 4-2 et 4-3). Le spectre EXAFS des nodules TN4 a été enregistré puis comparé à des spectres de références minérales et organiques. Seule la birnessite contenant 1% de plomb adsorbé donne des résultats satisfaisants (figure 4-24). La FDR de cette birnessite-Pb possède des pics notés 1 et 2 qui correspondent respectivement à des interactions Pb-O et Pb-Mn (§2.4.2.2.). Deux pics dont les phases correspondent à celles de la birnessite sont également observés sur la FDR des nodules TN4. Cependant, leur position est légèrement différente. Enfin seule la FDR de l'échantillon naturel possède un pic intense à $R+\Delta R=4.8\text{\AA}$. Nous verrons par la suite que l'analyse quantitative de ces résultats permettra d'expliquer ces différences.

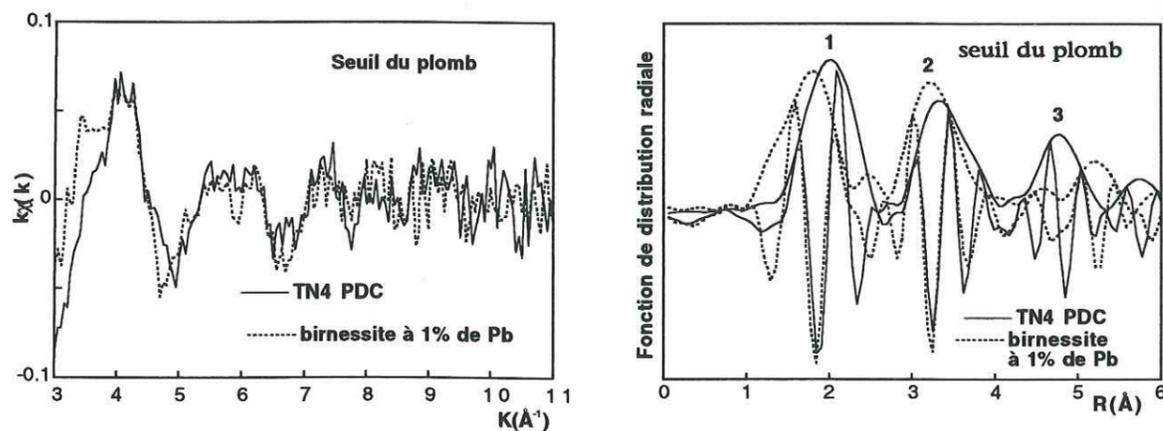


Figure 4-24 : Spectre EXAFS et FDR au seuil du plomb d'un échantillon de nodules TN4 et de la birnessite contenant 1% massique de plomb.

Le mécanisme structural de l'adsorption du plomb sur la birnessite synthétique a été étudié par Boisset (1995) (§2.4.2.2). La distance Pb-O déterminée dans la birnessite est comparable à celle de αPbO soit $\sim 2.3\text{\AA}$. Cette distance est caractéristique de l'ion Pb^{2+} . La géométrie du polyèdre de coordination est probablement une pyramide à base carrée ou rectangulaire.

Le plomb se fixerait sur trois sites de surface : (figure 4-25)

- au dessus et/ou au dessous des lacunes des feuillets, formant ainsi des liaisons Pb-Mn par sommets triples à $\sim 3.8\text{\AA}$ (TC)

- sur les bords des feuillets soit par partage d'arêtes E ($d_{\text{Pb-Mn}} \sim 3.2\text{\AA}$), soit par partage de sommets doubles DC ($d_{\text{Pb-Mn}} \sim 3.4\text{\AA}$) (Boisset, 1995).

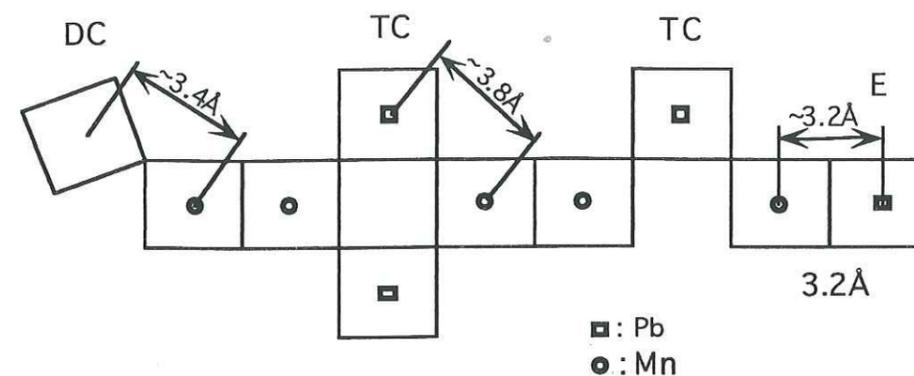


Figure 4-25 : Représentation structurale du plomb adsorbé sur la birnessite hexagonale. Liaisons par arêtes (E), par sommets doubles (DC) ou triples (TC).

Tableau 4-6: Résultats de l'ajustement des contributions Pb-O des nodules TN4 (PDC) et de références cristallines.

composé		(ref.)	1ère couche			2ème couche			
			R(Å)	N	$\Delta\sigma(\text{\AA})$	R(Å)	N	$\Delta\sigma(\text{\AA})$	$Q \cdot 10^2$ (5)
birnessite à 1% de plomb	EXAFS	(1)	2.3 ₁	1.3	0.01				2.1
	EXAFS	(1)	2.3 ₁	1.3	0.01				1.4
αPbO	EXAFS	(2)	2.3 ₀	4.0	0.00				2.0
	DRX	(3)	2.3 ₁	4.0					
	DRX	(4)	2.3 ₁	4.0					
TN4 PDC	EXAFS	(1)	2.3 ₇	1.7	0.01				4.2
	EXAFS	(1)	2.3 ₃	0.6	0.00	2.4 ₇	0.7	0.00	1.4

(1) : Les distances et les nombres de voisins ont été calculés en utilisant les phases et amplitudes expérimentales extraites de la massicotite (αPbO) ($\lambda=2.25\text{\AA}^{-2}$) ; (2) : Mc Kale et al., 1988 ; (3) : Boher, 1985 ; (4) : Leciejewicz, 1961 ; (5) : Facteur d'accord.

Expérimentalement, on trouve que le plomb est entouré de deux couches de manganèse à 3.7_6\AA ($N=3.8$) et 3.3_5\AA ($N=0.4$) dans la birnessite synthétique (tableau 4-7). Le nombre d'atomes de Mn détectés est plus important à 3.7_6\AA qu'à 3.3_5\AA . Boisset (1995) en a déduit que les atomes de plomb étaient fixés préférentiellement au dessus et/ou au dessous des lacunes. Les sites de bordure seraient peu nombreux en raison de la grande taille des feuillets dont le diamètre moyen est de l'ordre du micron (Boisset, 1995).

Ces données obtenues sur la birnessite synthétique vont être comparées à celles obtenues sur les nodules de TN4. La distance Pb-O du pic anionique de la FDR des nodules est de 2.3_7\AA (tableau 4-

6). Cette distance est proche de celle déterminée pour la birnessite-Pb et pour αPbO (2.3_1\AA). Le plomb est donc présent sous forme d'ion Pb^{2+} , et forme probablement une pyramide à base carré ou rectangulaire. Une analyse à deux couches d'oxygène à 2.3_3\AA et 2.4_7\AA a permis d'améliorer le facteur d'accord (tableau 4-6). Cette distribution des distances peut s'expliquer par la présence de Pb^{2+} au sommet d'une pyramide à base rectangulaire et donc d'une distorsion du polyèdre de coordination.

Tableau 4-7: Résultats de l'ajustement des contributions Pb-Mn des nodules TN4 (PDC) et des références cristallines.

phase	1ère couche				2ème couche			
	(ref.)	R(\AA)	N	$\Delta\sigma(\text{\AA})$	R(\AA)	N	$\Delta\sigma(\text{\AA})$	$Q \cdot 10^2$ (3)
birnessite à 1% de plomb	EXAFS (1)	3.3 ₅	0.4	0.00	3.7 ₆	3.8	0.00	0.4
birnessite à 5% de plomb	EXAFS (1)	3.3 ₀	0.7	0.04	3.8 ₁	5.8	0.00	1.1
TN4 PDC	EXAFS (1)				3.7 ₅	1.1	0.00	0.5

(1) : Les distances et les nombres de voisins ont été calculés en utilisant les phases théoriques de Mac Kale⁽²⁾ et les amplitudes expérimentales extraites de λMnO_2 à 2.85\AA ($\lambda=1.92\text{\AA}^{-2}$), la ramsdellite servant de référence à 3.43\AA ($\lambda=2.50\text{\AA}^{-2}$); (2) : Mac Kale et al., 1988 ; (3) : Facteur d'accord.

Une seule contribution Pb-Mn à 3.7_5\AA est détectée dans les nodules de TN4 (tableau 4-7). On peut donc en conclure que le plomb est exclusivement localisé au dessus et/ou au dessous des lacunes des feuillets de birnessite. Le décalage du pic n°2 vers les grandes distances s'explique alors simplement par l'absence de liaisons courtes à $3.2\text{-}3.4\text{\AA}$ qui sont typiques des sites de bordures.

Le second pic cationique noté 3 sur la figure 4-24 est présent à $R+\Delta R=4.8\text{\AA}$ sur la FDR des nodules. En raison de sa grande amplitude, on peut penser qu'il s'agit de contributions Pb-Pb à travers les lacunes. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons estimé cette distance à partir de la différence des rayons ioniques du plomb et du zinc. Le rayon ionique de Pb^{2+} est de 1.20\AA et celui de Zn^{2+} est de 0.74\AA (Shannon, 1976). Or, dans la chalcophanite, les distances Zn-Zn translacunaires sont de 4.17\AA (Post et Appleman, 1988). Les distances Pb-Pb de part et d'autre des lacunes devraient donc être proches de :

$$R=4.17+(1.2-0.74)*2=5.09\text{\AA}.$$

Cette distance correspond sur la FDR à une position $R+\Delta R \approx 4.8\text{\AA}$ compte tenu de la prise en compte du terme de déphasage. L'augmentation des distances Pb-O dans les nodules de TN4 par rapport à celles de la birnessite-Pb pourrait alors s'expliquer par la répulsion électrostatique des atomes de plomb situés de part et d'autre des lacunes. Cette étude permet de conclure que le plomb est fixé par la birnessite dans les nodules. Ce résultat permet d'expliquer la forte corrélation Pb-Mn observée sur les cartes de répartition des éléments chimiques.

4. 8. CONCLUSION

La spéciation du manganèse, du zinc et du plomb contenus dans des sols du Morvan, et qui proviennent d'un enrichissement géochimique, a été étudiée par spectroscopie EXAFS. La forme chimique de ces éléments a été étudiée à la fois dans des nodules indurés, appelés plombs de chasse, et dans la matrice argileuse. Il a été montré que le manganèse était présent sous forme de birnessite hexagonale dans les fractions fines des sols et dans les nodules. Dans les plombs de chasse, $80\% \pm 10\%$ du zinc est fixé au dessus ou au dessous des lacunes localisées dans les feuillets de la birnessite et $\sim 20\%$ du zinc est fixé par les argiles. Ces résultats sont en accord avec les corrélations Zn-Mn et dans une moindre mesure Zn-(Al/Si), observées sur les cartes de répartition des éléments chimiques établies par microscopie électronique à balayage. Dans les nodules, le plomb est entièrement adsorbé sur la birnessite. Ceci permet d'expliquer la très grande corrélation Pb/Mn au MEB. Par contre, à l'inverse du zinc, on pense qu'il serait présent au dessus et au dessous des lacunes. Dans les fractions fines des sols, $70\% \pm 10\%$ du zinc est fixé par les argiles et $30\% \pm 10\%$ est adsorbé sur la birnessite. Le zinc est fixé soit à l'intérieur, soit en bordure du réseau des argiles et non pas en position interfoliaire.

La birnessite hexagonale est présente dans l'ensemble des sites et des horizons étudiés où elle constitue une phase stable et peu soluble qui piège préférentiellement le zinc et le plomb. Il est probable qu'il en est de même pour un certain nombre d'autres éléments traces présents dans ces sols (Ni, Cu...). On peut penser que les éléments traces métalliques sont assez peu mobiles, soit parce qu'ils sont contenus dans les nodules indurés et donc peu solubles, soit parce qu'ils sont fixés de façon efficace par les minéraux de la matrice argileuse. Des études de biodisponibilité sont en cours au centre INRA de Bordeaux. Mais au vu de ces résultats cristallographiques, on peut penser que le plomb et le zinc ne seront pas plus disponibles que dans la parcelle de Couhins en raison de leur interaction forte avec les constituants du sol.

FIXATION DES MÉTAUX DANS DES SOLS DU NORD ET DE BELGIQUE

5. 1. INTRODUCTION

L'activité industrielle, qui a connu un développement très rapide à partir de la seconde moitié du 19^{ème} siècle, a engendré la dissémination d'une quantité importante de métaux lourds dans l'air, dans l'eau et dans les sols. La quantité de plomb et de zinc émis dans l'air par l'activité industrielle à l'échelle mondiale est environ 17 fois et 3 fois supérieure aux émissions naturelles (Nriagu et Pacyna, 1988). L'industrie métallurgique, et en particulier celle des métaux non ferreux, est l'un des principaux responsables de la contamination des milieux naturels par les métaux lourds (Lent et al, 1992). Dans les fonderies de zinc et de plomb, les minéraux sulfurés sont d'abord oxydés par calcination à l'air puis réduits pour former des métaux purs. Les procédés industriels de purification des métaux ont conduit par le passé au rejet important dans l'air d'éléments métalliques et de SO₂ (Alloway et Ayres, 1997) qui se sont déposés sur les sols (Vangronsveld et al, 1995) et les sédiments (Lent et al, 1992), principalement à proximité des usines. Les concentrations en métaux aux environs des fonderies s'élèvent à plusieurs milliers de mg/kg en raison des effets cumulatifs au cours du temps. En réponse à la prise de conscience récente du danger que représentent ces éléments chimiques pour les êtres vivants, des études ont été entreprises pour cartographier les zones de pollution et établir un historique des activités industrielles passées (Vangronsveld et al, 1995 ; Lent et al, 1992). Le risque chimique est classiquement évalué par des études d'écotoxicité, et en particulier de phytotoxicité des plantes cultivées (Vangronsveld et al, 1995 ; Van Assche et Clysters, 1990). On essaie alors de diminuer la mobilité des éléments toxiques des amendements minéraux qui possèdent la propriété de les retenir dans le sol, à défaut de les éliminer (Vangronsveld et al, 1995 ; Mench et al, 1994). Ces expériences de phytotoxicité sont sensibles à la fraction mobile des métaux lourds. Celle-ci peut être assez justement estimée par la fraction échangeable et représente donc de l'ordre de quelques pourcents de la concentration totale en métaux. Ces études apportent donc des renseignements sur le risque à court terme et n'apporte pas d'information sur la forme chimique des éléments traces dans les sols.

Nous avons entrepris une étude par spectroscopie EXAFS et par diffraction des rayons X de sols prélevés à proximité de deux usines métallurgiques de traitement des sulfures de plomb et de zinc. Le premier site est situé dans la région Nord-Pas-de-Calais à Evin-Malmaison. Le second est localisé dans le Nord Est de la Belgique à Maatheide. Cette seconde étude a été réalisée en collaboration avec Jaco Vangronsveld du Limburgs Universitair Centrum de l'université de Diepenbeek.

En parallèle des retombées atmosphériques, l'une des origines des métaux lourds dans les sols est l'épandage de boues de dragage. Les sédiments des rivières et canaux situés à proximité des zones industrielles contiennent parfois de fortes concentrations en éléments traces. Ceux-ci peuvent provenir des effluents industriels (Nriagu et Pacyna, 1988) ou d'activités liées aux transports de minerais et à leur stockage. Les boues sont régulièrement extraites afin d'éviter l'envasement des cours d'eau puis déposées, le plus souvent sur des terres agricoles. Nous avons également entrepris l'étude d'un de ces sols situé à Séclin dans le Nord-Pas-de-Calais.

5. 2. PRESENTATION DES SITES ET DES AUTRES ETUDES RÉALISEES

5. 2. 1. Le site d'Évin-Malmaison

30% des sites contaminés répertoriés par le recensement du Ministère de l'Environnement sont situés dans la région Nord-Pas-de-Calais (DRIRE Nord-Pas de Calais, 1991). Parmi les 200 sites identifiés, 5 sont situés à proximité d'industries de métaux non-ferreux. Dans cette région, les retombées atmosphériques de plomb et de zinc ont été estimées à 55t et 44t sur une superficie de 12413 km². Plus de 90% de ces retombées sont localisées dans la région d'Évin-Malmaison située près d'Arras et de Noyelle Gaudot.

A Évin, la société Métal-Europe exploite une usine métallurgique de traitement des minerais de plomb-zinc. Il y a plusieurs dizaines d'années, les sulfures étaient traités par voie pyrométallurgique. Ce procédé fort polluant a été à l'origine de rejets atmosphériques importants. Depuis plusieurs années ces minerais sont traités par voie hydrométallurgique. Les rejets d'aérosols ont diminués et sont estimés par les responsables de l'usine à 6 mg/m³. Les particules atmosphériques renfermeraient des sulfates et des oxydes.

De nombreuses études ont été entreprises sur ce site. Par exemple, des essais de réduction de la mobilité des métaux ont été réalisés par des apports de scories, d'oxyde de manganèse hydraté (HMO), de grenaille d'acier (GA) et d'un alumino-silicate appelé béringite (Mench et al, 1994). La forme chimique du plomb a été étudiée il y a quelques années par spectroscopie EXAFS. Cette étude a montré, sans ambiguïté, que le plomb était divalent et qu'il était fixé par la fraction minérale du sol. Par contre, le statut cristalochimique du plomb n'est pas connu avec exactitude. Le spectre EXAFS de la fraction fine (0.2-2µm) de l'horizon supérieur (0-25cm) est assez proche du silicate de plomb PbSiO₃ (Boisset, 1995). Cependant, cet accord n'est pas parfait et pourrait s'expliquer par la multiplicité des formes chimiques du plomb du fait de la grande variabilité de la nature des rejets au cours du temps. Pour compléter ce travail, nous nous sommes intéressés à la spéciation du zinc et du manganèse présents dans ce sol.

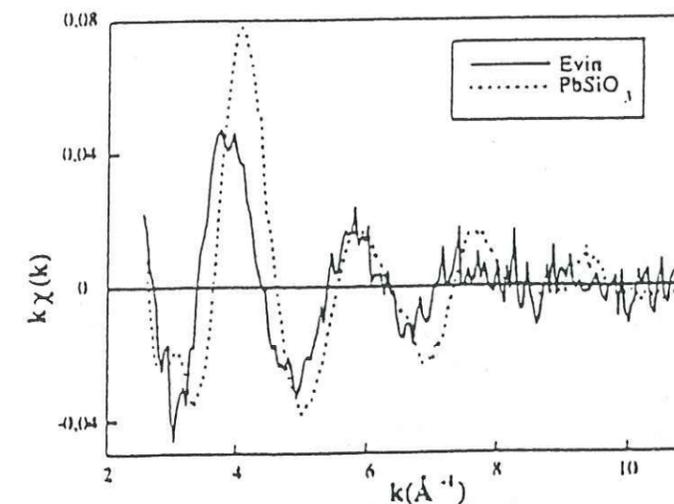


Figure 5-1 : Spectre EXAFS au seuil du plomb des fractions fines d'un sol d'Évin et de PbSiO₃ (d'après Boisset, 1995).

5. 2. 2. Le site de Maatheide

Une fonderie de zinc utilisant le procédé pyrométallurgique a été en activité dans le Nord Est de la Belgique à Maatheide entre 1914 et 1974. 20 ans après l'arrêt de l'usine, les concentrations en Zn, Pb, Cu et Cd dans le sol sont toujours très élevées, surtout dans l'environnement immédiat de l'usine (figure 5-2 : Vangronsveld et al, 1995). Le zinc peut représenter plus de 1% en masse dans l'horizon supérieur. Cette pollution sévère a entraîné la disparition totale de la végétation sur 135ha autour de l'usine. Les symptômes de phytotoxicité ont pu être éliminés grâce à un apport de 5% de béringite permettant ainsi le développement d'un couvert végétal ce qui limite l'érosion (Vangronsveld et al, 1995).

L'étude entreprise dans le cadre de ce travail avait pour but de déterminer la forme chimique du zinc et du manganèse dans les sols bruts et amendés par la béringite, et ainsi tenter d'expliquer à l'échelle atomique les mécanismes de réduction de la biodisponibilité du zinc.

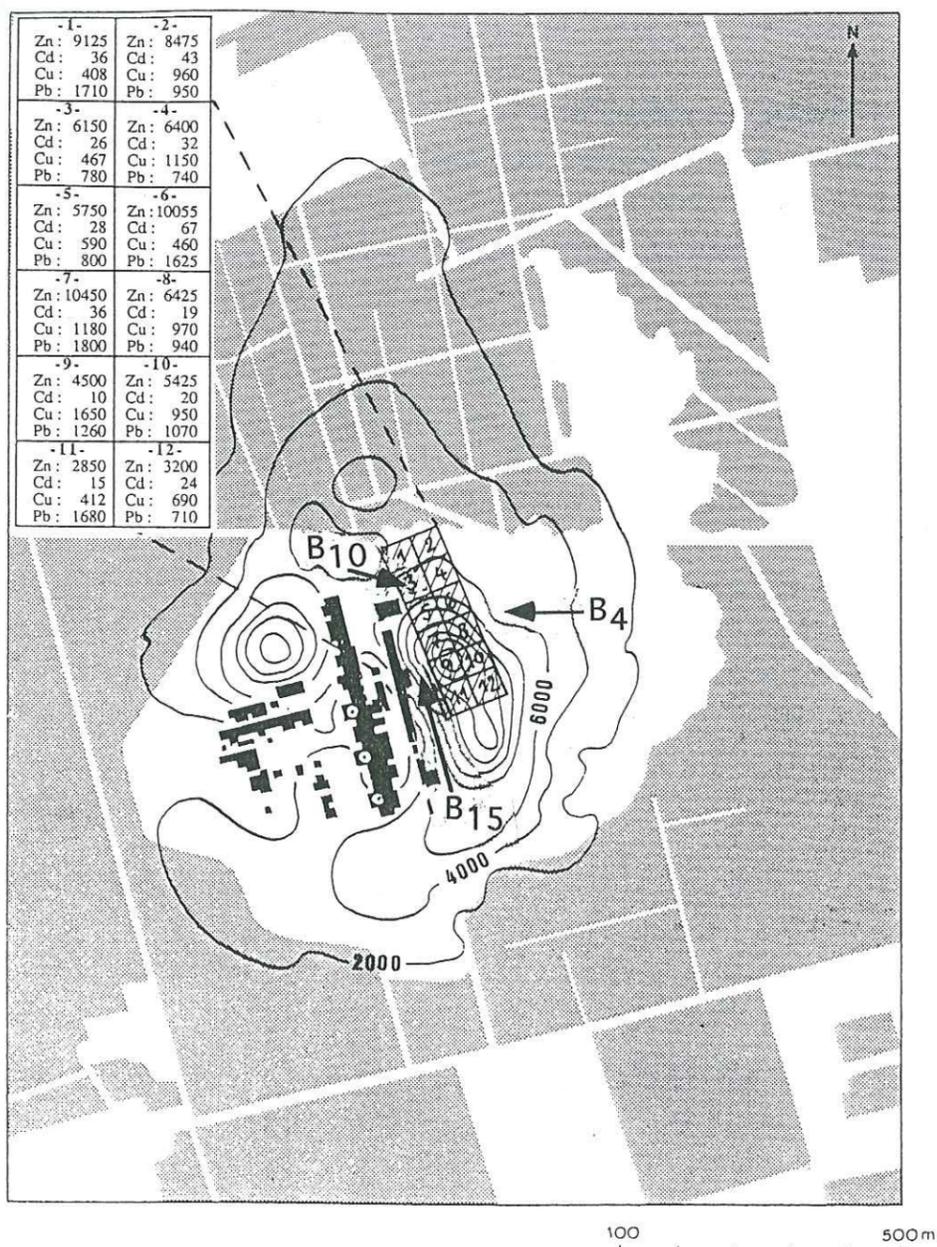


Figure 5-2 : Représentation du site de l'ancienne fonderie de zinc de Maatheid (Belgique). Les lignes d'isoconcentration en zinc présent dans l'horizon supérieur (0-20cm) sont indiquées (en mg/kg de sol sec) (d'après Vangronsveld et al, 1995). Localisation des échantillons disponibles (B₄, B₁₀ et B₁₅).

5. 2. 3. Le site de Séclin

Le canal de Séclin a une longueur de 4 km et relie cette ville à la rivière appelé la Deûle. Il constitue en quelque sorte un bras mort puisqu'il se termine en cul-de-sac à Séclin. Actuellement ce canal n'est plus en activité, l'eau est claire et le fond est visible à 2.50 m. Des plantes et des poissons sont observés dans cet écosystème malgré la présence de métaux lourds (Zn, Cu, Pb, Mn...) dans les sédiments. La pollution pourrait avoir des origines anciennes. Ce canal recevait les eaux usées de 3

filatures et de la ville de Séclin. Il a servi entre 1870 et 1953 au transport de marchandises par péniches (charbon, minerais, matériel pour les filatures...). Cependant, l'origine la plus probable de la pollution serait le nettoyage des péniches qui transportaient autrefois le minerai.

Cette contamination s'est propagée aux alentours car le code rural oblige les riverains à recevoir tous les 10 ans, et de façon alternée, les boues de curage. Suite à l'épandage de ces boues sur une terre cultivée, un agriculteur a observé une baisse de rendement des cultures céréalières (Michel Mench, communication personnelle). Des essais de réduction de la mobilité des métaux ont été réalisés par des apports d'oxyde de manganèse hydraté (HMO), de bauxite, de scories, de grenaille d'acier (GA) et de béringite (Gomez et al, 1997).

Il nous a semblé intéressant de comparer la forme chimique du zinc dans ce sol particulier à celles de sols contaminés par des émissions atmosphériques.

5. 3. ANALYSE CHIMIQUE DES ECHANTILLONS

5. 3. 1. Le site d'Évin-Malmaison

Le sol étudié est un Luvisol Néoluvique. Il a été prélevé en mars 1991 à moins d'un kilomètre de l'usine (Boisset, 1995 ; Mench et al, 1994). Ses caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le tableau 5-1. Ce sol cultivé est riche en matière organique et possède une texture limono-argileuse. Son pH est de 8. Les concentrations en zinc et en plomb dans la fraction inférieure à 2mm sont de 1434 et de 1112 mg/kg (Sappin-Didier, 1995). Ces teneurs sont multipliées par ~3 ou ~4 dans la fraction argileuse et dépassent les normes européennes. Les autres métaux (Mn, Ni, Cr et Cu...) sont présents en plus faible quantité.

5. 3. 2. Le site de Maatheid

Les concentrations en zinc, plomb, cuivre et cadmium varient fortement selon l'endroit du prélèvement (figure 5-2). L'orientation des vents dominants et l'éloignement de l'usine sont les deux principaux facteurs qui contrôlent ces valeurs. Nous disposons d'échantillons provenant de l'horizon de surface 0-20cm prélevés en différents endroits du site (B₄, B₁₀ et B₁₅ figure 5-2). Comme pour Évin, les concentrations en plomb et en zinc sont plus importantes dans les fractions fines du sol. Mais à Maatheid, elles atteignent parfois des valeurs très élevées proches de 6% en Zn et de plus de 0.8% en Pb. Par ailleurs, les concentrations en zinc sont ici toujours nettement supérieures à celles en plomb alors qu'elles sont voisines à Évin. Un des sols les plus pollués de Maatheid (B₁₀) a été amendé par de la béringite à la concentration de 5% massique ce qui a entraîné une augmentation du pH et une baisse de la phytotoxicité.

Tableau 5-1: Caractéristiques physico-chimiques des sols provenant d'Évin-Malmaison, de Séclin et de Maatheide.

	Évin 0-25cm			Maatheide 0-20cm			Séclin 0-20cm		
	E ₁ <50µm	20-2µm	<2µm Na	B ₄ ⁽¹⁾ <2mm	B ₁₅ ⁽⁷⁾ <2mm	B ₁₀ ^(7,8) <2mm <40µm	S ₂ ⁽⁹⁾ <2mm	S ₁ <1mm <40µm	<2µm ⁽¹⁰⁾
g/kg sol sec⁽⁶⁾									
fraction argileuse							255		
limon fin							403		
limon grossier							269		
sable fin							59		
sable grossier							14		
Si ⁽²⁾	311.6	216.2							
Al ⁽²⁾	49.49	92.76							
C orga ⁽⁴⁾	23.01	50.48					104		
M.O. ⁽⁵⁾	39.61	86.79		19.5	39.4		178.8		
Fe ⁽³⁾	32.38	70.07				59.7			
carbonate	112	159.7					129		
CEC. (meq/100g)				3.31	4.86				
pH eau				5.7	6.15	7.43			7.7
mg/kg sol sec⁽⁶⁾									
manganèse ⁽³⁾	532	1246	920			1418	665	451	482
zinc ⁽³⁾	2318	5442	3816	6150	18460	21425	12075	59220	817
plomb ⁽³⁾	1864	4814	5636	1375	13279	4875	1508	8549	232
P ₂ O ₅ ⁽³⁾	190	4260							
nickel ⁽³⁾	38.5	78.6							26
chrome ⁽³⁾	72.3	156.5							150
cuivre ⁽³⁾	59.7	142.7		660	1300	378			
% extrait par traitement H ₂ O ₂ :				- en Zn			0.01		
				- en Mn			0.9		
% extrait par échange Ca :				- en Zn				1.9	
				- en Pb				0.6	
				- en Mn				10.5	

(1) : Mench (Villeneuve d'Ornon) ; (2) : Fluorescence X ; (3) : Total HF ; (4) : méthode Anne ; (5) : matière organique ; (6) : Sauf indications contraires ; (7) : Vangronsveld (Diepenbeeck) ; (8) : Sol contenant 5% massique de béringite ; (9) : Sol proche de S₁ ; (10) : Traité H₂O₂ et échangé Ca.

5. 3. 3. Le site de Séclin

Le sol de Séclin a été rééchantillonné en 1995 pour cette étude. Il se compose d'une forte proportion d'argile et de limon. Ce sol est peu sableux et riche en carbonates. Il contient principalement comme éléments traces du zinc, du plomb et du manganèse à des concentrations inférieures à celles mesurées dans les deux autres sites. Les concentrations en plomb et zinc sont supérieures dans les fractions fines. Les pourcentages de métaux extraits par traitement à l'eau oxygénée et par échange Ca sont faibles et dépassent rarement quelques pourcents (tableau 5-1). Les résultats du traitement à l'eau oxygénée indiquent que ces métaux sont très majoritairement fixés sous forme minérale. Dans un premier temps, nous avons essayé de les identifier par diffraction des rayons X. Cette méthode s'est révélée infructueuse dans les sols de Couhins et du Morvan (chapitres 3 et 4) du fait de la faible concentration des éléments métalliques. Mais dans le cas présent, les teneurs atteignent parfois des valeurs très élevées et on peut penser qu'il existe en certains endroits des formes minéralisées identifiables par DRX.

5.4. ANALYSE MINÉRALOGIQUE EN DIFFRACTION DES RAYONS X

5. 4. 1. Le sol d'Évin

La fraction inférieure à 50µm du sol E₁ contient essentiellement du quartz associé à des feldspaths potassiques, sodiques et calciques, un silicate appelé crossite, de la goéthite, de la calcite, de l'illite, de la kaolinite, de la lépidocrocite et une argile à 14Å (figure 5-3).

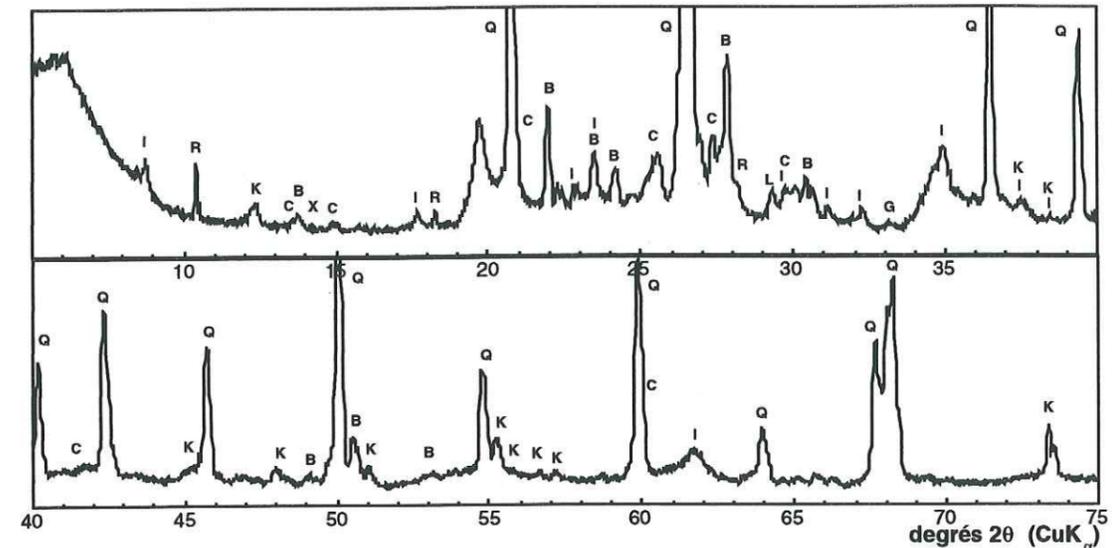


Figure 5-3 : Diffractogramme X de E₁<50µm. I=illite, K=kaolinite, R=crossite, C=microcline, B=albite, Q=quartz, G=goéthite, L=calcite, X=lépidocrocite.

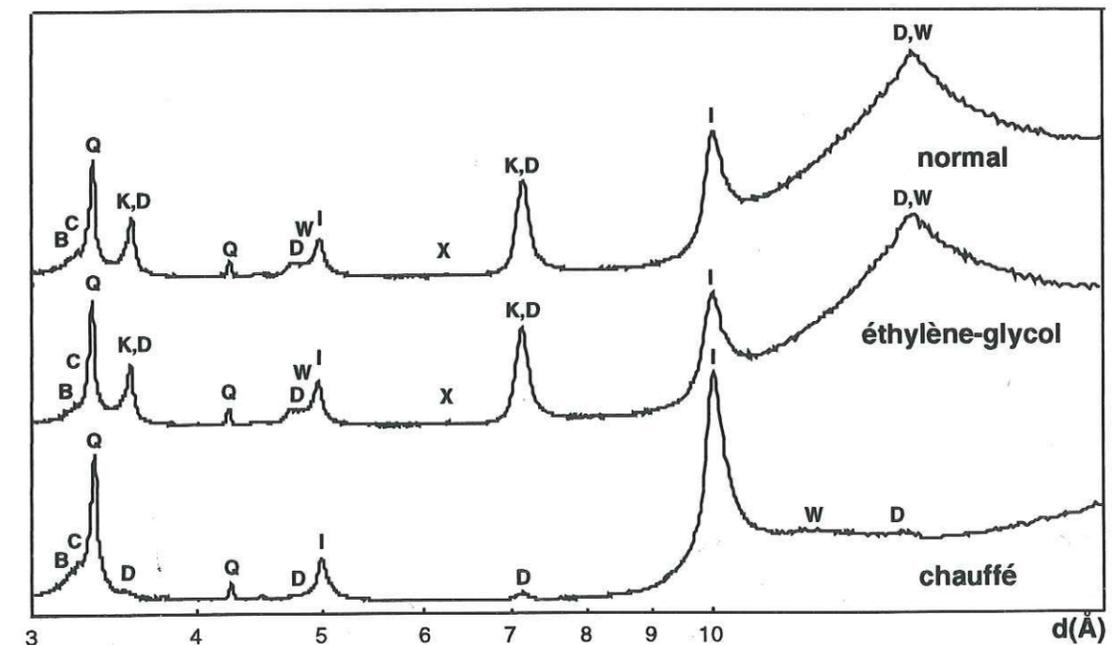


Figure 5-4 : Diffractogrammes X de préparations orientées de E₁<2µm échangé Na. I=illite, K=kaolinite, D=chlorite, W=vermiculite, C=microcline, B=albite, Q=quartz, X=lépidocrocite (radiation Cu Kα).

La nature des minéraux argileux a été déterminée à partir de préparations orientées (figure 5-4). Le dépôt orienté a d'abord été séché à l'air puis mis 12 heures en atmosphère d'éthylène-glycol, puis chauffé à 490°C pendant 4 heures. Deux pics sont observés à 7.15Å et 3.57Å en conditions normales et après traitement par l'éthylène-glycol. Ils disparaissent après chauffage laissant apparaître des raies d_{001} à 14.2Å, d_{002} à 7.1Å, d_{003} à 4.73Å et d_{004} à 3.53Å. Ce comportement est caractéristique de la présence de kaolinite et de chlorite. Les raies à 10Å (d_{001}) et 4.98Å (d_{002}) présentes sur les trois diffractogrammes correspondent à de l'illite. Les raies à 14.3Å (d_{001}) et 4.78Å (d_{003}) sont observées en conditions normales et après traitement par l'éthylène-glycol, par contre elles ont disparu après chauffage renforçant la raie d_{001} de l'illite à 10Å. Ce comportement est caractéristique de la vermiculite.

5. 4. 2. Le sol de Maatheide

Les diffractogrammes X des sols B₄ et B₁₅ non amendés par la béringite et du sol B₁₀ amendé ont été enregistrés (tableau 5-2). De l'hémimorphite ($Zn_4Si_2O_7(OH)_4 \cdot H_2O$) et de la willemite (Zn_2SiO_4), dont les pics sont représentés par les symboles □ et + sur la figure 5-5, ont été détectés dans les échantillons B₁₀ et B₁₅ qui contiennent les plus fortes teneurs en zinc. L'hémimorphite a également été détectée dans la fraction argileuse de B₄. Deux silicates de zinc sont donc présents dans les sols bruts B₄ et B₁₅ et dans le sol B₁₀ amendé par la béringite. Cette dernière ne serait donc pas responsable de leur formation. Elle l'aurait au mieux favorisée. La précipitation de ces silicates de zinc peut éventuellement s'expliquer par la forte concentration en quartz dans ces sols. Les solutions sont probablement saturées en silice libre. Ce résultat n'est pas étonnant car l'hémimorphite a également été identifiée dans le sol d'une friche industrielle située à Mortagne de Nord (Nord-Pas-de-Calais) (Van Oort et Thiry, 1996). Ce résultat est également à rapprocher de celui qui avait été obtenu pour le plomb à Évin où il avait été suggéré par spectroscopie EXAFS que cet élément était sous forme silicatée (Boisset, 1995).

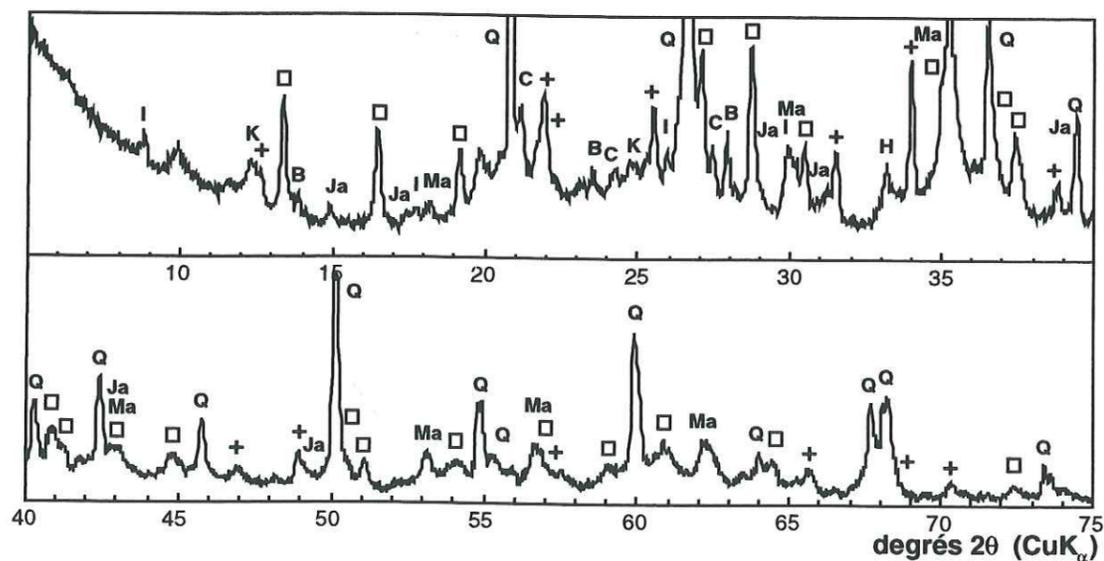


Figure 5-5 : Diffractogramme X de B₁₅<50μm. I=illite, K=kaolinite, B=albite, C=microcline, H=hématite, Q=quartz, Ma=magnétite, +=willemite (Zn_2SiO_4), □=hémimorphite ($Zn_4Si_2O_7(OH)_4 \cdot H_2O$), J=jarosite.

A coté de ces formes minéralisées zincifères, ces échantillons ont une composition minéralogique assez proche. Ils contiennent pour l'essentiel du quartz, de la kaolinite et des oxydes de fer. L'analyse du tableau 5-2 indique que la principale différence est la présence de lépidocrocite et de dolomite dans B₄<1mm et B₁₀<40μm alors que ces minéraux ne sont pas détectés dans B₁₅<50μm. De même, la calcite n'est présente que dans l'échantillon B₁₀<40μm et la jarosite n'est détecté que dans B₄<1mm et B₁₅<50μm.

Les minéraux argileux du sol B₄ ont été identifiés à partir de préparations orientées (figure 5-6). Deux pics sont observés à 7.15Å et 3.58Å en conditions normales et après traitement par l'éthylène-glycol. Il disparaissent après chauffage laissant apparaître les raies d_{001} à 14.2Å, d_{002} à 7.1Å, d_{003} à 4.73Å et d_{004} à 3.53Å. Ce comportement est typique de la kaolinite et de la chlorite. Le minéral qui donne des pics à 10Å (d_{001}) et 4.99Å (d_{002}) quel que soit le traitement est de l'illite. Il est à noter que cet échantillon ne contient pas de vermiculite.

Tableau 5-2 : Constituants minéraux identifiés par DRX dans les sols d'Évin, de Maatheide et de Séclin

phase	formule	Évin, Maatheide				Séclin
		E ₁ <50μm	B ₄ <1mm	B ₁₀ <40μm	B ₁₅ <50μm	S ₁ <40μm
quartz	αSiO_2	+++	+++	+++	+++	+++
cristobalite	SiO_2		++	++		
kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	+	+	+	+	++
illite	$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	+	0	+	+	+
microcline :	$KAlSi_3O_8$					
- intermédiaire		++	+	0	0	+
- ordonnée			0	0	0	0
hémimorphite	$Zn_4Si_2O_7(OH)_4 \cdot H_2O$			++	++	
willemite	Zn_2SiO_4			+	+	
albite :						
- ordonnée	$NaAlSi_3O_8$		+	0	++	++
- désordonnée	$Na(Si_2Al)O_8$				++	0
- calcique ordonnée	$(Na,Ca)Al(Si,Al)_3O_8$	++	0	0	+	++
crossite	$(Na,Ca)_2Al(Fe,Mg,Al)_5(Si,Al)_8O_{22}(OH)_2$	++				
calcite	$CaCO_3$ syn	+		+		++
dolomite	$CaMg(CO_3)_2$		++	+		++
dolomite ferreuse	$Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2$					+
jarosite	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$		+		+	
goethite	$\alpha FeOOH$	+	+	+	++	+
hématite	Fe_2O_3		+	++	+	+
magnétite	Fe_3O_4		+	+	++	
lépidocrocite	$\gamma FeOOH$	+	+	0		

+++ : pics intenses, ++ : pics d'intensité moyenne, + : pics de faible intensité, 0 : présence incertaine.

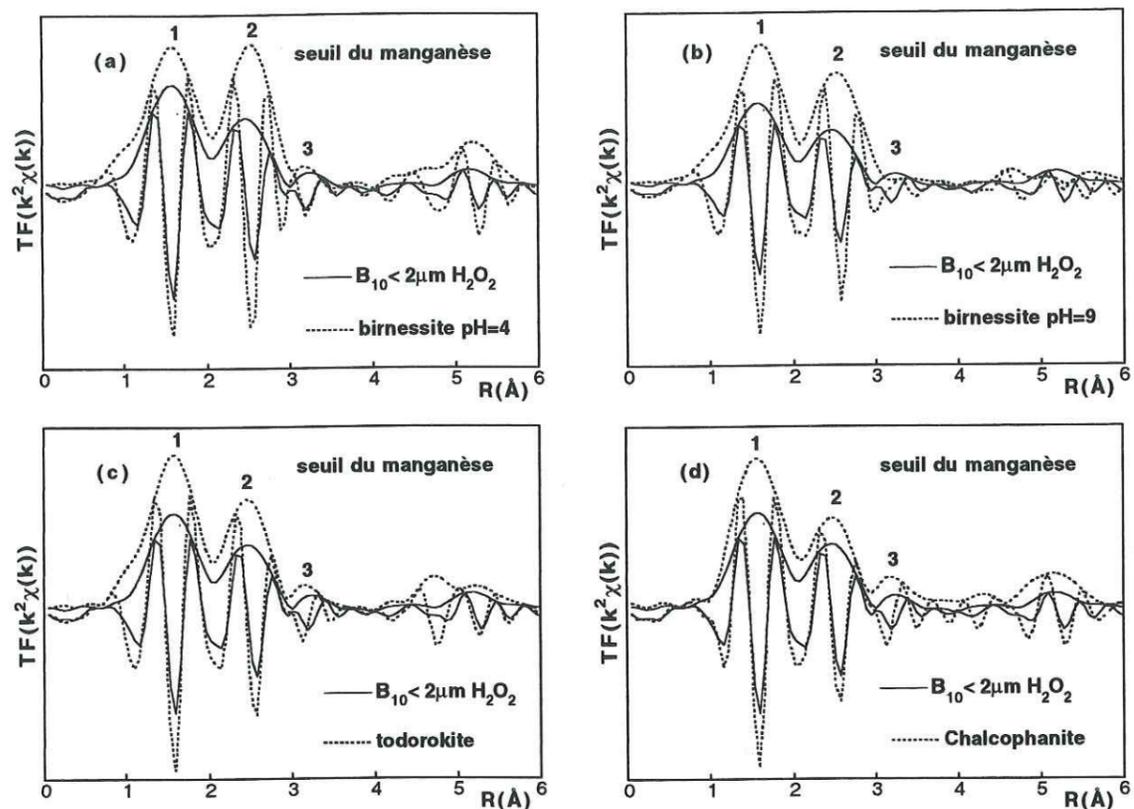


Figure 5-9 : Comparaison au seuil du manganèse des FDR de la fraction argileuse B_{10} de Maatheide traitée H_2O_2 et de la birnessite hexagonale (pH=4)^(a), monoclinique (pH=9)^(b), de la todorokite^(c) et de la chalcophanite^(d).

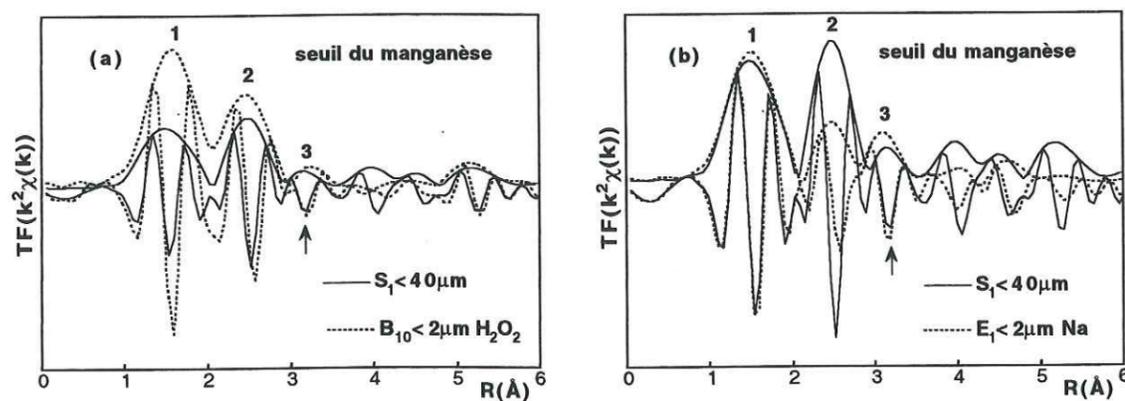


Figure 5-10 : Comparaison au seuil du manganèse des FDR des fractions fines de Maatheide, d'Évin et de Séclin.

Les FDR des trois sols sont comparées sur la figure 5-10. Le pic anionique (pic n°1) et les deux pics cationiques (pic n°2 et 3) sont toujours présents. On remarquera en particulier la bonne superposition des phases des seconds pics cationique (pic n°3). Celles des pic n°2 sont légèrement décalées, en raison de la présence d'autres phases manganésifères et/ou d'un mélange en proportions variables d'ions Mn^{4+} et Mn^{3+} au sein du feuillet de phyllomanganate.

Pour conclure, on peut dire que le manganèse est présent dans ces trois sols sous forme de manganate, mais il n'est pas possible à partir des seules données recueillies à ce jour de préciser leur nature minéralogique.

5. 5. 2. Spéciation du zinc

5. 5. 2. 1. Évin et Séclin

1) Étude comparative

Les spectres EXAFS des fractions argileuse et inférieure à $50\mu m$ d'Évin, ainsi que de la fraction inférieure à $40\mu m$ de Séclin brute et traitée par l'eau oxygénée, ont été enregistrés au seuil du zinc. Les spectres EXAFS et les FDR de la fraction inférieure à $40\mu m$ de Séclin et de la fraction argileuse d'Évin sont très semblables (figure 5-11). La spéciation du zinc est donc la même dans ces deux échantillons bien qu'ils proviennent de sites différents.

Les fractions d'Évin inférieures à $2\mu m$ et $50\mu m$ sont comparées sur la figure 5-12. Leurs deux FDR sont aussi très proches ce qui prouve que la spéciation du zinc est la même dans les deux fraction de sol. Enfin les FDR des échantillons de Séclin traités et non traités sont également pratiquement superposables (figure 5-13b) ce qui prouve que le zinc n'est pas complexé par la matière organique.

Cette étude comparative montre que la spéciation du zinc est pratiquement la même dans tous ces échantillons et qu'elle est de nature minérale.

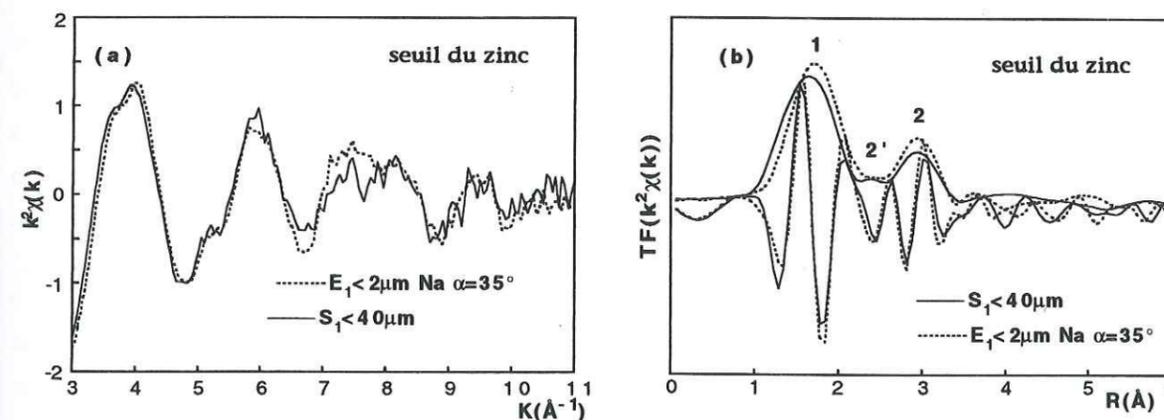


Figure 5-11 : Spectres EXAFS et FDR au seuil du zinc de la fraction inférieure à $40\mu m$ de Séclin et de la fraction argileuse d'Évin.

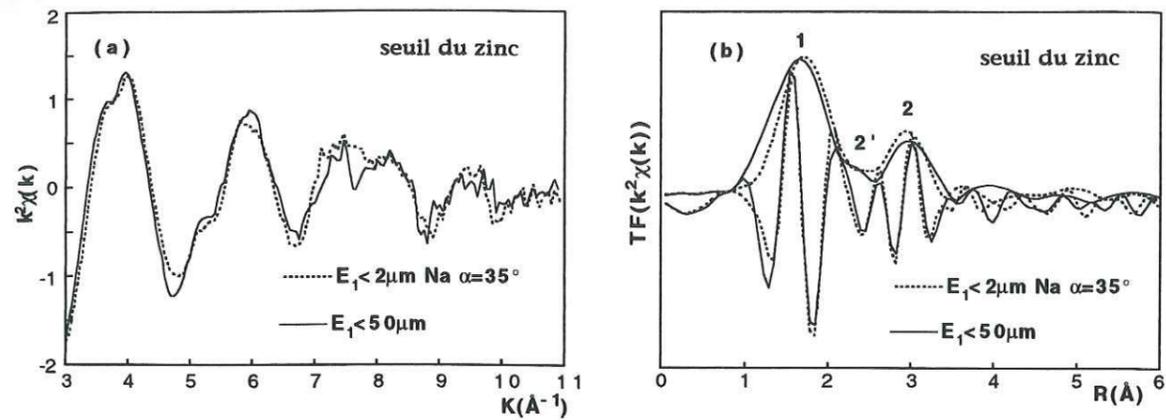


Figure 5-12 : Spectres EXAFS et FDR au seuil du zinc des fractions inférieure à 50 μm et argileuse d'Évin.

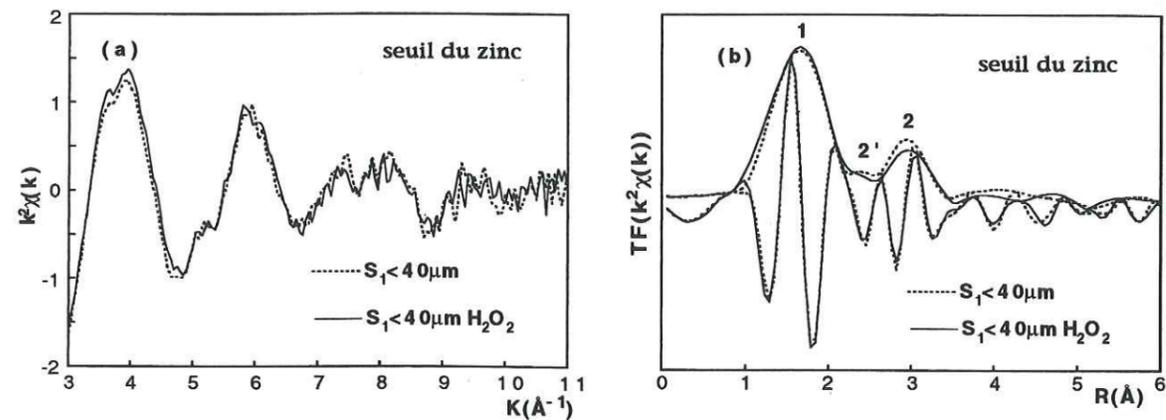


Figure 5-13 : Spectres EXAFS et FDR au seuil du zinc des fractions argileuse et inférieure à 50 μm de Séclin.

2) Identification des minéraux zincifères

Les sols contenant de fortes proportions de carbonates, on pourrait penser que le zinc est sous forme carbonaté. Pour tester cette hypothèse, les FDR ont été comparées à celle de la smithsonite (ZnCO_3) et de l'hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$) (figure 5-14). On constate sur la figure 5-14a que la FDR de l'hydrozincite est proche de celle de S_1 . Néanmoins, la position des pics n°2 n'est pas la même et les phases ne sont pas superposées après $R+\Delta R=2.5\text{\AA}$. Les différences spectrales sont plus marquées avec la smithsonite, la chalcophanite et la birnessite-Zn (figure 5-14b).

Afin d'essayer d'identifier la nature des minéraux présents, les spectres EXAFS des fractions fines d'Évin ont été enregistrés au seuil du zinc sur des préparations orientées. La dépendance angulaire des spectres EXAFS est importante à 3.5\AA^{-1} (figure 5-15). Sur les FDR, l'amplitude du pic cationique situé à $R+\Delta R=3\text{\AA}$ décroît et se déplace légèrement vers les grandes distances quand l'angle de mesure a augmenté (figure 5-15). Le spectre EXAFS et la FDR pour l'orientation $\alpha=90^\circ$ présentent de grandes similitudes avec ceux de la laponite-Zn. On remarque en particulier qu'il existe un assez bon accord en phase et amplitude à $R+\Delta R=3\text{\AA}$ (flèche sur la figure 5-16). Ce pic correspond aux contributions Zn-Si à $3.25\text{-}3.3\text{\AA}$ entre les octaédres de zinc et les tétraédres de silicium dans une

structure argileuse (§4.6.4.1). Cet effet de polarisation ainsi que l'existence de paires atomiques Zn-Si pour l'orientation $\alpha=90^\circ$ prouvent que le zinc est principalement fixé dans une argile dans le sol d'Évin.

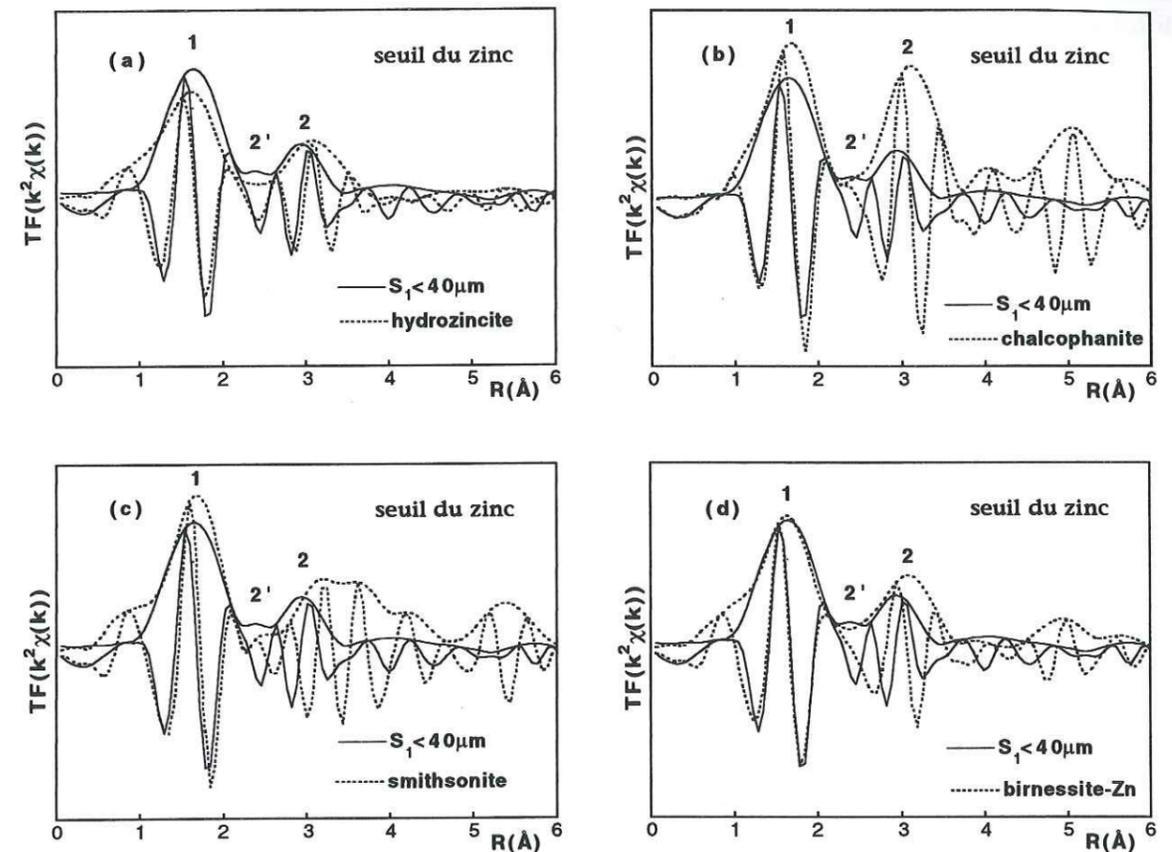


Figure 5-14 : FDR au seuil du zinc de la fraction inférieure à 40 μm de Séclin et de l'hydrozincite^(a), de la chalcophanite^(b), de la smithsonite^(c), et de la birnessite-Zn^(d).

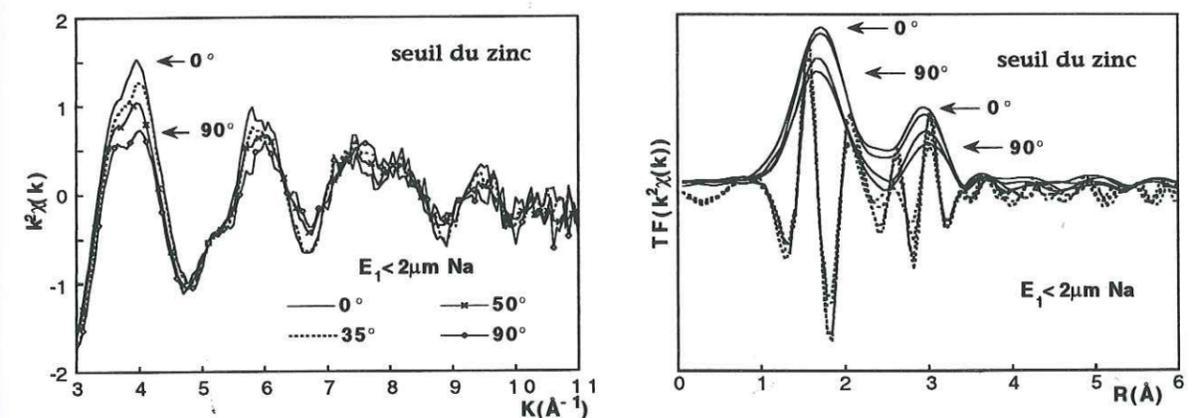


Figure 5-15 : Spectres EXAFS et FDR enregistrés en polarisation au seuil du zinc de la fraction argileuse d'Évin (E_1).

Ce résultat est donc à rapprocher de celui obtenu pour la fraction argileuse du Morvan. Cependant les FDR des sols d'Évin et du Morvan sont très différentes pour l'orientation $\alpha=0^\circ$ (figure 5-17). Pour cette orientation, le vecteur champ électrique \vec{E} est dans le plan des feuillets argileux et sonde donc l'environnement structural du zinc dans la couche octaédrique des argiles. Cette différence spectrale s'expliquerait alors simplement par le fait que la structure locale des atomes de zinc est différente dans chacune des argiles, probablement du fait d'une différence de composition chimique de la couche octaédrique et de la présence de 30% de birnessite-Zn dans la fraction argileuse de TN4.

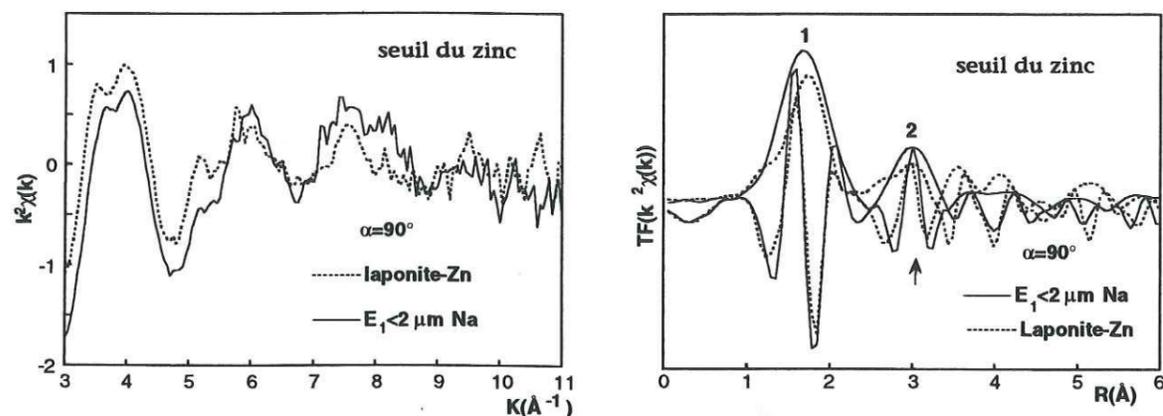


Figure 5-16 : Spectres EXAFS et FDR au seuil du zinc à $\alpha=90^\circ$ de la fraction argileuse d'Évin et de la laponite-Zn

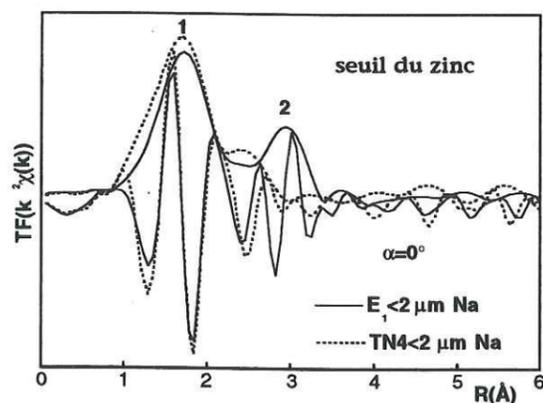


Figure 5-17 : FDR au seuil du zinc à $\alpha=0^\circ$ de la fraction argileuse d'Évin et du Morvan.

5. 5. 2. 2. Maatheide

1) Étude comparative

Les spectres EXAFS de différentes fractions granulométriques de B₄ et de B₁₀ ont été enregistrés au seuil du zinc. Certains de ces échantillons ont été traités par l'eau oxygénée, le mélange acétate d'ammonium (NH₄Ac 1mol/l)/EDTA (0.1mol/l) (Weissenhorn et al, 1995) ou échangés Na. Le traitement à l'EDTA est classiquement utilisé pour désorber et décomplexer les métaux fixés sur les fractions solides (Weissenhorn et al, 1995). Il permet de solubiliser 34% du zinc et 41% du plomb présent dans B₁₀ (Vangronsveld, communication personnelle).

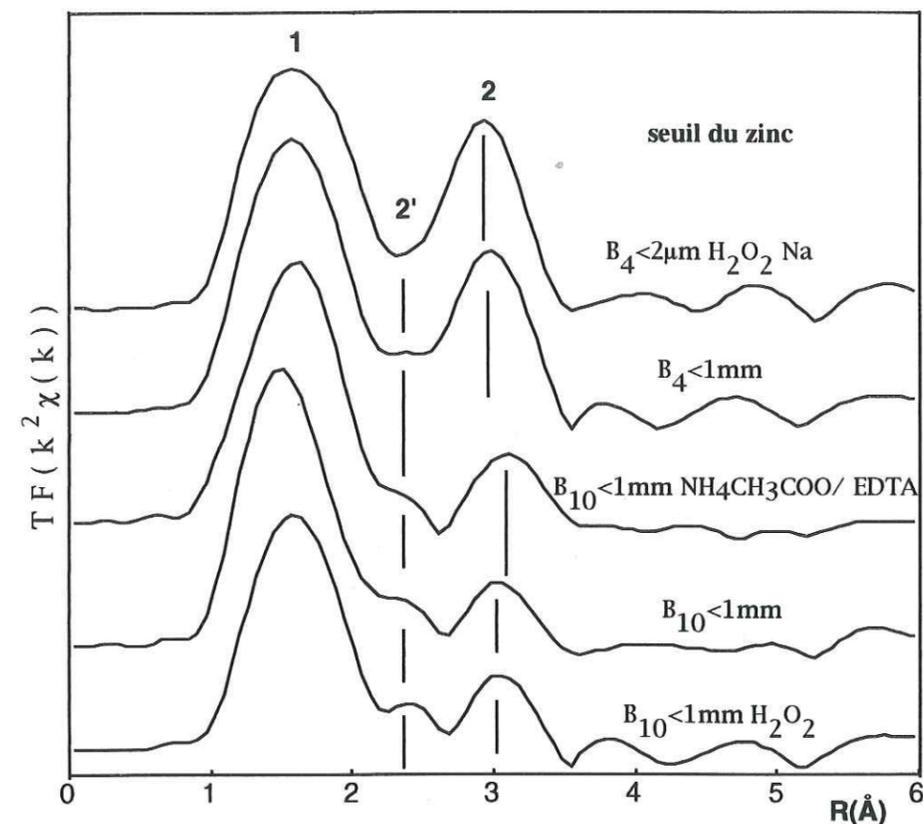


Figure 5-18 : FDR au seuil du zinc des échantillons B₄ et B₁₀ de Maatheide.

Les FDR des échantillons de sols comportent un pic anionique vers $R+\Delta R=1.6\text{Å}$ et deux pics cationiques, l'un de forte intensité à $R+\Delta R=2.9-3.1\text{Å}$ ($n^{\circ}2$) et l'autre de faible intensité à $R+\Delta R=2.4\text{Å}$ ($n^{\circ}2'$) qui n'est détecté que dans B₁₀ (figure 5-18). L'amplitude et la position de ces pics varient parfois d'un échantillon à l'autre. Nous allons essayer d'identifier les phases zincifères et d'expliquer ces variations.

2) Le sol B₄

Les spectres EXAFS et les FDR des fractions brutes et argileuses de B₄ sont comparées sur la figure 5-19. On constate qu'elles sont très proches. Seule la position du pic cationique à $R+\Delta R=3\text{Å}$ varie légèrement. La spéciation du zinc est donc pratiquement la même dans le sol brut et dans la fraction argileuse traitée H₂O₂, le zinc étant présent sous forme minérale. L'hémimorphite a été identifiée par DRX dans la fraction argileuse de B₄. Nous avons donc comparé les FDR de ce silicate à celle de la fraction argileuse (figure 5-20). On constate que les pics cationiques sont en opposition de phase. L'hémimorphite n'est donc pas le seul minéral zincifère présent dans la fraction argileuse de B₄.

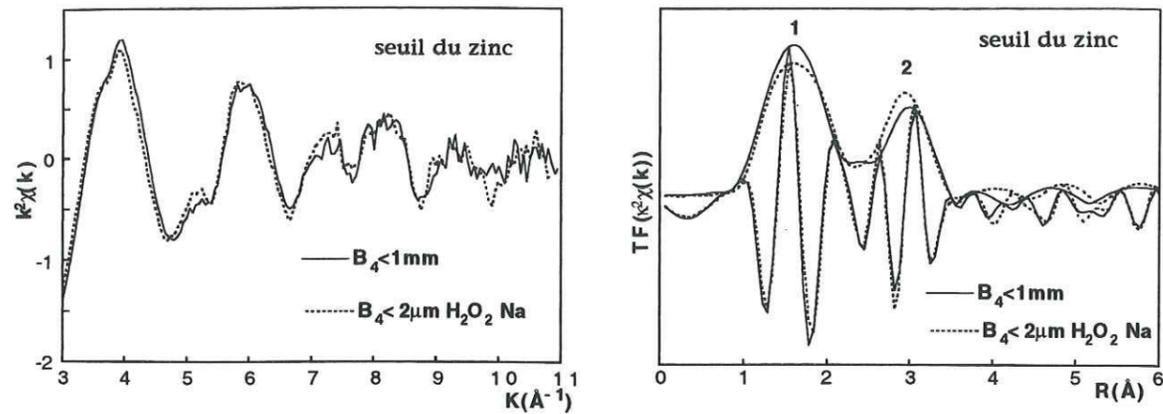


Figure 5-19 : Spectres EXAFS et FDR au seuil du zinc de la fraction brute et de la fraction argileuse de B₄ traitée H₂O₂.

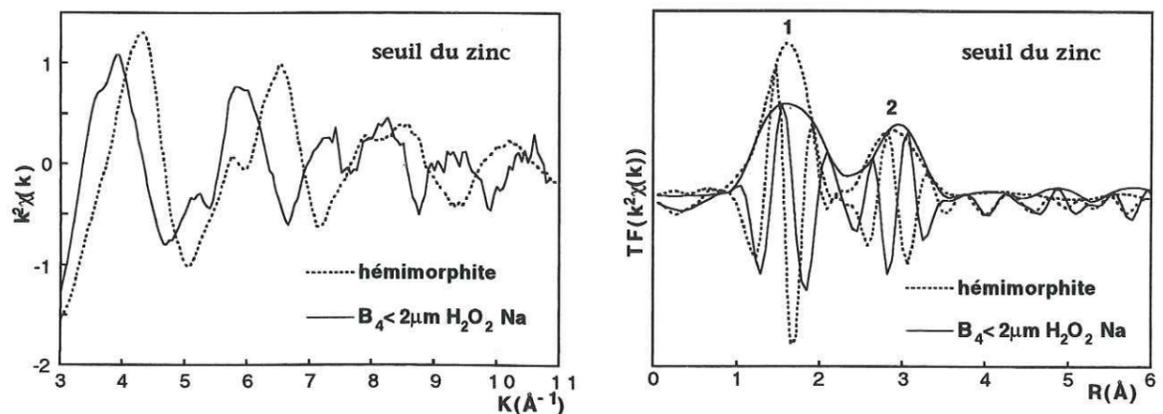


Figure 5-20 : Spectres EXAFS et FDR au seuil du zinc de la fraction argileuse de B₄ traitée H₂O₂ et de l'hémimorphite

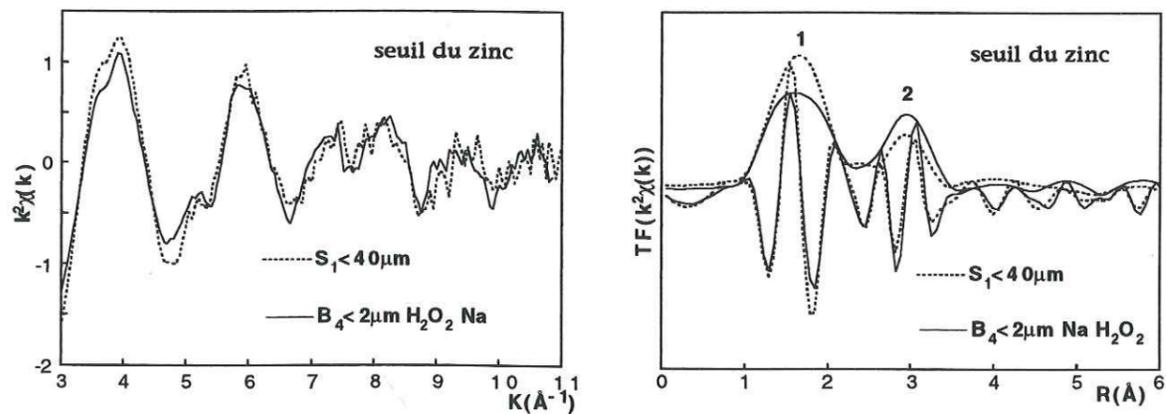


Figure 5-21 : Spectres EXAFS et FDR au seuil du zinc de la fraction inférieure à 40µm de S₁ et de la fraction argileuse de B₄ traitée H₂O₂.

La comparaison des spectres EXAFS et des FDR de la fraction argileuse de B₄, de Séclin et d'Évin s'est avérée positive. On constate sur la figure 5-21 qu'il existe une étonnante similitude entre les résultats obtenus pour chacun de ces sites. La bonne correspondance de ces phases et amplitudes

indique que la majeure partie du zinc est donc fixée par les argiles. L'hémimorphite détectée en DRX ne peut être que minoritaire et expliquerait les différences d'amplitude des pics cationiques n°2. La proportion d'hémimorphite est trop faible pour pouvoir être détectée par des combinaisons linéaires. Elle représente probablement moins de 20% du zinc total.

3) Le sol B₁₀

Les spectres EXAFS et les FDR de B₁₀ brut, traité par H₂O₂ ou par le mélange NH₄Ac/EDTA sont tracés sur la figure 5-22. Ces trois FDR sont pratiquement identiques. Les traitements chimiques ne changent donc pas de façon appréciable la spéciation du zinc. On peut déduire de cette série d'expérience que le zinc n'est pas lié à la matière organique et que sa forme chimique résiste à l'EDTA. Il est donc fortement fixé par une phase minérale, probablement à l'intérieur du réseau cristallin.

Les FDR de B₁₀ ont été comparées à celles de B₄. On remarque que les phases des FDR de B₁₀<1mm traité H₂O₂ et de B₄<1mm sont superposables (figure 5-23). Par contre, l'amplitude du pic n°2 de B₁₀ est inférieure à celle de B₄. Cette différence peut s'expliquer par la présence d'hémimorphite et de willemite qui ont été identifiés dans B₁₀ par DRX. En effet, les figure 5-20 et 5-24 montrent que le pic n°2 de ces silicates a une phase opposée par rapport à celle de B₁₀ et des argiles. Par conséquent, la présence de ces silicates aura pour effet d'abaisser l'amplitude résultante. La FDR de B₁₀ a donc été ajustée par une combinaison linéaire de ces différents composés. La meilleure solution correspond à un mélange de 18% ± 10% d'hémimorphite, 15% ± 10% de willemite et 67% ± 10% de fraction argileuse d'Évin (figure 5-25).

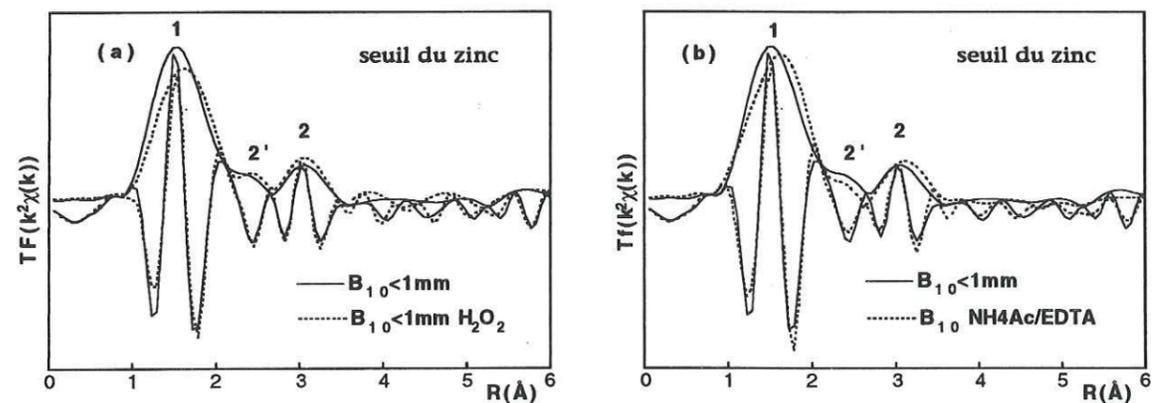


Figure 5-22 : FDR au seuil du zinc de B₁₀ brut, traité par H₂O₂ ou par le mélange NH₄Ac/EDTA.

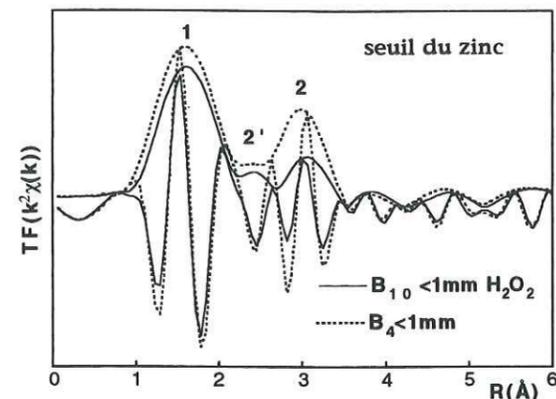


Figure 5-23 : FDR au seuil du zinc de B₁₀<1mm traité H₂O₂ et de B₄<1mm.

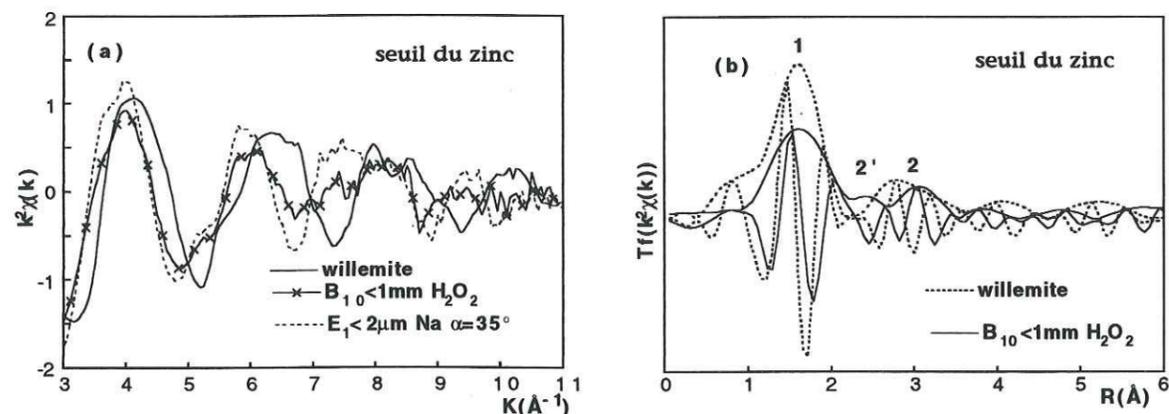


Figure 5-24 : (a) : Spectres EXAFS au seuil du zinc de B₁₀<1mm traité H₂O₂, de la fraction argileuse d'Évin et de la willemite; (b) : FDR au seuil du zinc de B₁₀<1mm traité H₂O₂ et de la willemite.

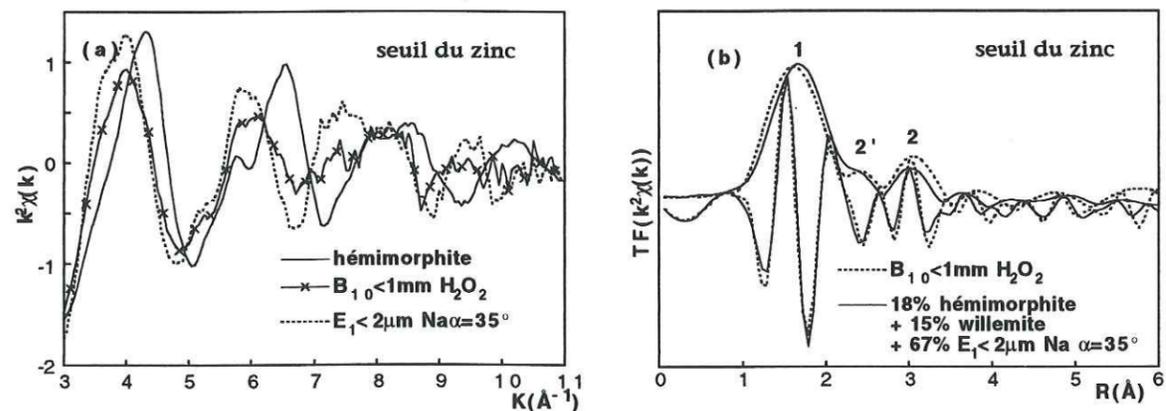


Figure 5-25 : (a) : Spectres EXAFS au seuil du zinc de B₁₀<1mm traité H₂O₂, de la fraction argileuse d'Évin et de l'hémimorphite ; (b) : FDR au seuil du zinc de B₁₀<1mm traité H₂O₂ et d'une combinaison linéaire de 18% d'hémimorphite, de 15% de willemite et de 67% de la fraction argileuse d'Évin.

En conclusion, on peut dire que le sol B₁₀ contient environ 67% ± 10% de zinc fixé par les argiles, 18% ± 10% sous forme d'hémimorphite et 15% ± 10% sous forme de willemite. L'argile zincifère est cristallographiquement très proche de celle identifiée dans B₄.

5. 6. CONCLUSION

La spéciation du zinc dans des sols contaminés par des boues de curage à Séclin (Nord-Pas-de-Calais) et par des retombées atmosphériques issues de fonderies de plomb et de zinc à Évin-Malmaison (Nord-Pas-de-Calais) et à Maatheide (Nord Est de la Belgique) a été étudiée par spectroscopie EXAFS et par diffraction des rayons X. Dans ces sols, le zinc est pour l'essentiel sous forme de silicates. Ceux-ci ne sont pas des formes résiduelles d'émission et se sont probablement formés à partir de la silice libre. Selon les conditions physicochimiques, il semble que le zinc et la silice puisse réagir pour donner des silicates de type hémimorphite et willemite ou des argiles. Cette forte affinité du zinc et de la silice dans le milieu naturel est en accord avec les expériences de laboratoire qui ont montré que ces deux éléments se combinaient facilement pour former des silicates hydratés (Decarreau et al, 1987 ; Decarreau, 1985 ; Decarreau, 1981).

Ces trois formes silicatés du zinc se distinguent principalement par leur rapport Zn/Si. Il est égal à 2/1 dans l'hémimorphite ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$) et la willemite (Zn_2SiO_4). Ce rapport est plus difficile à déterminer dans l'argile zincifère car il dépend de la composition chimique de la couche octaédrique qui est inconnue. En plus, il est très probable que la concentration en zinc dans les argiles soit très variable d'un endroit à l'autre. Le rapport Zn/Si sera au maximum de 0.75 dans le cas où les feuillets ne contiennent que du zinc ($Si_4Zn_3O_{10}(OH)_2$) et sera inférieur dans le cas de solutions solides Zn-Mg. Par conséquent, on peut penser que, pour un site donné, et donc une concentration en silice fixée, la proportion relative de chacune des 3 espèces minérales dépendra de la quantité de zinc rejeté. Ainsi l'hémimorphite et la willemite devraient être présentes là où la contamination est la plus élevée. Les analyses chimiques et l'analyse diffractométrique montrent que c'est effectivement le cas puisque ces deux minéralisations sont majoritairement observées dans les sites B₁₀ et B₁₅ qui sont les plus pollués.

FIXATION DU ZINC DANS UN SOL CONTAMINÉ PAR DES SOLVANTS ORGANIQUES ET DES CULOTS DE DISTILLATION

6. 1. INTRODUCTION

De nos jours, les solvants sont produits presque exclusivement à partir du pétrole. Ils sont utilisés dans de nombreux domaines pour la synthèse de molécules organiques et minérales (produits pharmaceutiques, savons, cosmétiques...). Les solvants sont présents dans les peintures, les encres, les essences et dans les adhésifs. Ils servent également pour le nettoyage des métaux et des vêtements. Les effets des solvants sur l'homme sont variables selon leur nature et les taux d'exposition (Alloway et Ayres, 1997). En cas de fuites accidentelles, les solvants peuvent disséminer dans les sols des déchets organiques et minéraux contenant des éléments traces. Pour compléter cette étude comparative de la spéciation des métaux lourds dans les sols, nous nous sommes intéressés à la spéciation du zinc, du plomb et du chrome dans un sol industriel souillé par des solvants organiques et des culots de distillation de régénération de solvants. Par soucis d'homogénéité avec le reste de la thèse, seuls les résultats sur le zinc seront présentés dans ce chapitre.

Cette étude est réalisée dans le cadre du programme d'écotoxicologie de l'ADEME dont le but est la mise au point d'une batterie de tests d'écotoxicité terrestre applicable aux sols et aux déchets.

6. 2. ECHANTILLONNAGE ET PREPARATION DU SOL

La localisation du site a été tenue secrète. Des informations relatives au mode d'échantillonnage et de préparation du sol nous ont été fournies par l'ADÈME. En juin 1994, 500kg du sol industriel contaminé ont été prélevés à la pelle mécanique dans une lagune de stockage à une profondeur ne dépassant pas 2.5m. Le site était bâché et certainement en condition d'anaérobiose. Aucun couvert végétal n'était présent. L'humidité du sol était de 35% et a été ramenée à 10% après séchage à l'air ambiant, pendant une semaine. Le sol contient des silex et a été épierré manuellement. Il a été ensuite broyé dans un broyeur à mâchoires puis tamisé à cinq millimètres. Enfin, il a été homogénéisé dans une bétonnière de travaux public puis conservé à 4°C, au sec et dans l'obscurité. Toutes les mesures ont été prises pour fournir un échantillon homogène et non altéré à tous les participants du programme.

6.3. ANALYSE CHIMIQUE DES ECHANTILLONS

Ce sol dénommé S₃, contient de nombreuses molécules organiques plus au moins volatiles : hydrocarbures polycycliques aromatiques, polychlorobiphénylés, aromatiques chlorés, organo-halogénés volatils... provenant des culots de distillation et de régénération de solvants (tableau 6-1).

Tableau 6-1 : Caractéristiques physico-chimiques du sol S₃<5mm.

analyse du sol			
humidité brute	10.40%	fraction organique	9.8%(1)
fraction minérale	90.2%(1)	indice phénol	<1
hydrocarbure polycycliques aromatiques (en mg/kg de matière sèche)		polychlorobiphénylés (en mg/kg de matière sèche)	
fluoroanthène	1.21	PCB Arochlor 1242	4.5
benzo-b-fluoroanthène	0.43	PCB Arochlor 1254	204
benzo-k-fluoroanthène	0.21	PCB Arochlor 1260	13.7
benzo-a-pyrène	0.25	PCB 28	0.8
benzo-ghi-pérylène	0.22	PCB 52	12.9
indéno-1,2,3-pyrène	0.33	PCB 101	17.1
somme des 6 HPA	2.65	PCB 138	17.5
		PCB 153	14.5
		PCB 180	3.9
aromatiques chlorés (en µg/kg de matière sèche)		organo-halogénés volatils (en µg/kg de matière sèche)	
dichlorobenzène 1-2	<10	bromoforme	<100
dichlorobenzène 1-3	<10	dibromométhane	<50
dichlorobenzène 1-4	<10	dichlorobromométhane	<50
dichlorobenzène 1-2-3	221	1-2 dichloroéthane	<500
dichlorobenzène 1-2-4	558	1-1 dichloroéthylène	<100
dichlorobenzène 1-3-5	<2	dichlorométhane	<1000
		chloroforme	<20
composés organiques		tétrachlorure de carbone	<10
benzène	<500	1,1,1, trichloroéthane	<10
toluène	<500	trichloroéthylène	<20
xylène	<500	tétrachloroéthylène	<10
analyse du lixiviat en mg/l(2)			
	filtré(3)	non filtré	
zinc	1.02	28.4	
plomb	<0.01	25	
chrome	0.02	2.2	
nickel	0.05	0.16	
cuivre	0.06	2.3	

(1) : % de la matière sèche ; (2) : rapport sol/eau=10 ; (3) : lixiviat filtré à 0.45µm (Norme NF X31-210).

Le sol S₃ contient également des éléments traces. Les principaux sont le zinc, le plomb, le chrome et le cuivre et dans une moindre mesure le nickel, l'arsenic, le cadmium et le mercure (tableau 6-2). En absence de traitement chimique, on remarque que les concentrations en zinc et en chrome sont supérieures dans la fraction inférieure à 40µm par rapport à la fraction brute (tableau 6-2). Le zinc et le chrome sont donc fixés sur des particules de taille réduite.

La concentration en chrome présent dans le lixiviat est faible (0.02 mg/l) ce qui laisse présager la présence d'ions chromiques comme cela a été démontré par spectroscopie XANES (§6.4). Par contre, la concentration en zinc solubilisé est 50 fois supérieure. Des effets phytotoxiques sont observés (§6.3) et sont peut être dus au zinc, d'où l'intérêt de connaître sa spéciation.

Tableau 6-2 : Concentrations des métaux dans différentes fractions de sol et pourcentage des métaux extraits par traitement à l'eau oxygénée et par échanges cationiques.

	S ₃ <1mm		S ₃ <40µm	S ₃ <2µm traité H ₂ O ₂			
	brut	traité H ₂ O ₂	extrait par H ₂ O ₂	tamisé par voie humide	échangé Na	extrait par échange Ca	extrait par échange Na
en mg/kg(1)							
Mn				340	347	19.8%	2.0%
Zn	2270	1742.2	23.3%	2874	7040	4.3%	0.3%
Pb	1200	1198.4	0.1%		4474	0.6%	
Cr	342	146.7	57.1%	296	461	4.4%	
Ni	50.3						
Cu	201						
As	12.03						
Cd	29.6						
Hg	2.24						
cyanures totaux	<1						

(1) : Sauf indications contraires.

Un traitement H₂O₂ et des échanges Ca et Na ont été réalisés sur ces échantillons (chapitre 1, §1.4). Plus de la moitié du chrome et environ un quart du zinc sont extraits par traitement à l'eau oxygénée. Une partie importante de Cr et Zn est donc complexée par la matière organique ou présente sous forme de sulfures. La présence de ces derniers serait favorisée par la condition probable d'anaérobiose du sol. Une complexation des métaux par la matière organique est également envisageable car le sol contient environ 10% de fraction organique et des groupements organiques synthétiques variés (tableau 6-1). Malgré cela, la majorité du zinc et pratiquement la quasi totalité du plomb sont localisés dans la fraction minérale.

Un échange calcique de la fraction argileuse traité H₂O₂ a permis d'extraire environ 4.3% du zinc ce qui suggère que cet élément peut être à l'origine d'effets phytotoxiques.

6.4. AUTRES ETUDES REALISEES

Notre étude a été réalisée en collaboration avec l'équipe de Michel Mench du centre INRA de Villenave d'Ornon qui a évalué la phytotoxicité de ce sol. Des haricots nains ont été cultivés en vase de végétation. Le développement des pousses est extrêmement réduit quand le haricot est cultivé sur ce substrat. La biomasse est réduite de plus de 50% par rapport aux témoins négatifs (Mench et al, 1996). L'indice de phytotoxicité a été évalué à 3 (échelle de 1 à 5) ce qui traduit une situation de forte

phytotoxicité. Le haricot a également été cultivé sur un sol contenant des proportions variables de sol contaminé S₃. La biomasse n'est diminuée qu'à partir de 25% d'apport (Michel Mench, communication personnelle).

La toxicité des lixiviats du sol S₃ a été évaluée par Sylvie Cotelle du CSE de Metz sur des fèves et des oignons. Les pourcentages d'apport de lixiviats, par rapport à la masse totale de sol et à partir desquels un effet phytotoxique sur l'élongation des racines et un effet génotoxique sur des tests micronoyaux ont été mesurés (tableau 6-3). Les valeurs obtenues sont faibles quelle que soit la plante ce qui indique que les lixiviats du sol S₃ sont phytotoxiques et génotoxiques (Michel Mench, communication personnelle).

Tableau 6-3 : Test "plante" réalisé par Sylvie Cotelle sur des lixiviat du sol S₃ (Michel Mench, communication personnelle).

plante	fève (Vicia faba)	oignon
élongation des racines	6.25%	3.12%
test micronoyau (génotoxicité)	0.4%	3.12%

Cette toxicité provient au moins en partie des molécules organiques, mais aussi éventuellement de la présence possible d'ions chromates qui sont carcinogènes. Le degré d'oxydation du chrome a été déterminé par spectroscopie XANES (Manceau et Hargé, 1996). Les seuils d'absorption du chrome possèdent une structure avant seuil appelée "prépic" et dont l'intensité est fonction du rapport Cr⁶⁺/(Cr³⁺+Cr⁶⁺) (Gibbs, 1992). Sur la figure 6-1, on remarque que l'intensité du prépic de Cr³⁺(OH)₃ est faible alors que celle du chromate est élevée. L'intensité du prépic du sol S₃ brut est proche de celle de Cr(OH)₃ ce qui indique que le chrome est presque exclusivement sous forme chromique. La fraction d'ions chromate ne dépasse pas 5% du chrome total ([Cr]_{total}=342 mg/kg : tableau 6-2), soit 17 mg/kg. Par ailleurs, il a été montré que 57% du chrome total était éliminé par traitement à l'eau oxygénée (tableau 6-2). Ceci indique que cet élément est associé en proportions équivalentes, aux fractions organiques et inorganiques du sol. Le chrome est donc à la fois peu mobile et peu toxique.

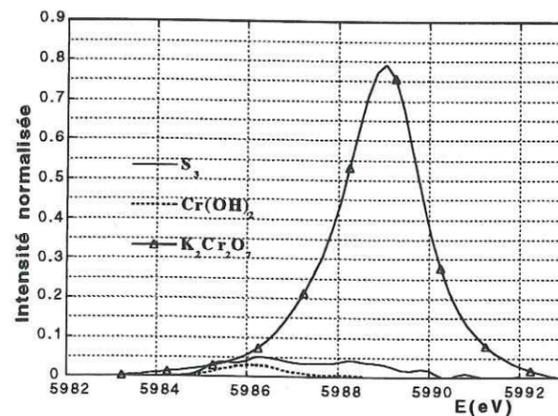


Figure 6-1 : Prépics au seuil du chrome du sol S₃ brut et de K₂Cr₂O₇ et de Cr(OH)₃ (d'après Manceau et Hargé, 1996).

6.5. ANALYSE MINÉRALOGIQUE EN DIFFRACTION DES RAYONS X

6.5.1. Le sol brut et traité par l'eau oxygénée

Le diffractogramme du sol brut comporte des raies intenses attribuées au quartz, aux feldspath potassiques et sodiques et à la calcite, et des raies de plus faible intensité provenant de l'illite, de la kaolinite, de la goéthite et éventuellement de l'hématite (figure 6-2) (tableau 6-4). Les mêmes minéraux ont été identifiés dans la fraction inférieure à 40µm et dans la fraction inférieure à un millimètre traité H₂O₂. La weddelite (C₂H₃N₃O₃) est formée à la suite du traitement par l'eau oxygénée alors qu'un pic de diffraction situé à 2.32Å disparaît. Aucune forme minéralisée n'a été détectée en raison notamment de la relativement faible concentration des éléments métalliques qui est toujours inférieure au pourcent.

Tableau 6-4 : Constituants minéraux identifiés par DRX dans le sol S₃

phase	formule	matrice S ₃		
		<1mm	<1mm H ₂ O ₂	<40µm
quartz	αSiO ₂	+++	+++	+++
kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	+	+	+
illite	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	+	+	+
microcline intermédiaire	KAlSi ₃ O ₈	++	++	++
albite ordonnée	NaAlSi ₃ O ₈	++	++	++
calcite	CaCO ₃ syn	++	++	++
weddelite	C ₂ H ₃ N ₃ O ₃		+	
goéthite	αFeOOH	+	+	+
hématite	Fe ₂ O ₃	0	0	0

+++ : pics intenses, ++ : pics d'intensité moyenne, + : pics de faible intensité, 0 : présence incertaine.

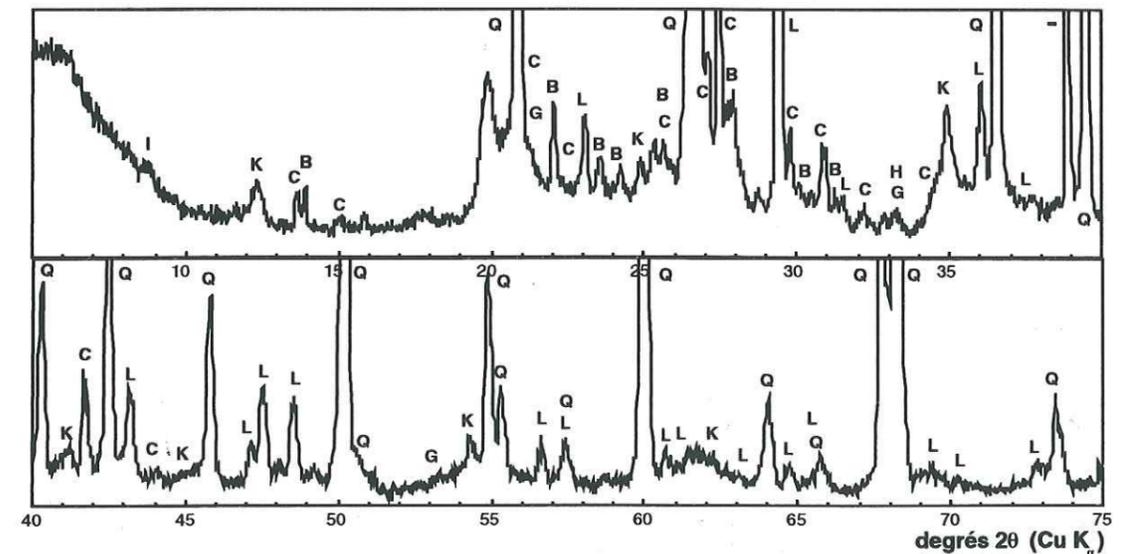


Figure 6-2 : Diffractogramme X de S₃<1mm. I=illite, K=kaolinite, C=microcline, B=albite, Q=quartz, G=goéthite, H=hématite, L=calcite, - = organique.

6. 5. 2. Les fractions fines

Les minéraux argileux du sol S_3 ont été identifiés à partir de préparations orientées (figure 6-3). Deux pics sont observés à 7.16Å et 3.57Å en conditions normales et après traitement par l'éthylène-glycol. Ils disparaissent après chauffage laissant apparaître les raies d_{002} à 7.1Å, d_{003} à 4.75Å et d_{004} à 3.52Å de la chlorite. Ce comportement est typique de la kaolinite qui est présente en abondance. Le minéral qui donne des pics à 10.0Å (d_{001}) et 5.0Å (d_{002}) quel que soit le traitement est de l'illite. Un pic est observé à 14.4Å sur l'échantillon normal qui se déplace vers 17Å après traitement à l'éthylène glycol. Après chauffage, cette raie n'est pas totalement déplacée à 10Å et une large bande est observée au delà de 10Å. Ce comportement est caractéristique d'un interstratifié irrégulier illite/smectite qui contient environ 70% de smectite.

En conclusion, la fraction argileuse contient principalement de la kaolinite, de l'illite, un interstratifié irrégulier illite/smectite, et une faible proportion de chlorite.

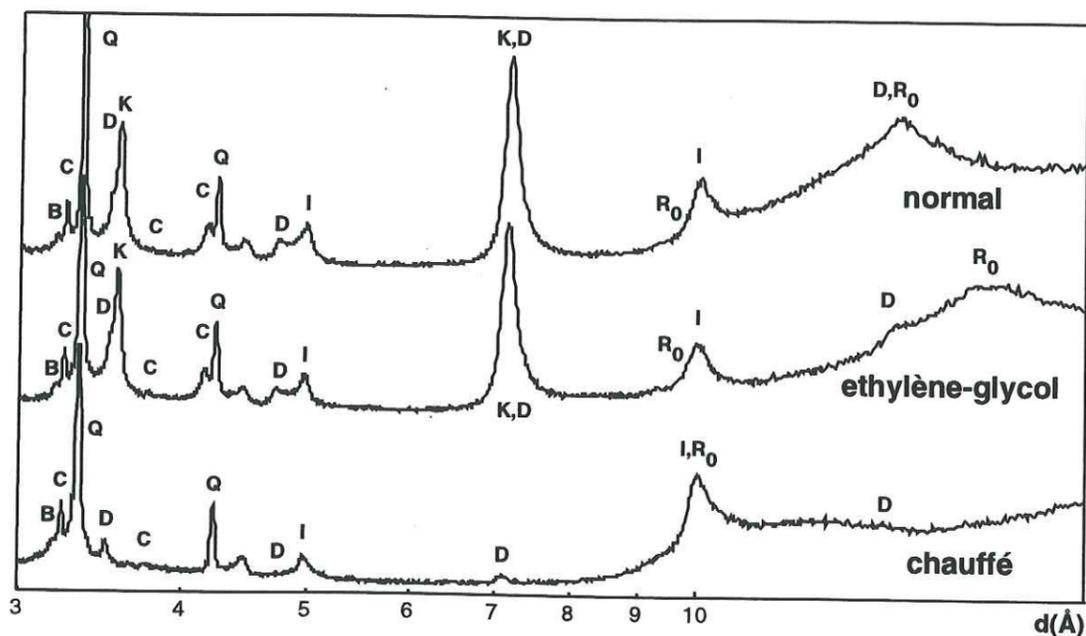


Figure 6-3 : Diffractogrammes X de préparations orientées de $S_3 < 2 \mu m$ traité H_2O_2 et échangé Na. I=illite, K=kaolinite, D=chlorite, C=microcline, B=albite, R_0 = interstratifié irrégulier illite/smectite (30I/70S), Q=quartz, (radiation $Cu K\alpha$).

6. 6. FORME CHIMIQUE DU ZINC

6. 6. 1. Étude comparative

Les spectres EXAFS et les FDR de la fraction brute et traitée par l'eau oxygénée sont superposées sur la figure 6-4. Les phases des spectres EXAFS ne sont pas superposables après 7Å^{-1} . Des différences importantes sont également visibles sur les FDR. Un pic anionique unique centré à $R+\Delta R=1.7 \text{Å}$ est observé pour S_3 traité H_2O_2 tandis que l'échantillon brut possède un pic dédoublé

avec un maximum à $R+\Delta R=1.9 \text{Å}$. Un pic cationique d'intensité moyenne est observé sur chacune des FDR, mais sa position est de $R+\Delta R=3 \text{Å}$ pour l'échantillon traité et de $R+\Delta R=3.8 \text{Å}$ pour le brut. Sachant que H_2O_2 oxyde la matière organique et les sulfures, ces différences peuvent provenir soit de la présence de sulfures de zinc ou bien d'une complexation par la matière organique dans l'échantillon brut. La première hypothèse s'est avérée exacte. La figure 6-5 montre qu'il existe une bonne correspondance des phases entre les paires Zn-S et Zn-Zn. Une partie du zinc est donc présente sous forme de sphalérite, comme dans la boue d'Ambarès (chapitre 3). La proportion de sphalérite a été estimée à $45\% \pm 10\%$ par des combinaisons linéaires (figure 6-6). La présence de sulfure peut s'expliquer par les conditions réductrices du milieu créés par la très grande quantité de molécules organiques. La sphalérite est le sulfure de zinc le plus courant. Il est très faiblement soluble en condition anaérobie (Kittrick, 1976). Par contre, il s'oxyde lorsque les conditions deviennent oxydantes libérant le zinc.

L'analyse EXAFS indique que près de la moitié du zinc est sous forme de sphalérite alors que seulement 23% du zinc est solubilisé par traitement H_2O_2 (tableau 6-2). Cette différence semble indiquer que la moitié du zinc libéré par l'eau oxygénée passe en solution alors que l'autre moitié serait adsorbée par les constituants du sol. Ce phénomène de réadsorption a souvent été évoqué lors des expériences d'extraction "sélectives" ou "séquentielles", mais à notre connaissance c'est la première fois que ce phénomène est réellement démontré et quantifié dans le cas présent.

Il ressort de cette étude que l'estimation de la fraction liée à la matière organique et aux sulfures par le traitement H_2O_2 est sous évaluée de 100% ! Ceci démontre le peu de crédibilité des expériences d'extractions chimiques pour évaluer de façon quantitative la forme chimique des éléments traces.

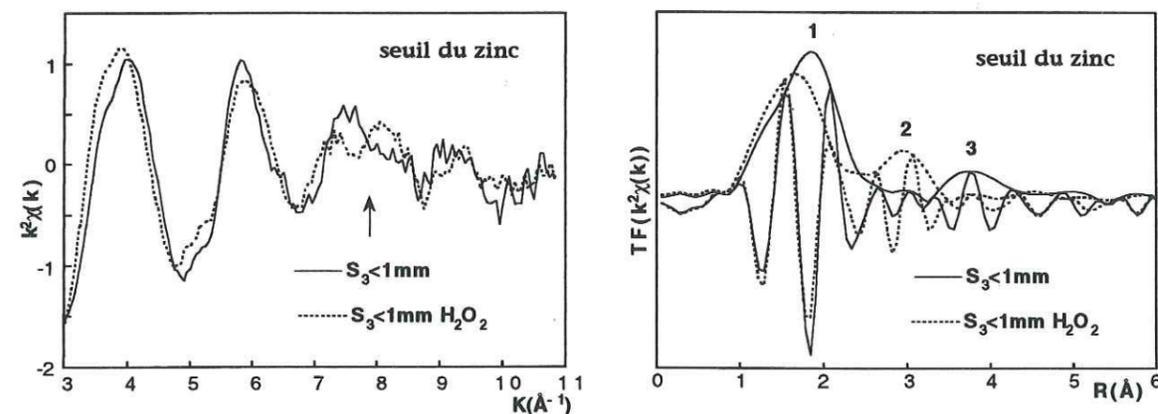


Figure 6-4 : Spectres EXAFS et FDR au seuil du zinc de la fraction brute et traitée H_2O_2 de S_3 .

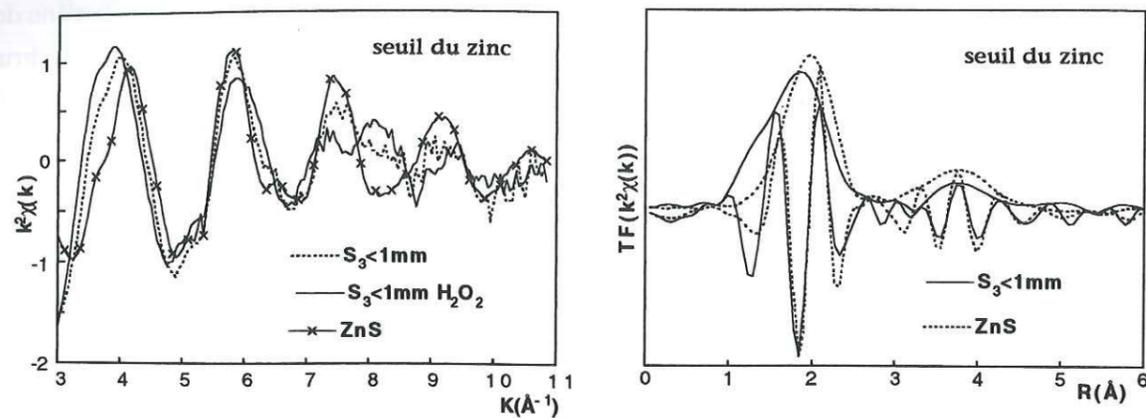


Figure 6-5 : Spectres EXAFS et FDR au seuil du zinc des fractions brute et traitée H_2O_2 de S_3 et de ZnS.

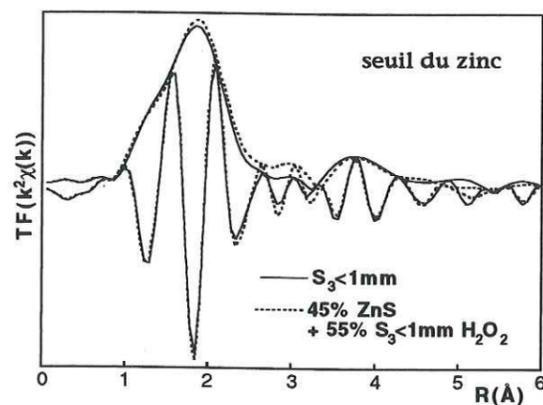


Figure 6-6 : FDR au seuil du zinc de la fraction brute de S_3 et d'une combinaison linéaire de 45% de ZnS et de 55% de S_3 traité H_2O_2 .

6. 6. 2. Étude des fractions minérales

Dans un premier temps, les spectres EXAFS et les FDR des échantillons des fractions inférieures à 1 mm et 2 μm traitées H_2O_2 ont été comparées (figure 6-7). Les spectres de ces deux fractions sont proches l'un de l'autre. La spéciation du zinc est donc apparemment la même dans les fractions grossières et fines.

Les spectres EXAFS de la fraction argileuse ont ensuite été comparés à des références minérales et à ceux d'autres sols pollués. Les FDR de la fraction argileuse, de la chalcophanite et de deux carbonates, la smithsonite et l'hydrozincite sont tracés sur la figure 6-8. On constate que les FDR des deux premiers minéraux sont différentes. Ces composés ne sont donc pas présents dans le sol. L'absence de la chalcophanite, et plus généralement d'une association zinc-manganate, s'explique en partie par la faible concentration en manganèse ($[\text{Mn}] = 347 \text{ mg/kg}$) dans les fractions fines par rapport à celle du zinc ($[\text{Zn}] = 7040 \text{ mg/kg}$) (tableau 6-3). La FDR de l'hydrozincite est proche de celle du sol. Les phases des pics cationiques sont superposables, mais leur position ne l'est pas ce qui nous

conduit à exclure la présence de carbonates. On conclut de cette analyse que le zinc n'est pas fixé par les manganates ni par les carbonates.

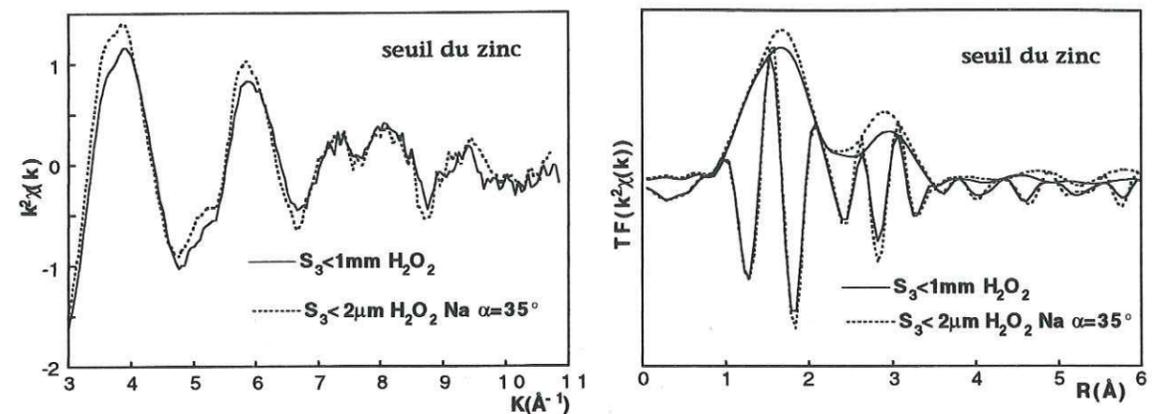


Figure 6-7 : Spectres EXAFS et FDR au seuil du zinc de la fraction inférieure à 1mm traitée H_2O_2 et inférieure à 2 μm traitée H_2O_2 et échangée Na.

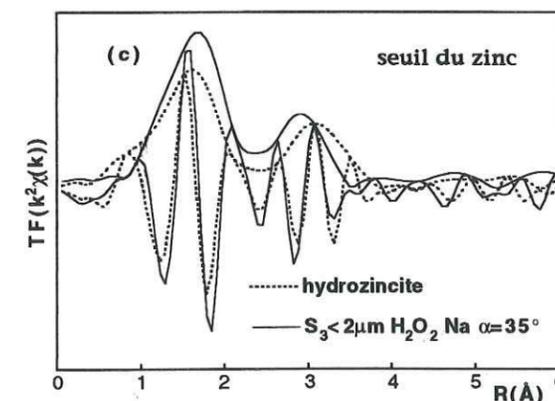
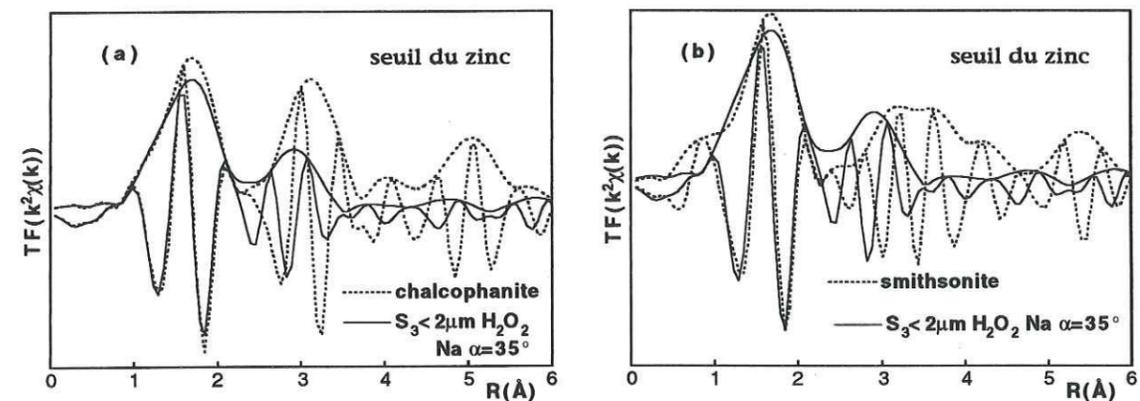


Figure 6-8 : FDR au seuil du zinc de la fraction inférieure à 2 μm traitée H_2O_2 et échangée Na de S_3 , de la chalcophanite^(a), de la smithsonite^(b), et de l'hydrozincite^(c).

La comparaison à d'autres composés de référence s'est également avérée infructueuse. Nous avons donc décidé de comparer la fraction argileuse de S_3 à d'autres sols contaminés. Les meilleurs résultats ont été obtenus, pour un angle de mesure $\alpha=35^\circ$, avec la fraction argileuse d'Évin et surtout avec celle de Séclin (figure 6-9). On pourrait donc penser que le zinc est fixé à des argiles comme dans ces deux sites du Nord de la France. Pour le vérifier, nous avons donc effectué des mesures en polarisation. La figure 6-10 montre qu'un effet pléochroïque est visible sur les spectres EXAFS et les FDR (figure 6-10). Une partie du zinc est donc très certainement associée aux argiles.

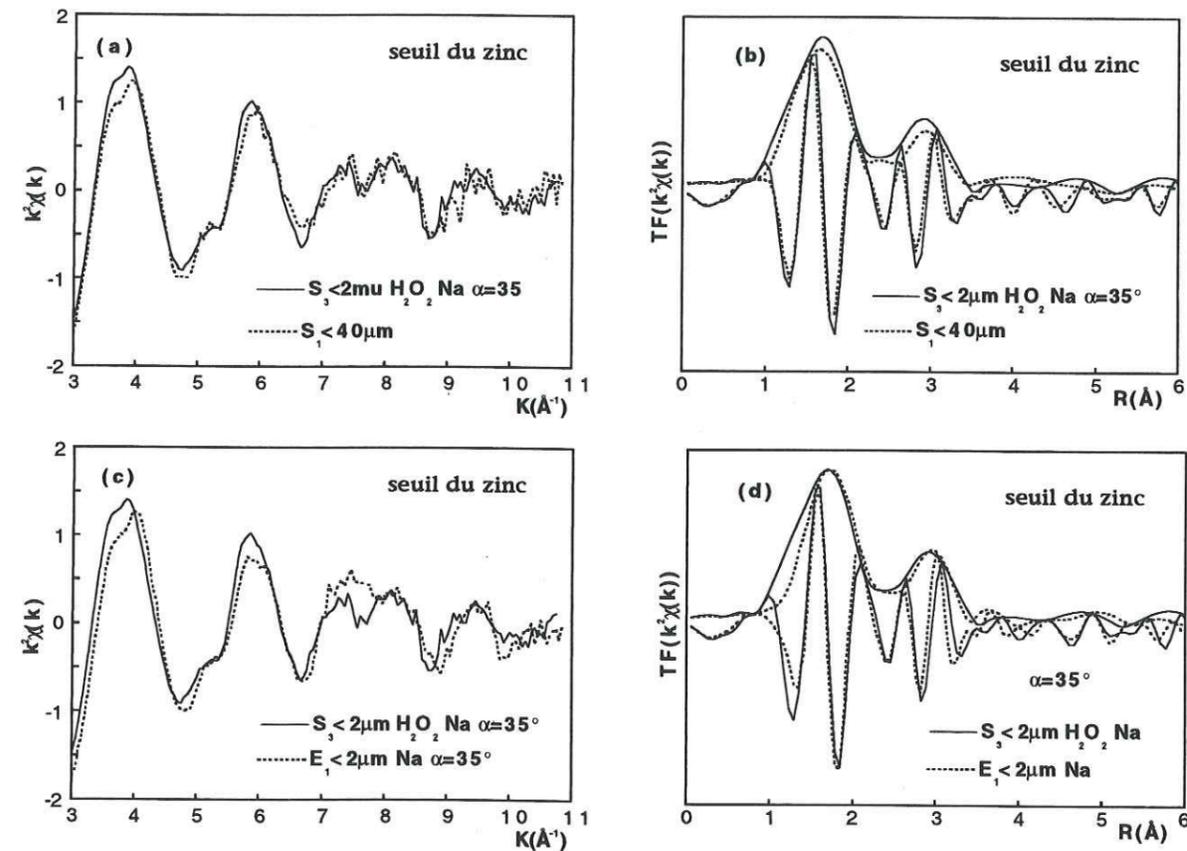


Figure 6-9 : Spectres EXAFS et FDR au seuil du zinc de la fraction argileuse de S_3 traitée H_2O_2 et échangée Na et de la fraction inférieure à $40\mu\text{m}$ de Séclin.

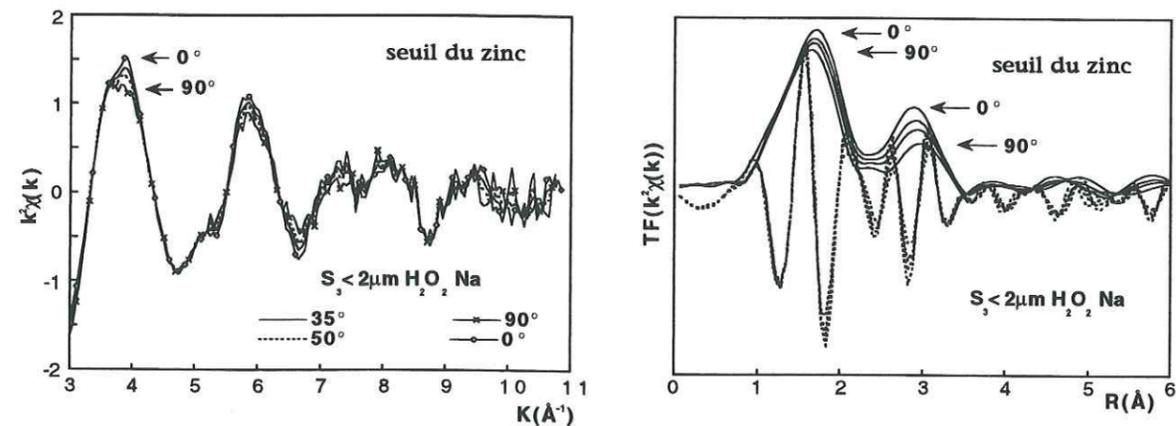


Figure 6-10 : Spectres EXAFS et FDR enregistrés en polarisation au seuil du zinc de la fraction argileuse de S_3 traitée H_2O_2 et échangée Na.

6.7. CONCLUSION

La spéciation du zinc dans un sol contaminé par des solvants organiques et des culots de distillation a été étudiée par diffraction des rayons X et par spectroscopie EXAFS. $45\% \pm 10\%$ du zinc est présent sous forme de sphalérite, le reste étant fixé par les argiles. On peut penser qu'une partie de cette fraction se serait formée suite à la libération des ions Zn^{2+} consécutive à l'oxydation de la sphalérite par l'eau oxygénée. Seulement, il est difficile d'en apporter la preuve et la part du zinc originellement associé aux argiles dans le sol brut et réadsorbé suite au traitement chimique.

Il est possible que la fraction associée aux argiles dans le sol brut provienne de l'oxydation naturelle de la sphalérite comme cela a été observé dans le sol de Couhins après amendement par une boue de station d'épuration (chapitre 3). Seulement dans ce dernier cas le zinc était fixé par la chalcophanite du fait en particulier de la forte teneur en manganèse, mais aussi de la faible fraction argileuse.

Conclusion

L'étude de la spéciation du zinc, du plomb, du manganèse et du fer dans des sols contaminés a été réalisée en combinant des méthodes physiques (EXAFS et diffraction des rayons X), de fractionnement (tris granulométriques) et de traitements chimiques (extraction de la fraction organique, échanges cationiques). A notre connaissance, c'est la première fois qu'une étude de ce genre a été réalisée sur le zinc et le plomb.

L'étude par EXAFS de la boue organique de la station d'épuration d'Ambarès et du sol de Couhins contaminé par son épandage a montré que $70\% \pm 10\%$ du zinc était présent sous forme de sphalérite (ZnS) et $30\% \pm 10\%$ sous forme oxydée dans la boue. La forme oxydée correspondrait à des complexes métallo-humiques. Le manganèse est présent sous forme de manganate exempt de zinc. La sphalérite est oxydée dans le sol libérant ainsi le zinc. Celui-ci se fixe en partie sur un phyllomanganate dont la structure locale est proche de celle de la chalcophanite ($\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), dans laquelle le zinc est fixé *au dessus et au dessous* de lacunes octaédriques. Ce phyllomanganate proviendrait de la transformation du manganate présent à l'origine dans la boue. La fraction de zinc associée à la matière organique dans le sol est estimée à $20\% \pm 10\%$. Bien que l'amendement des sols par les boues organiques contribue à accroître leur teneur en zinc, celles-ci possèdent en quelque sorte "l'antidote", à savoir du manganèse sous forme de manganate, qui permet de réduire sa biodisponibilité dans le milieu naturel.

Nous nous sommes également intéressés à la minéralogie et au mécanisme de fixation du zinc par la grenaille d'acier qui est utilisée pour diminuer la mobilité du zinc dans les sols. La grenaille brute contient $\sim 97\%$ de fer métal et $\sim 1\%$ de manganèse métal qui s'oxydent dans le sol. On pourrait penser que les éléments traces sont fixés par les oxydes de fer. Pour le vérifier des composés ferriques (ferrihydrite, magnétite, maghémite, goethite et lépidocrocite) ont été apportés dans le sol. Aucun d'entre eux n'a permis d'abaisser la biodisponibilité du nickel et du cadmium (Sappin-Didier, 1995 ; Mench et al, soumis). Le "principe actif" de la grenaille d'acier pourrait alors être le manganèse qui s'oxyderait en Mn^{3+} et en Mn^{4+} et fixerait les éléments traces. Pour tester cette hypothèse, des spectres EXAFS ont été enregistrés au seuil du manganèse. Il a été montré que le manganèse métal présent initialement dans la grenaille d'acier s'oxydait principalement en manganate(s) après enfouissement dans le sol. Ces oxydes sont susceptibles de fixer une partie du zinc soluble et seraient peut être responsables de la réduction de la mobilité du zinc observée consécutivement à l'apport de grenaille.

Un autre phylломanganate, la birnessite hexagonale, a été identifié dans des nodules polymétalliques présents dans les sols de la bordure Nord et Est du Morvan. Celui-ci fixe $80\% \pm 10\%$ du zinc total. Les atomes de zinc sont localisés *au dessus ou au dessous* des lacunes octaédriques du feuillet manganate, à la différence de la chalcophanite où le zinc est fixé *de part et d'autre* des lacunes. Environ $20\% \pm 10\%$ du zinc est fixé par des minéraux argileux également présents dans les nodules. Ces résultats cristallographiques sont en accord avec les corrélations Zn-Mn, et dans une certaine mesure Zn-(Al/Si), observées sur les cartes de répartition des éléments chimiques établies au microscope électronique à balayage (MEB). Dans les nodules, la quasi totalité du plomb est également fixé par la birnessite, mais ces atomes sont vraisemblablement présents *de part et d'autre* des lacunes du réseau. Ce résultat cristallographique permet d'expliquer la grande corrélation Pb-Mn observée sur les cartes de répartition. Dans les fractions fines de ces sols du Morvan, $70\% \pm 10\%$ du zinc est fixé par les minéraux argileux, probablement à l'intérieur du réseau cristallin ou sur les bords des feuillets.

Nous avons également étudié des sites contaminés situés à proximité d'activités industrielles. Ces sols sont situés à Évin-Malmaison et à Maatheide près d'une fonderie plomb-zinc et à Séclin où le sol est pollué par des boues de curage de canaux. Il a été montré que le zinc était, pour l'essentiel, fixé par les minéraux argileux et sous forme d'hémimorphite ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$) et de willemite (Zn_2SiO_4). Ces deux silicates purs de zinc sont détectés par diffraction des rayons X dans les zones les plus polluées de Maatheide. Ces trois silicates ne sont pas des formes résiduelles d'émission et se sont probablement formés par coprécipitation de la silice et du zinc libres. L'apport du silico-aluminate, appelé béringite, dans des sols de Maatheide a permis de fixer une partie du zinc libre et de revégétaliser le site industriel (Vangronsveld et al, 1995). La réduction de la biodisponibilité du zinc pourrait s'expliquer par l'apport de silice provenant de la béringite. La forte affinité du zinc et de la silice dans le milieu naturel est en accord avec les expériences de laboratoire qui ont montré que ces deux éléments se combinaient facilement pour former des silicates hydratés (Decarreau, 1981 ; Decarreau, 1985 ; Decarreau et al, 1987).

Une association Zn-argile a également été identifiée dans un sol contaminé par des solvants organiques et des culots de distillation. Ce sol contient également $45\% \pm 10\%$ de zinc sous forme de sphalérite (ZnS). Une partie du zinc associé aux argiles se serait formée lors des traitements chimiques suite à la libération d'ions Zn^{2+} consécutive à l'oxydation de la sphalérite par l'eau oxygénée.

Ce travail a permis de montrer que le zinc et le plomb étaient principalement associés dans les sols aux phylломanganates et aux silicates. On peut s'interroger sur la différence d'affinité du zinc pour ces deux familles de composés. Les sols étudiés contiennent tous de fortes proportions d'argiles et/ou de quartz et les solutions sont donc probablement riches en silice libre qui est susceptible de précipiter le zinc. Dans le sol de Couhins le zinc est majoritairement sous forme de chalcophanite et le rapport molaire Mn/Zn est de 1.9 (tableau 3-2). Par contre, cette valeur est respectivement de ~ 0.30 , ~ 0.03 et $\sim 0.15-0.22$ dans les fractions fines d'Évin, de Maatheide et de Séclin et le zinc est

essentiellement sous forme silicatée. On pourrait penser, au vu de ces résultats, que les oxydes de manganèse lamellaires ont une meilleure capacité de fixation du zinc que les silicates. Néanmoins cette conclusion est à nuancer. En effet, le rapport Mn/Zn est typiquement de ~ 1.8 dans la fraction argileuse des terres noires du Morvan non traitée par l'eau oxygénée. Le manganèse y est présent sous forme de birnessite hexagonale et malgré cela, le zinc est très majoritairement fixé par les minéraux argileux.

Perspectives

L'ensemble de la production industrielle, ainsi que la consommation des ménages, génèrent des quantités de déchets sans cesse croissantes. Des procédés de traitement de ces rejets ont été élaborés afin de minimiser leur volume, ainsi que leur impact sur l'environnement. Le traitement des eaux usées est un exemple de ces efforts. Cependant, l'épuration des eaux engendre, à son tour, un volume considérable de boues, riches en composés organiques et minéraux (N, P, K) qui sont utilisées pour amender des terres agricoles. L'intérêt de ces boues est amoindri par leur teneur élevée en polluants métalliques (Zn et Pb en particulier). Dans les sols ainsi amendés par les boues, il est en effet nécessaire de diminuer la biodisponibilité de ces métaux, donc leur solubilité.

Dans tous les sols étudiés, le zinc est très majoritairement piégé par des phylломanganates (birnessite, chalcophanite) et par des silicates hydratés (argiles, hémimorphite) ou anhydres (willemite). Le plomb est le plus souvent associé aux phylломanganates mais il peut également former des silicates comme PbSiO_3 (Boisset, 1995). Une collaboration a donc été développée entre le centre INRA de Bordeaux et notre équipe afin d'identifier les additifs permettant de diminuer le plus efficacement la biodisponibilité du zinc et en particulier de vérifier si la très forte affinité du zinc et du plomb pour les silicates et les phylломanganates peut être utilisée dans l'optique de réduire la biodisponibilité de ces éléments, et de valoriser ainsi ces boues (Mench et al, soumis). Après adjonction de divers composés dans le sol amendé de Couhins, la biodisponibilité du zinc a été mesurée par la proportion de zinc solubilisée par $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. (figure 7-1). On constate que l'apport d'oxydes de fer dans le sol ne permet pas de diminuer efficacement la solubilité du zinc. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un apport de 1% de birnessite hexagonale ou de 5% de béringite (silicate), en accord avec la très forte affinité naturelle du zinc pour ces composés. La solubilité du zinc, donc sa toxicité potentielle, est alors ramenée à une valeur proche de celle mesurée dans le sol non contaminé. Ceci se traduit également par une baisse importante de la concentration en zinc présent dans les plantes cultivées sur ces sols (figure 7-2). L'adjonction de béringite dans les sols amendés présente l'avantage supplémentaire de valoriser ce silicate abondant dans les déchets de l'industrie métallurgique.

% de zinc solubilisé
par 0.1 mol/l Ca

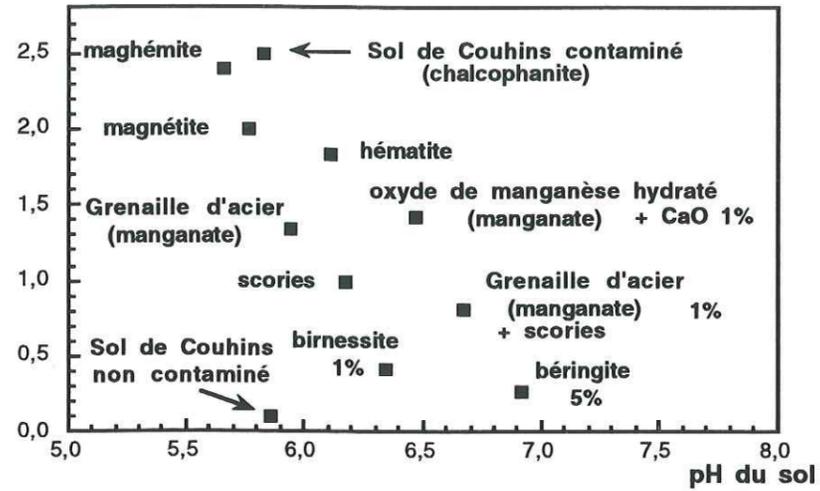


Figure 7-1 : pourcentage de zinc présent dans 10g de sols de Couhins qui ont reçu éventuellement des boues de la station d'Ambarès et des minéraux (béringite, birnessite, oxydes de fer, grenaille d'acier) et solubilisés par 50 ml de nitrate de calcium (0.1 mol/l) pendant 2 heures (d'après Mench et al, soumis).

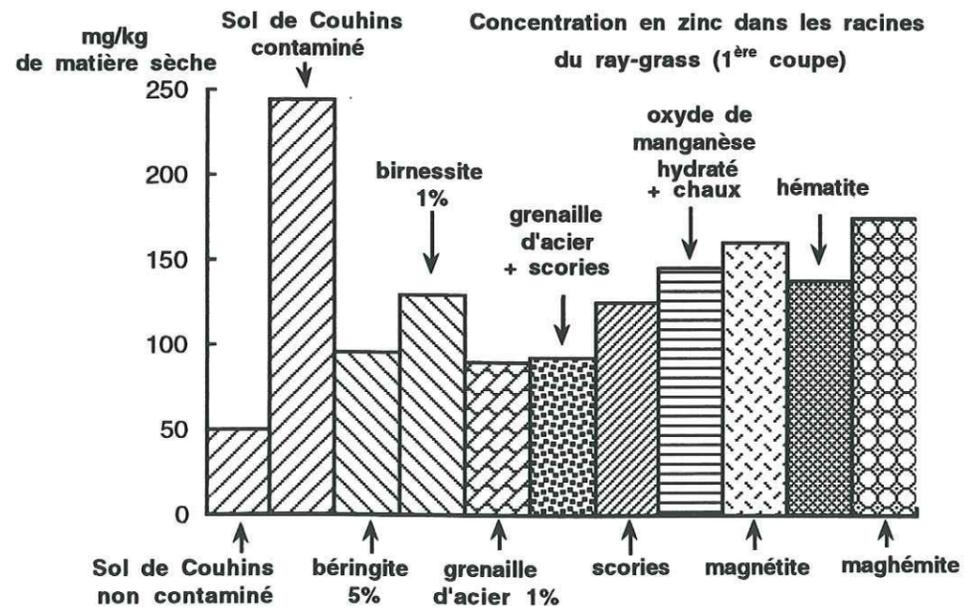


Figure 7-2 : Concentration en zinc dans les racines du ray-grass après la première coupe. Les plantes sont cultivées sur le sol de Couhins qui a reçu éventuellement des boues de la station d'épuration d'Ambarès et des minéraux (béringite, birnessite, oxydes de fer ou grenaille d'acier) (Mench et al, soumis).

La connaissance des affinités naturelles de chaque élément métallique pour différents minéraux, naturels ou issus de processus industriels ou synthétiques, permet donc d'optimiser les études visant à valoriser les déchets contenant de tels polluants. En effet, il est ainsi possible de tirer parti de ces affinités pour réduire drastiquement la fraction soluble, donc disponible, de l'élément contaminant. Les résultats obtenus par la combinaison de telles études sont particulièrement encourageants et permettent de dépasser le cadre strict de la valorisation des déchets contenant de tels polluants pour s'appliquer à l'ensemble des problèmes de réhabilitation des sols contaminés.

LA SPECTROSCOPIE EXAFS*

A. 1. INTRODUCTION

Lors d'une expérience EXAFS (extended X-ray absorption fine structure), un échantillon est soumis à un faisceau de rayons X qu'il absorbe avec un coefficient d'absorption μ . Ces rayons vont exciter les électrons de coeur des atomes présents dans la matrice (figure A-1). Lorsque l'énergie du photon incident est égale à l'énergie d'ionisation d'une couche profonde, un photoélectron est éjecté. L'onde électromagnétique associée, de vecteur d'onde k , est diffusée par les atomes entourant l'atome central. Les interférences entre l'onde sortante et rétrodiffusée modulent le coefficient d'absorption μ . L'étude de ces interférences apporte des informations structurales sur l'environnement local autour de l'atome absorbeur.

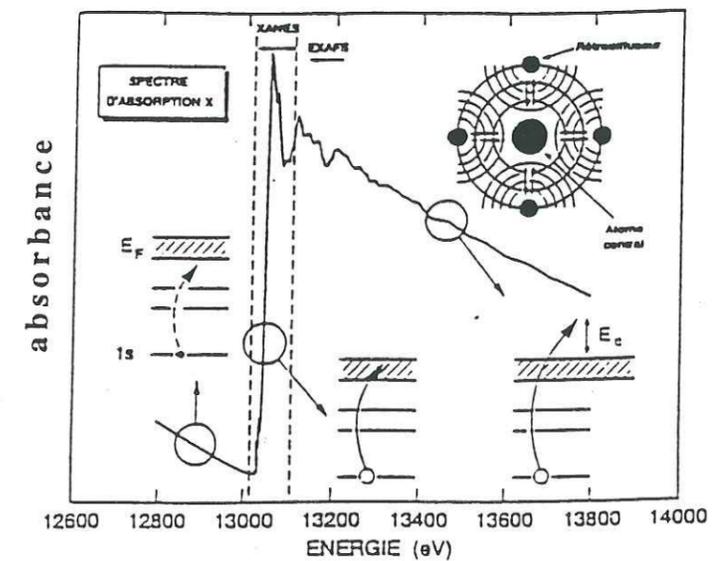


Figure A-1: Variation du coefficient d'absorption des rayons X en fonction de l'énergie incidente.

A. 2. MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE

A. 2. 1. Introduction

Les mesures effectuées dans le cadre de ce travail ont été réalisées dans trois laboratoires :

- Le SRS (Synchrotron Radiation Source) en Grande-Bretagne à Daresbury. Le zinc et le plomb ont été analysés sur la ligne 9.1, et le manganèse et le chrome sur la ligne 8.1.

* : Une liste d'ouvrages généraux traitant de la spectroscopie EXAFS figure à la fin de cette annexe.

- L'ESRF à Grenoble. Des mesures ont été effectuées sur la ligne CRG/IF D32 au seuil du plomb et du zinc.

- Le LURE (DCI) à Orsay. Le zinc, le plomb, le manganèse et le fer ont été analysés sur la ligne EXAFS 1.

A. 2. 2. Le faisceau émis par l'anneau de stockage

Le spectre d'émission du rayonnement synchrotron est continu. La répartition en énergie des photons est centrée autour de l'énergie critique E_c qui est fonction croissante de l'énergie E des particules de l'anneau (électrons ou positrons) et inversement proportionnel au rayon de courbure r (équation [A-1]).

$$E_c(keV) = \frac{2.22E^3(GeV)}{r(m)} \quad [A-1]$$

La figure A-2 montre que l'intensité du faisceau augmente progressivement jusqu'à l'énergie critique puis décroît rapidement au delà de cette valeur. Sur la ligne CRG/IF de Grenoble, le flux de photons reçu sur l'échantillon à 10 keV et à 30 keV sont pratiquement identiques. Les hautes énergies ne sont donc pas négligeables.

Quel que soit le spectromètre utilisé, les éléments optiques des lignes de lumière sont assez semblables et sont décrits brièvement ci-dessous en prenant comme exemple la ligne CRG/IF (figure A-3).

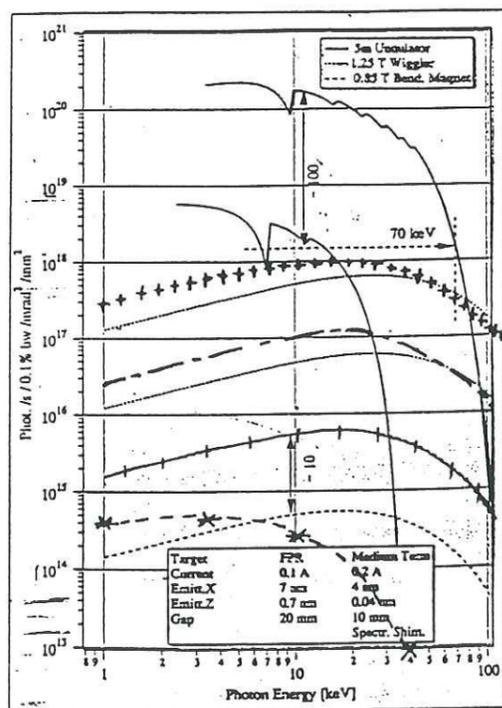


Figure A-2: Flux de photons en fonction de l'énergie sur la ligne CRG/IF. Mode focalisé (++) et non focalisé (+) ainsi que le flux de photons reçus sur l'échantillon, par seconde et par mm^2 (++++).

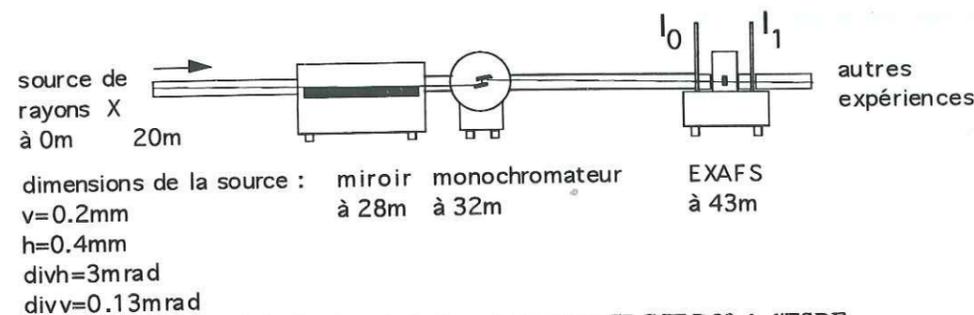


Figure A-3: Schéma de la ligne de lumière CRG/IF D32 de l'ESRF.

A. 2. 3. Le monochromateur

Celui-ci est installé dans la cabane optique. Il monochromatise le faisceau polychromatique et permet de balayer le domaine énergétique de part et d'autre du seuil d'absorption de l'élément étudié. Le faisceau incident est diffracté par deux lames cristallines de silicium taillées selon les plans de haute densité (111) ou (311). Le premier cristal reçoit le faisceau polychromatique (le faisceau "blanc") selon un angle θ et diffracte un faisceau d'énergie E , ou de longueur d'onde λ , définie par la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad [A-2]$$

hkl : indices de Miller d : distance interréticulaire

Le second cristal, parallèle au premier, ramène le faisceau à l'horizontale et peut éventuellement le focaliser sagittalement (Hazemann et al, 1995 ; Compagnon, 1994 ; Stephens et al 1993 ; Koyama et al, 1992). Cette focalisation accroît la densité de photons sur l'échantillon.

A. 2. 4. Les harmoniques

Pour une orientation cristalline et un angle de Bragg donné il est possible d'écrire à partir de la relation de Bragg et pour $n=2$:

$$[A-2] \Leftrightarrow 2d_{hkl} \sin \theta = 2 \frac{\lambda}{2} \Leftrightarrow 2d_{hkl} \sin \theta = m \frac{\lambda}{m}$$

$$\text{soit : } \frac{2d_{hkl} \sin \theta}{m} = \frac{\lambda}{m} \Leftrightarrow 2d_{m h m k m l} \sin \theta = \frac{\lambda}{m}$$

Un faisceau d'harmonique d'ordre m , de longueur d'onde $\lambda' = \frac{\lambda}{m}$ ou d'énergie $E'=mE$ est réfléchi par la réflexion cristalline $h'k'l' = m(hkl)$.

Le faisceau "monochromatique" d'énergie E diffracté par le monochromateur contient donc des faisceaux harmoniques d'énergie $2E, 3E$ etc... Leur présence diminue l'amplitude des oscillations EXAFS et donc fausse les mesures (Goulon et al, 1982).

Pour abaisser le taux d'harmoniques, on peut :

- utiliser des plans cristallins particuliers :

Le silicium a une structure diamant. Les conditions d'extinction imposent que les indices de Miller hkl soient tous pairs ou impairs et vérifient la relation $h+k+l=4p$ (p entier). Donc si on utilise un monochromateur taillé selon les plans 111 ou 311 , les réflexions 222 et 622 , d'énergie double sont interdites et les harmoniques auront une énergie trois fois supérieure à celle du fondamental. Par exemple, au seuil du zinc à 10 keV, les harmoniques auront une énergie de 30keV. La courbe d'émission spectrale au LURE est telle que l'intensité à 30keV est très faible et donc ces harmoniques ne seront pas gênantes. Par contre, ceci n'est pas le cas à l'ESRF (figure A-2) et d'autres techniques sont nécessaires.

- utiliser un ou plusieurs miroir(s) :

Le faisceau "blanc" de rayons X (le faisceau polychromatique) est envoyé en incidence rasante sur un miroir qui réfracte la majorité des harmoniques alors que le fondamental est réfléchi (figure A-2). Sur la ligne de lumière D32 de l'ESRF, le miroir sert également à limiter la divergence verticale du faisceau grâce à des moteurs permettant de lui donner une courbure variable.

- utiliser la tolérance angulaire des monochromateurs :

La loi de Bragg admet une acceptation angulaire de quelques secondes d'arc plus sévère pour les harmoniques que pour le fondamental. En désajustant le parallélisme des deux cristaux, la perte d'intensité est plus importante pour les harmoniques que pour le fondamental.

A. 2. 5. Les détecteurs

Les sols contaminés contiennent généralement moins de trois pourcents de métaux. Dans ce cas, les mesures sont effectuées en détection de fluorescence (I_f) et le coefficient d'absorption μ s'écrit :

$$\mu = \frac{I_f}{I_0} \quad [A-3]$$

Il existe plusieurs types de détecteurs de fluorescence (figure A-4). Ceux constitués d'un plastique scintillateur associé à un photomultiplicateur sont largement utilisés en raison de leur haut taux de comptage (plusieurs millions de coups par seconde) et de leur faible coût. Cependant, ils ne permettent pas de discriminer l'énergie des photons diffusés et fluorescés par l'échantillon. Il existe également des multi-détecteurs solides, comme celui de marque Canberra, constitués de silicium ou de germanium (Cramer, 1988). Le taux de comptage de chaque détecteur n'est que de 10000 à 30000 coups par seconde, par contre, ils sont résolus en énergie ce qui permet d'éliminer une grande partie de l'énergie diffusée et du bruit de fond pour ne sélectionner que les photons provenant de la désexcitation des photoélectrons émis.

Dans le cas d'échantillons concentrés, comme les références, les mesures sont réalisées en transmission. Le faisceau de rayons X traverse alors l'échantillon d'absorbance μ . I_0 et I_1 représentent l'intensité mesurée avant et après échantillon (figure A-4). Le coefficient d'absorption μ s'écrit alors :

$$\mu = \ln\left(\frac{I_0}{I_1}\right) \quad [A-4]$$

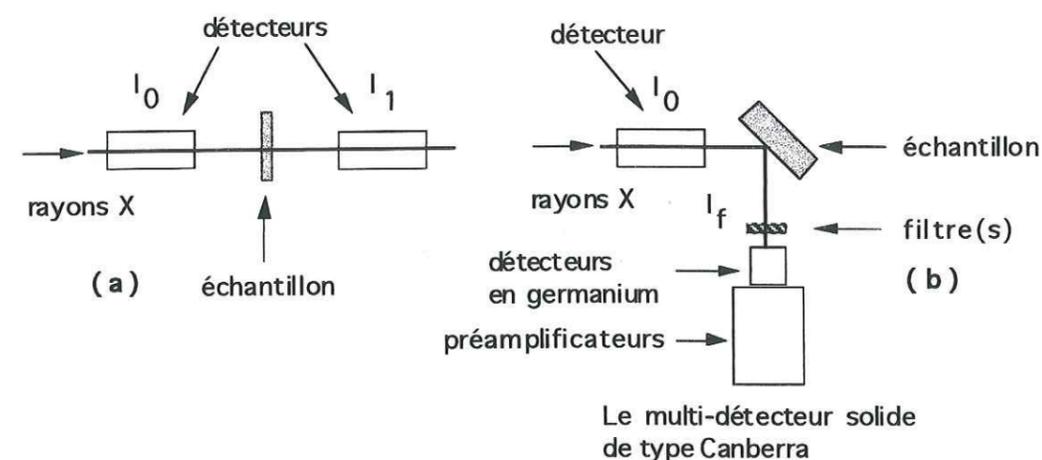


Figure A-4 : Les deux modes de mesure des spectres EXAFS en transmission^(a) et en fluorescence^(b).

Sur la ligne D32 de l'ESRF deux diodes de silicium sont généralement utilisées pour effectuer les mesures en transmission alors que la ligne 9.2 de Daresbury comporte des chambres à ionisation.

A. 3. ANALYSE DES DONNÉES

A. 3. 1. Le spectre EXAFS

Après enregistrement de I_0 et de I_1 ou I_f , un traitement mathématique est nécessaire afin d'obtenir le spectre EXAFS normalisé. Le programme d'analyse utilisé ici a été mis au point par D. Bonnin (Bonnin et al, 1988). Le spectre EXAFS $\chi(E)$ s'écrit :

$$\chi(E) = \frac{\mu - \mu_1 - \mu_0}{\mu_1} \quad [A-5]$$

Il est obtenu par normalisation des oscillations par les fonctions μ_0 et μ_1 représentant respectivement le coefficient d'absorption de la matrice et le coefficient d'absorption de l'atome libre (absence de rétrodiffuseur) (figure A-5a).

Une fonction de puissance ($a+bE^{-3}$) et une fonction spline ont été respectivement utilisées pour $\mu_0(E)$ et $\mu_1(E)$. La fonction $\chi(E)$ est alors substituée par la fonction $\chi(k)$ en remplaçant l'énergie cinétique du photoélectron par le module k du vecteur d'onde de l'onde électromagnétique associée.

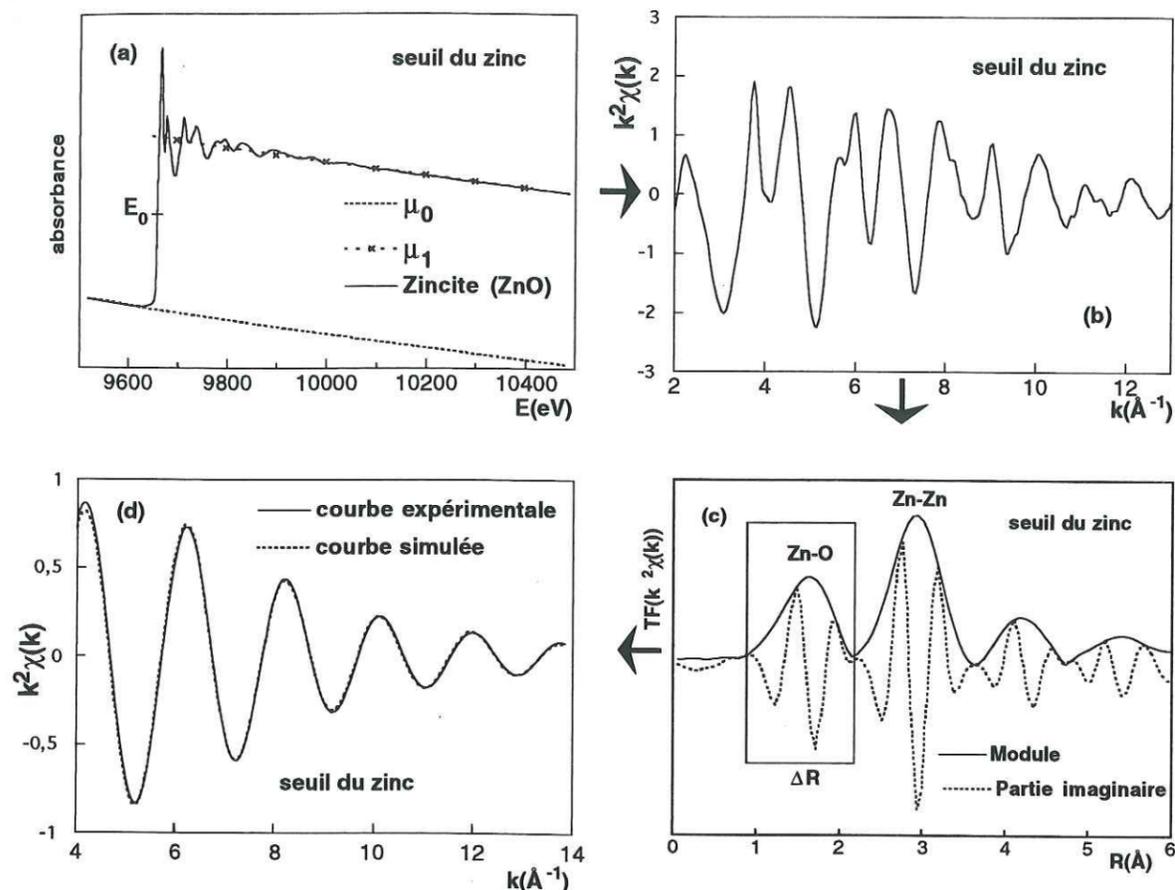


Figure A-5 : Les différentes étapes du traitement EXAFS. Exemple de la zincite (ZnO) au seuil du zinc.
 (a) : seuil d'absorption X et fonctions μ_0 et μ_1 ; (b) : Spectre EXAFS normalisé
 (c) : FDR obtenue après transformée de Fourier ; (d) : Transformée de Fourier inverse du pic anionique et simulation

La relation entre E et k s'écrit simplement :

$$E - E_0 = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m_e} \quad \text{soit analytiquement : } k^2 \approx 0.26 \Delta E \quad [\text{A-6}]$$

E_0 : énergie d'ionisation de l'électron m_e : masse de l'électron
 h : constante de Planck

A. 3. 2. La formulation standard de l'EXAFS

La fonction $\chi(k)$ est constituée d'une somme de sinusoides amorties, chacune d'entre elles étant associée à une couche atomique entourant l'atome absorbeur. La formule standard est obtenue en faisant plusieurs approximations :

- les distances interatomiques sont distribuées de façon harmonique
- le photoélectron est rétrodiffusé vers l'atome central, les chemins de diffusions multiples ne sont pas pris en compte
- l'échantillon est isotrope (poudre parfaite)

Elle est rigoureusement valable pour les seuils K et L_I où l'électron est dans l'état initial s et final p ($l=1$). Pour les seuils L_{II} et L_{III} , la formule se complique car la symétrie de l'onde sortante est p et l'état final est de symétrie s ($l=0$) ou ($l=2$). Il a été montré que l'intensité de transition $p \rightarrow s$ était très faible ($\sim 10-20\%$) si bien que l'analyse des spectres au seuil L_{III} (Pb) est conduite comme si la transition était unique comme pour le seuil k.

La formule standard de l'EXAFS s'écrit :

$$\chi(k) = -S_0^2 \sum_i N_i \frac{|f_i(\pi, k)|}{kR_i^2} e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{\frac{-2R_i}{\lambda(k)}} \sin(2kR_i + \phi_i(\pi, k) + 2\delta_i(k)) \quad [\text{A-7}]$$

$$\Leftrightarrow \chi(k) = A(k) \sin(2kR + \phi(k))$$

Elle se compose de différents termes

S_0^2 : Le terme de réduction d'amplitude dû aux effets multiélectroniques ($S_0^2 \approx 1$)

N_i : Le nombre de voisins de type i situés à la distance R_i de l'atome absorbeur

$|f_i(\pi, k)|$: L'amplitude de rétrodiffusion des voisins atomiques de type i

σ^2 : Le facteur de Debye-Waller (terme de désordre dans l'approximation d'une distribution gaussienne)

λ : Le libre parcours moyen de l'électron $\lambda(k) = 2k/L$

$\delta_i(k)$: Le déphasage de l'atome central

$\phi_i(k)$: Le déphasage d'un atome voisin rétrodiffuseur

Ces termes peuvent être classés en deux catégories. Le nombre d'atomes N présent dans chaque couche atomique à une distance R, le terme de Debye-Waller (σ) et le paramètre L associé au libre parcours moyen de l'électron λ sont des termes structuraux. L'analyse EXAFS consiste à évaluer ces termes, et principalement N, R, et σ . Il existe également des termes électroniques $|f_i(\pi, k)|$, ϕ_i , et δ_i . Ceux-ci ne dépendent que de la nature chimique des paires atomiques constituées par l'atome central (connu) et rétrodiffuseur (souvent inconnu). Pour une paire atomique donnée, ces termes sont connus. Les deux termes en exponentiel amortissent les oscillations. Afin de donner plus de poids aux oscillations à haut k, le signal $\chi(k)$ est souvent multiplié par k^n ($n=1, 2$ ou 3). En pratique, on trace souvent les fonctions $k\chi(k)$, $k^2\chi(k)$ ou $k^3\chi(k)$ (figure A-5). L'influence de ces paramètres sur la fonction $\chi(k)$ et la FDR est examinée dans le paragraphe A.3.4.1.

A. 3. 3. Le filtrage des contributions élémentaires

Les spectres EXAFS peuvent être comparés entre eux pour identifier les phases minérales ou organiques présentes dans un échantillon inconnu. Cependant, il est souvent plus commode de visualiser directement dans l'espace réel l'environnement structural immédiat autour de l'atome absorbeur. C'est ce qu'on appelle la "Fonction de Distribution Radiale" ou FDR (figure A-5c). Elle est obtenue en effectuant une transformée de Fourier de $k^n\chi(k)$.

La transformée de Fourier inverse d'un ou plusieurs pics de la FDR (figures A-5c et d) permet d'obtenir le signal EXAFS partiel associé aux couches atomiques qui ont été sélectionnées. En d'autres termes, cette procédure permet de s'affranchir de la sommation (Σ) sur toutes les paires atomiques de la formule [A-7]. Les paramètres structuraux R, N et σ sont alors obtenus en ajustant cette fonction partielle par une fonction théorique.

A. 3. 4. Les termes structuraux

A. 3. 4. 1. Les paramètres de phase : R et ΔE_0

On appelle "paramètre de phase" ceux qui vont avoir une influence sur la fréquence des oscillations EXAFS. Ce sont la distance interatomique R et un terme de variation d'énergie appelé ΔE_0 . Ce dernier permet de compenser une mauvaise évaluation de l'énergie d'ionisation E_0 . Une augmentation de ΔE_0 décale $\chi(k)$ vers les grandes valeurs de k et ceci surtout à bas k puisque $k = 0.5\sqrt{\Delta E}$ [A-6] (figure A-5a). Par contre, une augmentation de la distance interatomique R augmente la fréquence des oscillations sur tout l'espace en k. Si la transformée de Fourier inverse a été réalisée sur un pic qui comporte plusieurs couches atomiques, les termes de phase de chacune d'entre elles interfèrent. La fonction EXAFS partielle est alors la somme de deux sinusoides et un phénomène de battement peut se produire. Il se caractérise par une forte baisse, voire une annulation, de l'amplitude quand les deux ondes élémentaires sont en opposition de phase. Ceci se produit à des valeurs particulières de k puisque :

$$\chi(k) = A(k)\sin(2kR + \phi) \quad [A-7]$$

$$\text{On a : } 2k\Delta R = n\pi \Leftrightarrow k = \frac{n\pi}{2\Delta R} \quad [A-8]$$

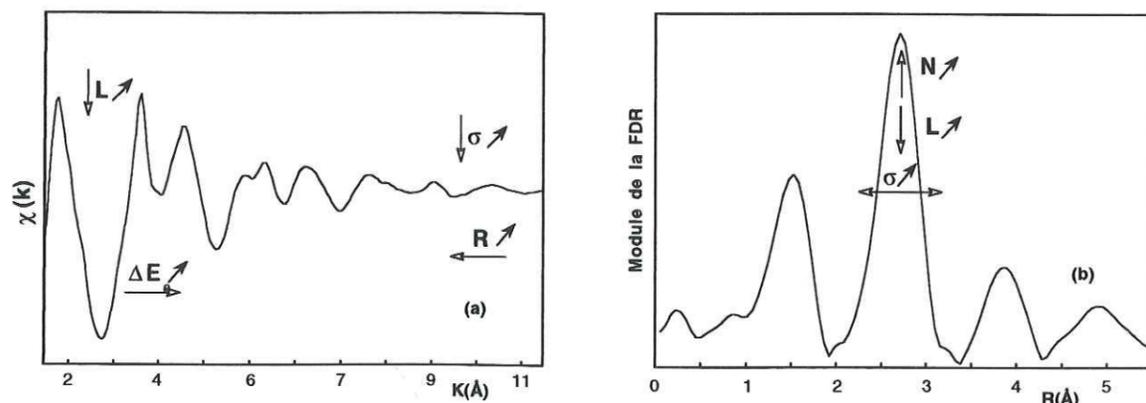


Figure A-6 : Effets des variations de certains paramètres sur le spectre EXAFS et sur le module de la FDR.

Par exemple, la ferrihydrite ($\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) comporte deux contributions Fe-Fe à 3.01 Å et 3.44 Å. La position du battement, calculée en utilisant l'équation [A-8], est donc de 10.95 Å ($n=3$) (voir la flèche sur la figure A-7).

Les spectres enregistrés dépassent rarement 14Å^{-1} soit $\Delta R_{\min} = 0.11\text{Å}$. Si l'écart des distances entre deux couches atomiques est inférieur à cette valeur limite, il ne sera pas possible de les discriminer. Dans ce cas, les paramètres structuraux obtenus correspondent à la moyenne pondérée des paramètres de chacune des couches.

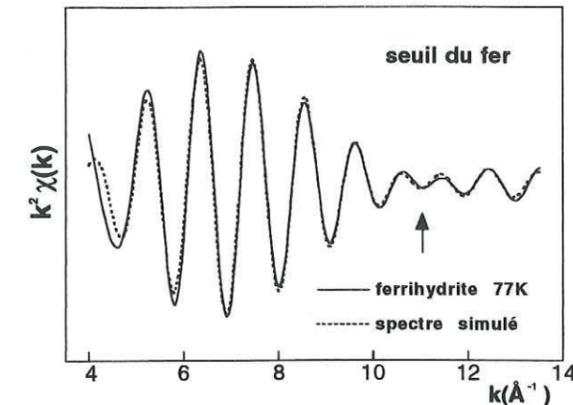


Figure A-7 : Transformée de Fourier inverse des contributions cationiques Fe-Fe de la ferrihydrite.

A. 3. 4. 2. Les paramètres d'amplitude : N, σ , λ

Les paramètres d'amplitude sont le nombre de voisins N dans chaque couche atomique, le facteur de Debye-Waller et le libre parcours moyen de l'électron $\lambda(k)$ exprimé généralement par le paramètre $L = 2k/\lambda$ présent dans les termes exponentiels de l'équation [A-7]. Quand σ et L augmentent, la courbe s'amortit rapidement à haut k. Le paramètre N varie en sens inverse de σ et L, mais heureusement, il est indépendant de k. Bien que ces 3 paramètres n'aient pas la même dépendance en k, ils sont fortement corrélés et au moins un d'entre eux doit être connu lors de l'analyse. En pratique L est déterminé sur une référence et la valeur de ce paramètre est fixée lors de l'analyse de l'échantillon inconnu.

A. 3. 4. 3. Ajustement des termes structuraux

Chaque couche atomique contient 5 paramètres à ajuster (R, N, L, σ et ΔE_0). Le nombre maximum de paramètres indépendants est fonction des intervalles sélectionnés dans l'espace réel lors de la transformée de Fourier inverse (en Å) et dans l'espace réciproque lors de la transformée directe (en Å^{-1}) (Cortes, 1988). Il s'écrit :

$$N_{\text{indep}} = \frac{2}{\pi} \Delta R \times \Delta k \quad [A-9]$$

En général, $3 \leq k \leq 14\text{Å}^{-1}$, d'où $\Delta k \approx 10\text{Å}^{-1}$ et $\Delta R = 1\text{Å}$, si un seul pic est sélectionné (figure A-5c). Par conséquent, le nombre de variables indépendantes est de 6. Sachant que pour une couche

atomique 4 paramètres sont à ajuster ; R , N , σ et ΔE , un ajustement à deux couches nécessite d'élargir ΔR pour un spectre donné.

A. 3. 5. Les termes électroniques

Les distances cristallographiques Zn-O et Zn-Zn sont respectivement de 1.98Å et de 3.23Å dans la zincite (ZnO) (Albertsson et al, 1989). Or, le pic anionique et le pic cationique sont situés à 1.6Å et 2.9Å sur la FDR ($R+\Delta R$) de ce minéral (figure A-5c). L'écart entre la distance cristallographique (R) et la position des pics sur la FDR provient de la fonction $\phi(k)$ qui est définie pour une paire atomique donnée (atome central/atome rétrodiffuseur). En pratique, on a besoin de connaître ces fonctions pour déterminer les distances interatomiques. On utilise alors des fonctions provenant de calculs *ab-initio* (les fonctions "théoriques") ou de références cristallines (les fonctions "expérimentales").

A. 3. 5. 1. Les fonctions théoriques

Mc Kale et al. (1986 ; 1988) ont calculé des fonctions théoriques pour la plupart des éléments. Ils se sont placés dans l'hypothèse de la rétrodiffusion simple et ont utilisé la formulation de l'EXAFS en onde sphérique donnée par Lee et Pendry (1975) et Ashley et Doniach (1975). Les fonctions de diffusion F et ϕ dépendent alors des distances interatomiques et elles ont été tabulées pour deux distances atome central-atome rétrodiffuseur égales à 2.5 et à 4Å. Les fonctions pour des distances intermédiaires sont alors obtenues par interpolation. On constate sur la figure A-8 que les fonctions d'amplitude des atomes légers, comme l'oxygène, décroissent de façon monotone. Par contre, pour des éléments plus lourds, elles présentent au moins un maximum se décalant à haut k quand Z augmente. La forme caractéristique des fonctions d'amplitude permet de différencier un atome léger d'un atome lourd. Par contre, elle ne permet pas de différencier deux atomes de numéro atomique proche (par exemple Mn et Zn).

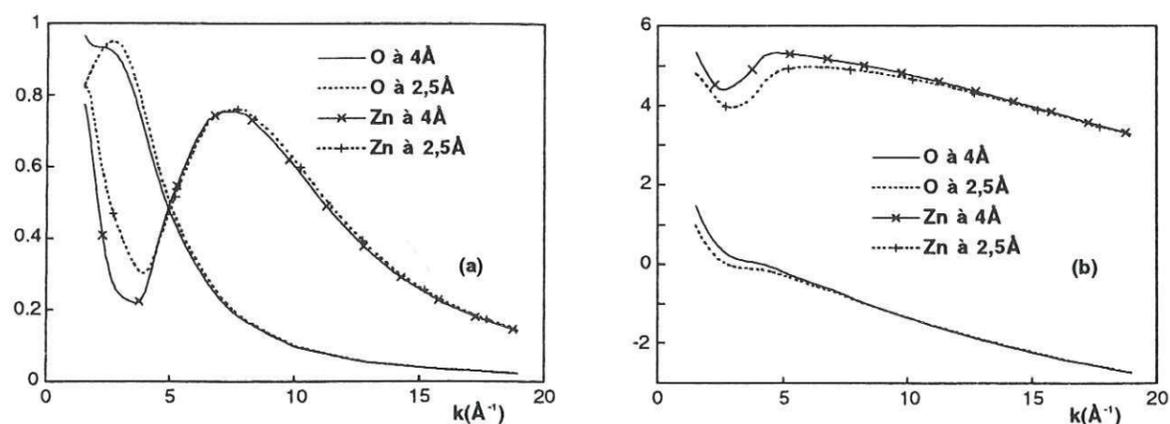


Figure A-8: Fonctions d'amplitude (a) et de phase (b) du zinc et de l'oxygène (Mc Kale et al., 1988)

A. 3. 5. 2. Les fonctions expérimentales

La précision des paramètres n'est pas toujours excellente avec les fonctions théoriques et, quand cela est possible, il est préférable d'extraire des fonctions de phase et d'amplitude expérimentales à partir de références minérales bien cristallisées dont la structure, et donc les paramètres structuraux, sont connus.

La fonction de déphasage entre l'atome central et l'atome rétrodiffuseur est déterminée pour une paire donnée. Elle ne peut donc pas être utilisée pour une paire différente. D'autre part, en raison de la dépendance en R de ces fonctions, elles doivent être utilisées dans une gamme de distances proche de celle de la référence. Enfin, l'extraction de phase d'une paire atomique n'est possible que si la contribution EXAFS peut être filtrée par la TF. Il ressort de l'ensemble de ces considérations que l'obtention de fonctions expérimentales n'est pas toujours possible ce qui explique que l'on ait recours parfois à des fonctions théoriques.

A. 4. CONCLUSION

Une analyse EXAFS peut être conduite à deux niveaux :

- Par comparaison des spectres EXAFS ou des FDR de l'échantillon inconnu avec ceux de composés de référence. Cette analyse qualitative, ou semi-quantitative, permet dans bon nombre de cas de déterminer, si ce n'est la nature exacte du composé inconnu, au moins de le classer dans une famille chimique et structurale. Il est ainsi aisé par cette méthode de différencier les composés organiques et inorganiques, les argiles et les oxydes, et pour ceux-ci les oxydes de fer et de manganèse.

- Les paramètres structuraux de l'environnement structural local autour de l'atome cible peuvent être déterminés par simulations spectrales. La précision sur les distances interatomiques est typiquement de 0.02Å pour les proches distances et 0.04Å au delà de ~3Å. La précision sur les nombres de voisins est typiquement de 20 à 30%.

Ouvrages généraux traitant de la spectroscopie EXAFS

ASHLEY C. A. et DONIACH S., *Theory of extended X-ray absorption edge fine structure (exafs) in crystalline solids*, Physical Review B, **11**, 4, 1279-1288 (1975)

BONNIN D., KAISER P., FRETIGNY C. et DESBARRES J., *Ecole du CNRS : structures fines d'absorption des rayons X : des données expérimentales à leur analyse*, Garch (1988)

STERN E. A., DURHAM P. J., HEALD S. M., KONINGSGERGER, Ed.: *Koningsberger and Prinz*, John Wiley et sons (1988)

TEO B. K., Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo (1988)

LA SPECTROSCOPIE EXAFS POLARISÉE

B. 1. PRESENTATION

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 anisotropes. Le spectre EXAFS de composés lamellaires peut s'écrire de la façon suivante (Heald et Stern, 1977) :

$$\chi(\alpha) = (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \cos^2 \alpha + \chi_{\perp} \quad [\text{B-1}]$$

où α représente l'angle entre le vecteur champ électrique \vec{E} et le plan de la préparation des lamelles. Dans le cas particulier des films d'argiles, ce plan est confondu avec le plan (a,b) des feuilletts. Les termes χ_{\parallel} et χ_{\perp} sont respectivement les spectres EXAFS obtenus lorsque le vecteur champ électrique est parallèle ($\alpha=0^\circ$) et perpendiculaire ($\alpha=90^\circ$) au plan des feuilletts. χ_{\perp} est généralement calculé par extrapolation linéaire des mesures effectuées aux angles α inférieurs à 90° .

La formule EXAFS donnée en annexe A [A-7] ne s'applique pas aux composés anisotropes. Elle comporte alors un terme d'amplitude additionnel : (Teo et Lee, 1979 ; Stern et Heald, 1983)

$$\chi(k) = \sum_i 3 \langle \cos^2 \beta \rangle \chi_{iso}^i(k) \quad [\text{B-2}]$$

β est l'angle entre le vecteur champ électrique \vec{E} et la paire atomique considérée (figure B-1a). χ_{iso} représente la fonction EXAFS d'une poudre (équation [A-7], annexe A). Quand le vecteur champ électrique \vec{E} pointe dans la direction d'un atome rétrodiffuseur donné $\beta=0$, et donc l'amplitude des oscillations EXAFS augmente d'un facteur 3 (équation [B-2]). Cet effet d'exaltation de l'amplitude permet de détecter des atomes peu rétrodiffuseurs comme Si ou Al présents par exemple dans les minéraux argileux.

Le terme de polarisation $3 \langle \cos^2 \beta \rangle$ est similaire à un facteur d'échelle et modifie le nombre de voisins. "Un nombre de voisins apparent" par opposition au nombre de voisins réellement présents autour de l'atome cible est déterminé lors des ajustements.

La figure B-1 montrée que cette technique permet de renforcer, dans une argile contenant des métaux (Me) dans sa couche octaédrique, les contributions Me-Me dans l'orientation χ_{\parallel} et Me-(Si,Al)

dans l'orientation χ_{\perp} . Dans le cas d'un phyllo-manganate, les paires Mn-Mn forment un angle $\beta=0^{\circ}$ dans l'orientation χ_{\parallel} et sont donc renforcées. Par contre, leur contribution est nulle lorsque $\alpha=90^{\circ}$ car alors $\beta=90^{\circ}$ et $3\cos^2\beta=0$ (figure B-1b).

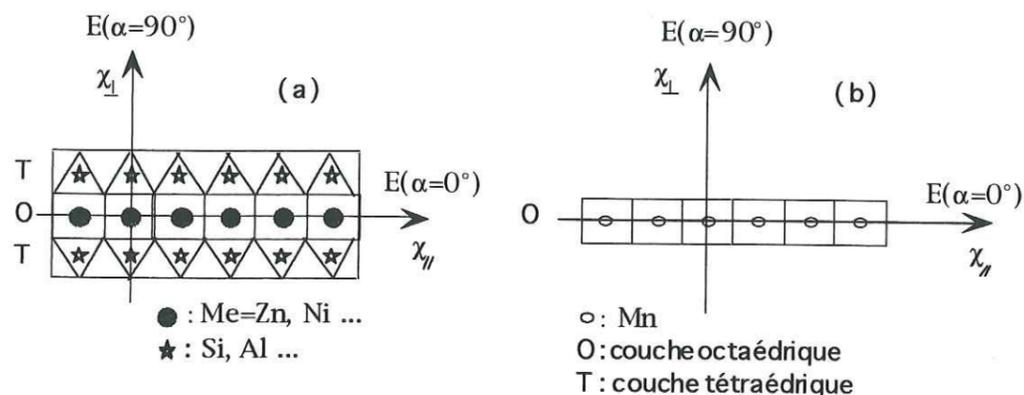


Figure B-1: Représentation structurale schématique d'une argile TOT^(a) et d'un phyllo-manganate.

B. 2. RÉALISATION DES FILMS AUTOSUPPORTÉS

Des mesures orientationnelles ont été réalisées sur des films autosupportés (FAS) de fractions argileuses extraites de sols contaminés. Les argiles, les phyllo-manganates et éventuellement d'autres minéraux lamellaires tendent à s'orienter dans le plan du film au cours de la sédimentation. De façon à obtenir la meilleure orientation possible des cristallites dans le film, les minéraux argileux ont été échangés par du sodium ce qui a pour effet de disperser les feuilletts élémentaires. On a constaté expérimentalement qu'il est préférable de concentrer la fraction argileuse à 25mg par cm³ dans de l'eau distillée contenant 0.03mol/l d'ions Na⁺ pour un bon empilement des minéraux argileux par sédimentation. Les films autosupportés sont réalisés par dépôt de 2 cm³ de cette solution dans des bouchons évidés disposés sur une feuille de mylar. Le temps de séchage est de plusieurs jours.

Bibliographie

- ALBERTSSON J., ABRAHAMS S. C. & KVICK A., Atomic displacement, anharmonic thermal vibration, expansivity and pyroelectric coefficient thermal dependences in ZnO, *Acta Crystallographica*, **B45**: 34-40 (1989)
- ALLOWAY B. J. & JACKSON. A. P., The behaviour of heavy metals in sewage sludge-amended soils, *the Science of the Total Environment*, **100**: 151-176 (1991)
- ALLOWAY B.J. & AYRES D. C., Chemical principles of environmental pollution, *Blackie academic and professional, Londres, e.d. : Chapman et Hall, seconde édition* (1997)
- ANDRA, L'industrie au regard de l'environnement en 1989. DRIRE, Douai, (1991)
- ANRED, La valorisation agricole des boues de station d'épuration urbaines., *Cahier Technique de la Direction de l'eau et de la Prévention des Pollutions et des Risques*, **23**, les Transformateurs, Ministère de l'Environnement (1988)
- AUBERT H. & PINTA M., Trace elements in soils, *Elsevier scientific publishing company* (1977)
- BAIZE D. & CHRETIEN J., Les couvertures pédologiques de la plate-forme sinémurienne en Bourgogne. Particularités morphologiques et pédo-géochimiques, *Etude et Gestion des Sols*, **2**: 7-27 (1994)
- BALISTRIERI L. S. & MURRAY L. W., The surface chemistry of δMnO_2 , *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**: 1041-1052 (1982)
- BAUMAN A. J., Desert varnish and marine ferromanganese oxide nodules: congeneric phenomena, *Nature*, **259**: 387-388 (1976)
- BELL L. C. & BLACK C. A., Crystalline phosphates produced by interaction of orthophosphate fertilizers with slightly acid and alkaline soils, *Soil Science Society of America Proceedings*, **34**: 735-740 (1970)
- BENEDETTI M. F., MILNE C. J., KINNIBURGH D. G., VAN RIESDIJK W. H. & KOOPAL L. K., Metal ion binding to humic substances: Application of the non ideal competitive adsorption model, *Environmental Science and Technology*, **29**: 446-457 (1995)
- BERRY W. L. & WALLACE A., Zinc phytotoxicity : physiological responses and diagnostic criteria for tissues and solutions, *Soil Science*, **147**: 390-421 (1989)
- BIGGINS P. D. E. & HARISON R. M., Chemical speciation of lead compounds in street dusts, *Environmental Science and Technology*, **14**: 336-339 (1980)
- BLAKE R. L., HESSEVICK R. E., ZOLTAI T. & FINGER L. W., Refinement of the hematite structure, *The American Mineralogist*, **51**: 123-129 (1966)
- BOHER P., *Journal of Solid State Chemistry*, **57**: 343 (1985)
- BOISSET M. C., Etude structurale des oxydes hydratés de fer et de manganèse. Intéraction avec une surface. Application au piégeage du plomb dans le milieu naturel, *Thèse, Université de Paris VI et de Paris VII* (1995)

- BONNEVIOT L., CLAUSE O., CHE M., MANCEAU A & DEXPERT H., EXAFS characterization of the adsorption sites of nickel ammine and ethylenediamine complexes on a silica surface, *Catalysis Today*, **6**: 39-46 (1989)
- BONNIN D., KAISER P., FRETIGNY C. & DESBARRES J., Ecole du CNRS : structures fines d'absorption des rayons X : des données expérimentales à leur analyse, *Garchy* (1988)
- BORODIN V. L., *Doklady Akademi Nauk. SSSR*, **245**: 1099 (1979)
- BOYD S. A., SOMMERS L. E. & NELSON D. W., *Soil Science Society of America Journal*, **45**: 1241-1242 (1981)
- BUFFLE J., Complexation reactions in aquatic systems, *Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, Ellis Horwood*, p692 (1988)
- BURNS R. G., BURNS V. M. & STOCKMAN H. W., A review of the todorokite-buserite problem: Implications to the mineralogy of marine manganese nodules, *The American Mineralogist*, **68**: 972-980 (1983)
- CAILLERE S., HENIN S. & RAUTUREAU M., Minéralogie des argiles. I. Structure et propriétés physico-chimiques, *Ed. : Masson, INRA actualités Scientifiques et Agronomiques*, **8**: (1982a)
- CAILLERE S., HENIN S. & RAUTUREAU M., Minéralogie des argiles. II. Classification et nomenclature, *Actualité Scientifiques de l'INRA, n°9, Ed. Masson*, (1982b)
- CAMERON D. F. & SOHN M. L., Functional group content of soil and sedimentary humic acids determined by CP/MAS ¹³C NMR related to conditional Zn²⁺ and Cd²⁺ formation constants, *the Science of the Total Environment*, **113**: 121-132 (1992)
- CHANG A. C., GRANATO T. C. & PAGE A. L., A methodology for establishing phytotoxicity criteria for chromium, copper, nickel, and zinc in agricultural land application of municipal sewage sludges, *Journal of Environmental Quality*, **21**: 521-536 (1992)
- CHANG A. C., PAGE A. L. & BINGHAM F. T., Heavy metal absorption by winter wheat following termination of cropland sludge applications, *Journal of Environmental Quality*, **11**: 705-708 (1982)
- CHARLET L. & MANCEAU A., X-ray absorption spectroscopy study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, **148**: 425-442 (1992)
- CHARLET L. & MANCEAU A., Structure, formation, and reactivity of hydrous oxide particles : insights from X-ray absorption spectroscopy, *Environmental particles*, Ed. : Buffle J, Van Leeuwen H., Lewis publ., **2**: 117-164 (1993)
- CHARLET L. & MANCEAU A., Evidence for the neoformation of clays upon sorption of Co(II) and Ni(II) on silicates, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**: 2577-2582 (1994)
- CHEVRIER G., GIESTER G., HEGER G., JAROSCH D., WILDNER M. & ZEMANN J., Neutron single crystal refinement of cerussite, PbCO₃, and comparison with other aragonite type carbonates, *Zeitschrift für Kristallographie*, **199**: 67-74 (1992)
- CHILDS C. W., Composition of iron-manganese concretions from some new zealand soils, *Geoderma*, **13**: 141-152 (1975)
- CHISWELL B. & MOKHTAR M. B., The speciation of manganese in freshwaters, *Talanta*, **33**: 669-677 (1986)
- CHUKHROV F. V., Structural varieties of todorokite, *I. G. Rev.*, **27**: 1481-1491 (1985)
- CHUKHROV F. V., GORSHKOV A. I., BERESOVSKAYA V. V. & SIVSTOV A V, New data about mineralogy of Kertch ore deposits, *Investiya Akademii Nauk, SSSR, Seriya Geologicheskaya*, **4**: 60-77 (1987)
- CHUKHROV F. V., GORSHKOV A. I., BERESOVSKAYA V. V. & SIVSTOV A. V., Contributions to the mineralogy of authigenic manganese phases from marine manganese deposits, *Mineral Deposita (Berlin)*, **14**: 249-261 (1979)
- CHUKHROV F. V., GORSHKOV A. I., RUDNITSAYA E. S., BERESOVSKAYA V. V. & SIVSTOV A. V., Manganese minerals in clays : a review, *Clays and Clay Minerals*, **28**: 346-354 (1980)
- CHUKHROV F. V., GORSHKOV A. I., SIVSTOV A V & BERESOVSKAYA V. V., Mineralogy of manganese in products of lateritic weathering, *International Geology Review, translated from K Mineralogii margantsa v Produktakh Lateritnogo Vyvtrivaniya, an SSSR Itzvestiya 1982 n°8*, 87-100, 719-730 (1983)
- CHUKHROV F. V., SAKHAROV B. A., GORSHKOV A. I., DRITS V. A. & DIKOV Y. P., Crystal structure of birnessite from the pacific ocean, *International Geology Review*, **27**: 1082-1088 (1985)
- CLAUSE O., KERMAREC M., BONNEVIOT L., VILLAIN F. & CHE M., Nickel(II) ion-support interactions as a function of preparation method of silica-supported nickel materials, *Journal of the American Chemical Society*, **114**: 4709-4717 (1992)
- COLLECTIF, Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des rayons X, *Notes techniques de l'institut de géologie, CSGS, Strasbourg* (1978)
- COMANS R. N. J. & MIDDELBURG J. J., Sorption of trace metals on calcite: Applicability of the surface precipitation model, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**: 2587-2591 (1987)
- COMPAGNON V., Focalisation sagittale, *rapport DESS*, (1994)
- CORTES R., Ecole du CNRS, Structure fine d'absorption X : des données expérimentales à leur analyse, *Garchy*, (1988)
- COTTER-HOWELLS J. D., CHAMPNESS P. E., CHARNOCK J. M. & PATTRICK R. A. D., Identification of pyromorphite in mine waste contaminated soils by ATEM and EXAFS, *European Journal of Soil Science*, **45**: 393-402 (1994)
- CRAMER S. P., Canberra : a Ge array detector for X-ray absorption spectroscopy, *Energy and Fuels*, **482-489** (1988)
- CRONAN D. S. & THOMAS R. L., Ferromanganese concretions in lake Ontario, *Canadian Journal of Earth Sciences*, **7**: 1346-1349 (1970)
- DAS A. K., CHAKRABORTY R., CERVERA M. L. & DE LA GUARDIA M., Metal speciation in solid matrices, *Talanta*, **42**: 1007-1030 (1995)
- DECARREAU A & PERUCHOT A., Néof ormation argileuse au cours d'altérations expérimentales de forstérites, en système ouvert, *Bulletin de Minéralogie (Paris)*, **103**: 344-347 (1980)
- DECARREAU A., Cristallogenèse à basse température de smectites trioctaédriques par vieillissement de coprécipités silicométalliques de formule (Si_{4-x}Al_x)M²⁺₃O₁₁.nH₂O, *Compte Rendu de l'Académie des Sciences. Série 2*, **292**: 61-64 (1981a)
- DECARREAU A., Mesure expérimentales des coefficients de partage solide/solution pour les éléments de transition A²⁺ dans les smectites magnésiennes (A=Ni, Co, Zn, Fe, Cu, Mn), *Compte Rendu de l'Académie des Sciences. Série 2*, **292**: 459-462 (1981b)
- DECARREAU A., Partitioning of divalent transition elements between octahedral sheets of trioctahedral smectites and water, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**: 1537-1544 (1985)
- DECARREAU A., Matériaux argileux. Structures, propriétés et applications, *Ed. : La Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, Paris*, (1990)

- DECARREAU A., BONNIN D., BADAUT-TRAUTH A., COUTY R. & KAISER P., Synthesis and crystallogensis of ferric smectite by evolution of Si-Fe coprecipitates in oxidizing conditions, *Clays and Clay Minerals*, **22**: 207-223 (1987)
- DERIE R., Réactivité des cendres volantes d'incinérateurs de déchets ménagers : expériences de percolation en laboratoire, *Tribune de L'eau*, **564**: 11- (1993)
- DIDIER V., MENCH M., GOMEZ A., MANCEAU A., TINET D. & JUSTE C., Réhabilitation des sols pollués par le cadmium : évaluation de l'efficacité d'amendements minéraux pour diminuer la biodisponibilité du Cd, *Compte Rendu de l'Academie des Sciences. Série 3*, **316**: 83-88 (1993)
- DORR J. V. N., CRITTENDEN M. D. & WORL R. G., Manganese, *U S G S Prof. Pap.*, **820**: 385-399 (1972)
- DOVE P. M. & RIMSTIDT J. D., Silica-water interactions, *Reviews in Mineralogy, Silica, Physical behavior, geochemistry and materials applications*, Ed. : Heaney P. J., Prewitt C. T., Gibbs G. V., *Mineral Society of America*, **29**: 259-308 (1994)
- DRITS V. A., SAKHAROV B. A. & MANCEAU A., Structure of feroxyhite as determined by simulation of X-ray diffraction curves, *Clay Minerals*, **28**: 209-222 (1993b)
- DRITS V. A., SAKHAROV B. A., SALYN A. L. & MANCEAU A., Structural model for ferrihydrite, *Clay Minerals*, **28**: 185-207 (1993a)
- DRITS V. A., SILVESTER E., GORSHKOV A. I. & MANCEAU A., The structure of monoclinic Nabirnesite and hexagonal birnessite. Part 1. Results from X-ray diffraction and selected area electron diffraction, (1997 ?), *The American Mineralogist*, *accepté*
- DUCHAUFOR P., Pédologie. Sol, végétation, environnement, *Ed. Masson*, (1995)
- DUDKA S. & CHLOPECKA A., Effect of solid phase speciation on metal mobility and phytoavailability in sludge amended soil, *Water, Air, and Soil Pollution*, **51**: 153-160 (1990)
- EFFENBERGER H., MEREITER K. & ZEMANN J., Crystal structure refinements fo magnesite, calcite rhodochrosite, siderite, smithonite, and dolomite, with discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite type carbonates, *Zeitschrift für Kristallographie*, **156**: 233-243 (1981)
- EL GHOBARY H. & LATOUCHE C., Distribution of certain metals in lithochemical fractions of sediments from the arcachon basin, southwest France: Authigenic mineral formation and pollution, *Chemical Geology*, **54**: 295-309 (1986)
- ELIAS M., DONALDSON M. J. & GIOGETTA N., Geology, mineralogy, and chemistry of lateric nickel-cobalt deposits near kalgoolie, Western Australia, *Economic Geology*, **76**: 1775-1783 (1981)
- EMMERICH W. E., LUND L. J., PAGE A. L. & CHANG A. C., Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge treated soils, *Journal of Environmental Quality*, **11**: 178-181 (1982)
- ESSINGTON M. E. & MATTIGOD S. V., Trace element solid phase associations in sewage sludge amended soil, *Soil Science Society of America Journal*, **55**: 350-356 (1991)
- FITZFERALD, Sulfate ester formation and hydrolysis: a potentially important yet often ignored aspect of the sulfur cycle of aerobic soils, *Bacteriological Reviews*, **40**: 698-721 (1976)
- FORSTNER U., Metal speciation general concepts and applications, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **51**: 5-23 (1993)
- GADDE R. R. & LAITINEN H. A., Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides, *Analytical Chemistry*, **46**: 2022-2026 (1974)
- GAIFFE M. & KUBLER B., Relationships between mineral composition and relative ages of iron nodules in jurassian soil sequences, *Geoderma*, **52**: 343-350 (1992)
- GAMBLE D., SCHNITZER M. & HOFFMAN I., *Can. J. Chem.*, **48**: 3197-3204 (1970)

- GARCIA DELGADO R. A., GARCIA HERRUZO F., GOMEZ LAHOZ C. & RODRIGEZ MAROTO J. M., Heavy metals and disposal alternatives for an anaerobic sewage sludge, *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Environmental Science and Engineering*, **A29**: 1335-1347 (1994)
- GIBBS T. C., Determination of coordination numbers and oxidation states in chromium oxides by extended X-ray absorption fine structure spectroscopy, *Journal of Materials Chemistry*, **2**: 57-64 (1992)
- GIOVANOLI R., Manganese oxide minerals, *Transactions of the 13th Congress of the International Society of Soil Science (Hamburg 13th to 20th August 1986) ; Symposia Paper. Hamburg*, 335-345 (1987)
- GOLDSCHMIDT V. M., *Geochemistry*, Ed. : Muir A. Oxford at the Clarendon Press, (1954)
- GOMEZ A., SOLDA P., LAMBROT C., WILDBERT J. & JUSTE C., Bilan des éléments traces métalliques transférés dans un sol sableux après 16 années d'apports continus et connus de boues de station d'épuration et de fumier de ferme en monoculture irriguée de maïs, *Rapport, Ministère de l'Environnement, INRA*, (1992)
- GOMEZ A., VIVES A., DIDIER-SAPPIN V., PRUNET Th., SOULET P. & CHIGNON J., Immobilisation "in situ" des métaux lourds par ajout de composés minéraux en sols pollués, *Ministère de l'Environnement, Convention de Recherche n°92056, INRA, Unité d'Agronomie, Centre de Recherche de Bordeaux, B.P. 81 33883 Villenave d'Ornon*, (1997)
- GOULON J., GOULON-GINET C., CORTES R. & DUBOIS J. M., *Journal de Physique*, **43**: 539 (1982)
- HALBACH P., GURSKY H. J., SCHIMDT-EFFING R. & MARESCH W. V., Composition and formation of fossil manganese nodules in jurassic to cretaceous radiolarites from the nicoya ophiolite complex (NW Costa Rica), *Mineralium Deposita*, **27**: 153-160 (1992)
- HAZEMANN J. L., NAYOUF K. & DE BERGEVIN F., Modelisation by finite elements of sagittal focusing, *Nuclear Instruments and Methods*, **B97**: 547-550 (1995)
- HEALD S. M. & STERN E. A., *Physical Review B*, **16**: 5549 (1977)
- HEALEY T. W., HEARING A. P. & FUERSTENAU D. W., The effect of crystal structure on the surface properties of a series of manganese dioxides, *Science*, **21**: 435-444 (1966)
- HIRNER A. V., Trace element speciation in soils and sediments using sequential chemical extraction methods, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **46**: 77-85 (1992)
- HOLTZAPFFEL T., Les minéraux argileux. Préparation, analyse diffractométrique et détermination, *Société Géologique du Nord, 59655 Villeneuve d'Ascq, publication n°12, ISSN 0291-3062* (1985)
- JAUDON P., MASSIANI C., GALEA J. & REY J., Groundwater, *The Science of the Total Environment*, **84**: 169-183 (1989)
- JONES L. H. P. & MILNE A. A., Birnessite a new manganese oxide mineral from Aberdeenshire, Scotland, *The Mineralogical Magazine*, **31**: 283-288 (1956)
- JURINAK J. J. & INOUE T. S., Some aspect of zinc and copper phosphate formation in aqueous systems, *Proceeding- Soil Science Society of America*, **26**: 144-147 (1962)
- JUSTE C. & MENCH M., Long term application of sewage sludge and its effects on metal uptake by crops, *Biochemistry of trace metals*. Ed. : D. C. Adriano, **chap.6**: 159-193 (1992)
- KALBASI M., RACZ G. J. & LEWEN-RUDGERS L. A., Reaction products and solubility of applied zinc compounds in some Manitoba soils, *Soil Science*, **125**: 55-64 (1978)
- KIRBY C. S. & RIMSTIDT J. D., Mineralogy and surface properties of municipal solid waste ash, *Environmental Science and Technology*, **27**: 652-660 (1993)

KISTER R. C., WIDMER F. & BRUNNER P. H., Behavior of chromium, nickel, copper, zinc, cadmium, mercury, and lead during pyrolysis of sewage sludge, *Environmental Science and Technology*, **21**: 704-708 (1987)

KITTRICK J. A., Control of Zn^{2+} in the soil solution by sphalerite, *Soil Science Society of America Journal*, **40**: 314-317 (1976)

KOYAMA A., KAWATA N. H., IWAZUMI T., SATO M. & MATSUSHITA T., Improvement of a sagittally focusing double crystal monochromator, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**: 916-919 (1992)

KUO S., JELLUM E. J. & BAKER A. S., Effect of soil type, liming, and sludge application on zinc and cadmium availability to swiss chard, *Soil Science*, **139**: 122-130 (1985)

LAKE D. L., KIRK P. W. W. & LESTER J. N., Fractionation, characterization, and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge amended soils: A review, *Journal of Environmental Quality*, **13**: 175-183 (1984)

LALLIER VERGES E., Micronodules de manganèse et sédiments pélagiques dans l'océan pacifique, *Thèse d'état document BRGM 119*, (1986)

LAPERCHE V., TRAINA S. J., GADDAM P. & LOGAN T. J., Chemical and mineralogical characterizations of Pb in a contaminated soil: Reactions with synthetic apatite, *Environmental Science and Technology*, **30**: 3321-3326 (1996)

LE GOLF P., BAFFIER N., BACH S. & PEREIRA-RAMOS J. P., Synthesis, ion exchange and electrochemical properties of lamellar phyllo-manganates of birnessite group, *Materials Research Bulletin*, **31**: 63-75 (1996)

LECIEJEWICZ J., On the crystal structure of tetragonal (red) PbO, *Acta Crystallographica*, **1304**-1304 (1961)

LEE P. A. & PENDRY J. B., Theory of the extended X-ray absorption fine structure, *Physical Review B*, **11**: 2795-2811 (1975)

LENT R. M., HERCZEG A. L., WELCH S. & LYONS W. B., The history of metal pollution near a lead smelter in Spencer Gulf, South Australia, *Toxicological and Environmental Chemistry*, **36**: 139-153 (1992)

LIEBHAFSKY H. A., PFEIFFER H. G., WINSLOW E. H. & ZEMANY P. D., X-ray, electrons, and analytical chemistry, *Ed. : Wiley J. & Sons*, (1972)

LINK T. E., RUBY M. V., DAVIS A. & NICHOLSON A. D., Soil lead mineralogy by microprobe: An interlaboratory comparison, *Environmental Science and Technology*, **28**: 985-988 (1994)

LINTON R. W., NATUSCH D. F. S., SOLOMON R. L. & EVANS JR C. A., Physicochemical characterization of lead in urban dusts. A microanalytical approach to lead tracing, *Environmental Science and Technology*, **14**: 159-164 (1980)

LOBARTINI J. C. & TAN K. H., Differences in humic acid characteristics as determined by carbon 13 nuclear magnetic resonance, scanning electron microscopy, and infrared analysis, *Soil Science Society of America Journal*, **52**: 125-130 (1988)

LONSDALE P., BURNS V. M. & FISK M., Nodules of hydrothermal birnessite in the caldera of a young seamount, *Journal of Geology*, **88**: 611-618 (1980)

LOUE A., Les oligo-éléments en agriculture, *Agri-Nathan international*, (1987)

MA Q. Y., TRAINA S. J., LOGAN T. J. & RYAN J. A., Effect of aqueous Al, Cd, Cu, Fe(ii), Ni, and Zn on Pb immobilization by hydroxyapatite, *Environmental Science and Technology*, **28**: 1219-1228 (1994)

MAC KALE A. G., CHAN G. S. & KNAPP G. S., *Physical Review B*, **33**: 841 (1986)

MAC KALE A. G., VEAL B. W., PAULIKAS A. P., CHAN S. K. & KNAPP G. S., Improved ab initio calculations of amplitude and phase functions for extended X-ray absorption fine structure spectroscopy, *Journal of American Chemical Society*, **110**: 3763-3768 (1988)

MANCEAU A., BOISSET M. C., SARRET G., HAZEMANN J. L., MENCH M., CAMBIER P. & PROST R., Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy, *Environmental Science and Technology*, **30**: 1540-1552 (1996)

MANCEAU A., BONNIN D., KAISER P. & FRETIGNY C., Polarized Exafs of biotite and chlorite, *Physics and Chemistry of Minerals*, **16**: 180-185 (1988)

MANCEAU A. & CALAS G., Nickel bearing clay minerals : II Intracrystalline distribution of nickel: An X-ray absorption study, *Clay Minerals*, **21**: 341-360 (1986)

MANCEAU A. & CHARLET L., X-ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface. 1. Molecular mechanism of Cr(III) oxidation on the Mn oxides, **148**: 443-458 (1992)

MANCEAU A., CHARLET L., BOISSET M. C., DIDIER B. & SPADINI L., Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic, *Applied Clay Science*, **7**: 201-223 (1992a)

MANCEAU A. & COMBES J. M., Structure of Mn and Fe oxides and oxyhydroxides : A topological approach by exafs, *Physics and Chemistry of Minerals*, **15**: 283-295 (1988)

MANCEAU A. & DRITS V. A., Local structure of ferrihydrite and ferroxihite by exafs spectroscopy, *Clay Minerals*, **28**: 165-184 (1993)

MANCEAU A., GORSHKOV A. I. & DRITS V. A., Structural chemistry of Mn, Fe, Co, and Ni in manganese hydrous oxides : Part II. Information from exafs spectroscopy and electron and X-ray diffraction, *The American Mineralogist*, **77**: 1144-1157 (1992b)

MANCEAU A., HARGE J. C., SARRET G., HAZEMANN J. L., BOISSET M. C., MENCH M., CAMBIER P. & PROST R., Direct determination of heavy metal speciation in soils by EXAFS spectroscopy, *Troisième conférence internationale sur la biochimie des éléments traces, Paris mai 1995*, (1997 ?, sous presse)

MANCEAU A. & HARGE J. C., Apport d'un biotest végétal et de la spéciation des éléments-traces à la mise au point d'une batterie de tests d'écotoxicité terrestre applicable aux sols et aux déchets, *Rapport Final, ADEME, Programme Ecotoxicité des Sols et des Déchets, Convention de Recherche N°4 93 0029*, (1996)

MASON B. & MOORE C. B., Principles of geochemistry, 4th edition, *Ed. : Wiley*, (1982)

MATTIGOD S. V., PAGE A. L. & THORNTON I., Identification of some trace metal minerals in a mine waste contaminated soil, *Soil Science Society of America Journal*, **50**: 254-258 (1986)

MENCH M., AMANS V., ARROUAYS D., DIDIER-SAPPIN V., FARGUES S., GOMEZ A., LOFFLER M. and MASSON P., *Adv. Environ. Sci.*, sous presse

MENCH M., COUSSIN F., MOCQUOT B., BUSSIÈRE S., PRUNET T. & LAGRIFFOUL A., Évaluation des apports d'un biotest végétal et de la spéciation des éléments traces à la mise au point d'une batterie de tests d'écotoxicologie terrestre applicable aux sols et aux déchets., *Rapport Final Adème, Convention n°4 93 0029, INRA Unité d'Agronomie, équipe BGETA, Villenave d'Ornon*, (1996)

MENCH M., JUSTE C. & SOLDA P., Effet de l'utilisation de boues urbaines en essai de longue durée : accumulation des métaux par les végétaux supérieurs, *Bulletin de la Société Botanique Française. Actualités Biologiques*, **139**: 141-156 (1992)

MENCH M., MANCEAU A., VANGRONSVELD J., CLIJSTERS H. & MOCQUOT B., Capacity of soil ameliorants in lowering the plant availability of sludge borne zinc, (soumis à *Environmental Science and Technology*)

- MENCH M., VANSGRONSVELD J., DIDIER V. & CLIJSTERS H., Evaluation of metal mobility, plant availability and immobilization by chemical agents in a limed silty soil, *Environmental Pollution*, **86**: 279-286 (1994)
- MILACIC R. M. & STUPAR J., Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste and sewage sludge amended soils, *Environmental Science and Technology*, **29**: 506-514 (1995)
- MOORE D. M. & REYNOLDS JR R. C., X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, *Ed. Oxford University Press*, (1989)
- NRIAGU J. O., Lead orthophosphates. IV Formation and stability in the environment, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **38**: 887-898 (1974)
- NRIAGU J. O. & PACYNA J. M., Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals, *Nature*, **333**: 134-139 (1988)
- NUFFIELD E. W., X-ray diffraction methods, *Ed. : Wiley J. & Sons*, (1966)
- O'DAY P. A., PARKS G. A. & BROWN JR G. E., Molecular structure and binding sites of cobalt(II) surface complexes on kaolinite from x-ray absorption spectroscopy, *Clays and Clay Minerals*, **42**: 337-355 (1994)
- O'NEILL P., Environmental geochemistry, second edition, *Ed. : Chapman et Hall*, (1993)
- OAKE R. J., BOOKER C. S. & DAVIS R. D., Fractionation of heavy metals in sewage sludges, *Water Science and Technology*, **17**: 587-598 (1984)
- OBERTEUFFER J. A. & IBERS J. A., A refinement of the thermal parameters of α manganese from a single crystal, *Acta Crystallographica*, **B26**: 1499-1504 (1970)
- OLEN A., Neutron diffraction studies of γ -FeOOH, *Physica Status Solidi*, **41**: 173-177 (1970)
- OLSON K. W. & SKOGERBOE R. K., Identification of soil lead compounds from automotive sources, *Environmental Science and Technology*, **9**: 227-230 (1975)
- OSTWALD J., Some observation on the 7Å X-ray reflection in marine manganese nodules, *Neues Jahrbuch fur Mineralogie Monatshefte*, **H1**: 1-8 (1984)
- OSTWALD J., Some observation of the chemical composition of chalcophanite, *Mineralogical Magazine*, **49**: 752-755 (1985)
- OSTWALD J., Some observations on the chemical composition of todorokite, *Mineralogical Magazine*, **50**: 336-340 (1986)
- PARVEEN Z., EDWARDS A. C. & CRESEER M. S., Redistribution of zinc from sewage sludge applied to a range of contrasting soils, *The Science of the Total Environment*, **155**: 161-171 (1994)
- PATTAN J. N., Manganese micronodules: A possible indicator of sedimentary environments, *Marine Geology*, **113**: 331-344 (1993)
- PERSEIL E. A. & GIOVANOLI R., Etude comparative de la todorokite d'Ambollas (Pyrénées Orientales) des manganates à 10Å rencontrés dans les nodules polymétalliques des océans ed des produits de synthèse, *Compte Rendu de l'Academie des Sciences. Paris*, **294**: 199-202 (1982)
- PETRUZZELLI G., OTTAVIANI M., LUBRANO L. & VESCHETTI E., Characterization of heavy mobile species in sewage sludge for agricultural utilization, *Agrochimica*, **38**: 277-284 (1994)
- POST J. E., Symmetry and cation displacements in hollandites: Structure refinements of hollandite, cryptomelane and priderite, *Acta Crystallographica*, **B38**: 1056-1065 (1982)
- POST J. E. & APPLEMAN D. E., Chalcophanite, $ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$: New crystal structure determinations, *The American Mineralogist*, **73**: 1401-1404 (1988)
- POST J. E. & BISH D. L., Rietveld refinement of the todorokite structure, *The American Mineralogist*, **73**: 861-869 (1988)
- POST J. E. & VELEN D R., Crystal structure determinations of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the rietveld method, *The American Mineralogist*, **75**: 477-489 (1990)
- POTTER R. M. & ROSSMAN G. R., A magnesium analogue of chalcophanite in manganese rich concretions from Baja California, *The American Mineralogist*, **64**: 1227-1229 (1979a)
- POTTER R. M. & ROSSMAN G. R., The manganese and iron oxide mineralogy of desert varnish, *Chem. Geol.*, **25**: 79-94 (1979b)
- PRASAD B., DKHAR G. D. & SINGH A. P. I., *Indian Soc. Soil Sci.*, **35**: 194-197 (1987)
- QUEVAUVILLER P., RAURET G., MUNTAU H., URE A. M., RUBIO R., LOPEZ-SANCHEZ J. F., FIEDLER H. D. & GRIEPINK B., Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **349**: 9808-814 (1994)
- RADKE A. S., TAYLOR C. M. & HEWETT D. F., Aurorite, argentian todorokite, and hydrous silver bearing lead manganese oxide, *Economic Geology*, **62**: 186-206 (1967)
- RAVSHANKAR B. R., AUCLAIR J. C. & TYAGI R. D., Partitioning of heavy metals in some Quebec municipal sludges, *Water Pollution Research Journal of Canada*, **29**: 457-470 (1994)
- RUBY M. V., DAVIS A. & NICHOLSON A., In situ formation of lead phosphates in soils as a method to immobilize lead, *Environmental Science and Technology*, **28**: 646-654 (1994)
- RUDD T., CAMPBELL J. A. & LESTER J. N., The use of model compounds to elucidate metal forms in sewage sludge, *Environmental Pollution*, **50**: 225-242 (1988)
- SAHL K., Verfeinerung der kristallstruktur von cerussit, $PbCO_3$, *Zeitschrift für Kristallographie*, **Bd139**: 215-222 (1974)
- SAPPIN DIDIER V. & GOMEZ A., Réhabilitation des sols pollués par des métaux toxiques. Exemple de l'apport de grenaille d'acier, *Analisis*, **22**: M28-M30 (1994)
- SAPPIN-DIDIER V., Utilisation de composés inorganiques pour diminuer les flux de métaux dans deux agrosystèmes pollués : étude des mécanismes impliqués par l'emploi d'un composé du fer, *Thèse de l'Université de Bordeaux I, Ecole Doctorale des Sciences Chimiques*, (1995)
- SCHLEGEL M. L., MANCEAU A. & CHARLET L., EXAFS study of Zn and ZnEDTA sorption at the goethite (α -FeOOH)/water interface, (1997)
- SCHNITZER M., Reactions between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents, *Proceeding- Soil Science Society of America*, **33**: 75-81 (1969)
- SCHWERTMANN U., Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments, *Iron in Soils and Clays Minerals Ed. : Stucki J W, Goodman B A, Schertwmann U, NATO ASI Series*, **217**: 267-308 (1988)
- SCHWERTMANN U. & CORNELL R. M., Iron oxides in the laboratory. Preparation and characterization, *VCH, Weinheim*, 137p, (1991)
- SCHWERTMANN U. & TAYLOR R. M., Iron oxides. in Minerals in the soil environment., *Ed. : Dixon J. B. et Weed S. B., 2nd edition, SSSA Book Ser. n°1 SSSA, Madison WI.*, (1989)
- SEGALEN P., Metallic oxides and hydroxides in soils of warm and humid areas of the world : Formation, identification, evolution. in Natural resources research XI soils tropical weathering., *Proceedings Banung Symp., UNESCO, Paris, 15-24, 15-24* (1971)
- SENESE N., Metal humic substance complexes in the environment. Molecular and mechanistic aspects by multiple spectroscopic approach, *Biochemistry of trace metals, Ed : D. C. Adriano*, (1992)

SENESI N. & MIANO T. M., Humic substances in the global environment and implications on human health, *Elvisier : New-York, 1367p*, (1994)

SÉRY A., MANCEAU A. & GREAVES G. N., Chemical state of Cd in apatite phosphate ores as determined by EXAFS spectroscopy, *The American Mineralogist*, **81**: 864-873 (1996)

SHANNON R. D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica*, **A32**: 751-767 (1976)

SHEPPARD M. I. & STEPHENSON M., Critical evaluation of selective extraction methods for soils and sediments, (Soumis)

SHUMAN L. M., Effects of soil temperature, moisture, and air drying on extractable manganese, iron, copper, and zinc, *Soil Science*, **130**: 336-343 (1980)

SHUMAN L. M. & HARGROVE W. L., *Soil Science Society of America Journal*, **46**: 1117-1121 (1985)

SILVESTER E., MANCEAU A. & DRITS V. A., The structure of monoclinic Na-birnessite and hexagonal birnessite. Part 2. Results from chemical studies and EXAFS spectroscopy, (1997 ?), *The American Mineralogist*, *accepté*

SKINNER B. J., BARTON P. B. & KULLERUD G., Effect of FeS on the unit cell edge of sphalerite. A revision, *Econ. Geol.*, **54**: 1040 (1959)

SPADINI L., MANCEAU A., SCHINDLER P. W. & CHARLET L., Structure and stability of Cd²⁺ surface complexes on ferric oxides, *Journal of Colloid and Interface Science*, **168**: 73-86 (1994)

SPOSITO G., LUND L. J. & CHANG A. C., Trace metal chemistry in arid zone field soils amended with sewage sludge: 1 Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases, *Soil Science Society of America Journal*, **46**: 260-264 (1982)

STAHLI E., Ph D Thesis, Universität Bern, (1968)

STEPHENS P. W., ENG P J & TSE T., Construction and performance of a bent crystal X-ray monochromator, *Rev. Sci. Instrum.*, **64**: 374-378 (1993)

STERITT R. M. & LESTER J. N., Concentrations of heavy metals in forty sewage sludges in England, *Water, Air, and Soil Pollution*, **14**: 125-131 (1981)

STERN E. A. & HEALD S. M., Basic principles and applications of EXAFS, "*Handbook on Synchrotron Radiation*", Ed. : Koch E., North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 955-1014 (1983)

STIPP S. L., HOHELLA Jr M. F., PARKS G. A. & LECKIE J. O., Cd²⁺ uptake by calcite, solid state diffusion, and the formation of solid solution: Interface process observed with near surface sensitive techniques (XPS, LEED, and AES), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**: 1941-1954 (1992)

STONE A. T., GODTFREDSSEN K. L. & DENG B., Sources and reactivity of reductant encountered in aquatic environments, Eds. : G Bidoglio and W Stumm *Chemistry of aquatic systems : Local and global perspectives*, ECSC, EEC, EAEC, Brussels, 337-374 (1994)

SZYTULA A., BUREWICZ A., DIMITRIJEVIC Z., KRASNICKI S., RZANY H., TODOROVIC J., WANIC A. & WOLSKI W., Neutron diffraction studies of α -FeOOH, *Physica Status Solidi*, **26**: 429-434 (1968)

TAKEMATSU N., SATO Y. & OKABE S., Factors controlling the chemical composition of marine manganese nodules and crusts: a review and synthesis, *Marine Chemistry*, **26**: 41-56 (1989)

TEMPLETON G. D. & CHASTEEN N. D., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**: 741-752 (1980)

TEO B. K. & LEE P. A., Ab initio calculation of amplitude and phase functions for extended X-ray absorption fine structure spectroscopy, *Journal of American Chemical Society*, **101**: 2815-2832 (1979)

TESSIER A., CAMPBELL P. G. C. & BISSON M., Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry*, **51**: 844-851 (1979)

TURNER S., Manganese oxide tunnel structures and their intergrowths, *Science*, **203**: 456-458 (1979)

TURNER S. & BUSECK P. R., Todorokites: A new family of naturally occurring manganese oxides, *Science*, **212**: 1024-1027 (1981)

USUI A. & MINTA N., Geochemistry and mineralogy of a modern buserite deposit from a hot spring in Hokkaido, Japan, *Clays and Clay Minerals*, **43**: 116-127 (1995)

UZOCHUKWU G. A. & DIXON J. B., Manganese oxide minerals in nodules of two soils of Texas and Alabama, *Soil Science Society of America Journal*, **50**: 1358-1363 (1986)

VAN ASSHE F. & CLIJSTERS H., A biological test system for the evaluation of the phytotoxicity of metal contaminated soils, *Environmental Pollution*, **66**: 157-172 (1990)

VAN OORT F. & THIRY M., État de la pollution, toxicité et devenir des métaux polluants d'une friche industrielle. Projet de Recherche Intégrées de la friche industrielle de Thun Saint Armand. Mortagne du Nord. LHM/RD/96/31, (1996)

VANGRONVELD J., VAN ASSCHE F. & CLIJSTERS H., Reclamation of a bare industrial area contaminated by non ferrous metals: in situ metal immobilization and revegetation, *Environmental Pollution*, **87**: 51-59 (1995)

WADSLEY A. D., The crystal structure of psilomelane, (Ba.H₂O)₂Mn₅O₁₀, *Acta Crystallographica*, **6**: 433-438 (1953)

WADSLEY A. D., The crystal structure of chalcophanite, ZnMn₃O₇.3H₂O, *Acta Crystallographica*, **8**: 165-172 (1955)

WEHRLI B., FRIEDL G. & MANCEAU A., Reaction rates and products of manganese oxidation at the sediment water interface, *Aquatic Chemistry*, **5**: 111-134 (1995)

WEISSEHORN I., MENCH M. & LEYVAL C., Bioavailability of heavy metals and arbuscular mycorrhiza in a sewage sludge amended sandy soil, *Soil Biology & Biochemistry*, **27**: 287-296 (1995)

WELCH J. E. & LUND L. J., Zinc movement in sewage sludge treated soils as influenced by soil properties, irrigation water quality, and soil moisture level, *Soil Science*, **147**: 208-214 (1989)

WHALLEY W. B., GELLATLY A. F., GORDON J. E. & HANSOM J. D., Ferromanganese rock varnish in north Norway: A subglacial origin, *Earth Surface Processes and Landforms*, **15**: 265-275 (1990)

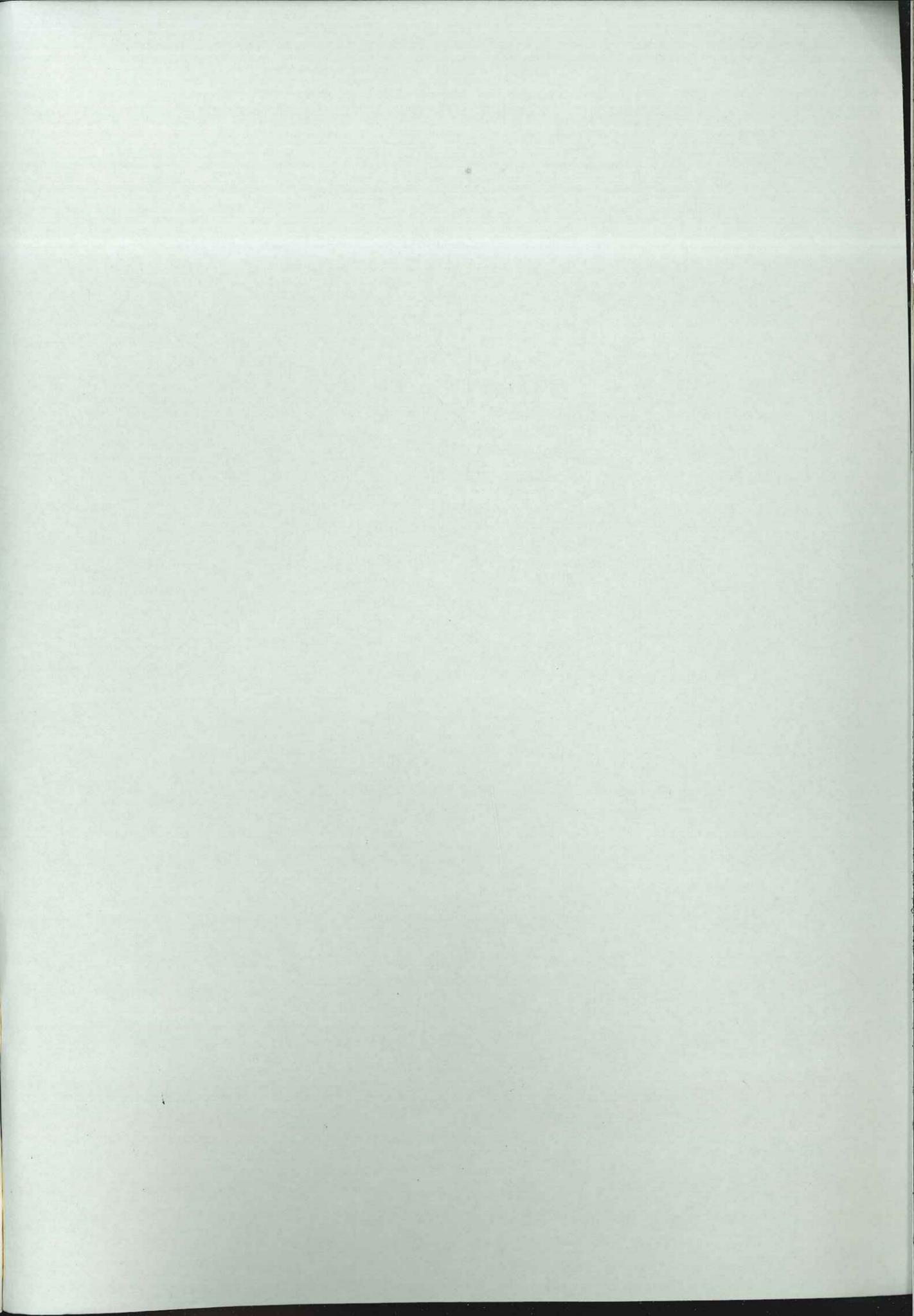
WILLIAMS D. E., VLAMIS J., PUKITE A. H. & COREY J. E., Metal movement in sludge amended soils: a nine year study, *Soil Science*, **143**: 124-130 (1987)

XU N., BROWN Jr G. E., PARKS G. A. & HOHELLA Jr M. F., Sorption mechanism of Co²⁺ at the calcite water interface (abstr.), *Abstr. Program Geol. Soc. Am. Ann. Mtg.*, **22**: (1990)

XU Y., SCHWARTZ F. W. & TRAINA S. J., Sorption of Zn²⁺ and Cd²⁺ on hydroxyapatite surfaces, *Environmental Science and Technology*, **28**: 1472-1480 (1994)

YOSHIKAWA K., The relationship between manganese minerals and metallic elements in deep sea nodules, *Marine Geology*, **101**: 267-286 (1991)

ZACHARA J. M., COWAN C. E. & RESCH C. T., Sorption of divalent metals on calcite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**: 1549-1562 (1991)



Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier
Grenoble I

Titre de l'ouvrage:

**Spéciation comparée du zinc, du
plomb et du manganèse dans des
sols contaminés**

Auteur: **Jean-Claude Hargé**

Etablissement: Laboratoire de Géophysique Interne et
Tectonophysique.

Résumé

Le risque chimique associé à la présence de métaux lourds dans les sols dépend de leur mobilité, et en conséquence de leur forme chimique. La spéciation du zinc, du plomb et du manganèse dans plusieurs sols contaminés a été étudiée en combinant la spectroscopie EXAFS, la diffraction des rayons X, des extractions chimiques et des fractionnements physiques. Le résultat le plus important de ce travail concerne la mise en évidence de la fixation du zinc et du plomb par les phyllomanganates et les silicates.

Dans le cas d'une contamination par des boues d'épandage issues d'une station d'épuration, il a été montré que dans la boue 70% du zinc était présent sous forme de sphalérite et 30% dans des composés oxygénés. Le manganèse est présent sous forme de manganate. Dans le sol contaminé par cette boue, la sphalérite est oxydée et 80% du zinc est alors lié à un phyllomanganate, la chalcophanite ($ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$).

Le second sol étudié contient des nodules siliceux millimétriques enrichis en éléments métalliques. La forme hexagonale de la birnessite, qui appartient également à la famille des phyllomanganates, a été identifiée dans les nodules. Ce minéral fixe 100% du plomb et environ 80% du zinc, le reste étant associé aux argiles.

Dans les autres sols étudiés, le zinc est majoritairement associé aux argiles quelle que soit la nature de la contamination (solvants organiques et résidus de distillation, sous-produits de fonderies plomb-zinc et résidus de dragage de canaux). A l'endroit où la pollution est la plus forte, deux silicates de zinc purs, l'hémimorphite et la willémitte, ont été identifiés.

Mots clés

spéciation - EXAFS - pollution - zinc - plomb - sol
manganèse - phyllomanganate