

THESE

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille
Spécialité : Spectrochimie, molécules, solides, réactivités

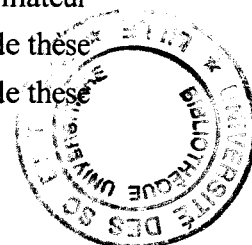
par

Sophie SOBANSKA

**Etude de la spéciation du plomb et du zinc dans des poussières
industrielles et dans un sol contaminé
Approche par méthodes spectroscopiques**

Soutenue publiquement le 15 janvier 1999 devant la commission d'examen :

A. MANCEAU (LGIT - Université de Grenoble)	Rapporteur
P. TOULHOAT (CEA Saclay - Gif/Yvette)	Rapporteur
C. BREMARD (LASIR - Université de Lille I)	Examineur
A. LABOUDIGUE (CNRSSP - Douai)	Examineur
B. LEDESERT (Sédimentologie - Université de Lille I)	Examineur
D. RIGHI (HydrASA - Université de Poitiers)	Examineur
R. GUILLERMO (Ecole des Mines de Douai)	Co-Directeur de thèse
J.P. WIGNACOURT (LCPS - Université de Lille I)	Co-Directeur de thèse



Remerciements

Ce travail a été réalisé au département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai en étroite collaboration avec le Laboratoire de Cristallogénie et Physicochimie du Solide, le Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et Raman et enfin le Laboratoire de sédimentologie et Géodynamique de l'Université de Lille 1.

Je remercie M. René Guillermo, directeur de thèse, qui a eu l'initiative de ce travail et m'a fait l'honneur de m'accorder sa confiance. Ses qualités professionnelles et humaines ont été pour moi un précieux soutien. Qu'il soit assuré aujourd'hui de ma profonde reconnaissance.

Mes remerciements s'adressent également à M. J.P. Wignacourt co-directeur de thèse.

Ma reconnaissance va également à Agnès Laboudique, Enseignant chercheur à l'Ecole des Mines et Béatrice Ledésert, Enseignant chercheur au laboratoire de Sédimentologie, qui ont suivi mon travail au quotidien. Je tiens à leur témoigner de ma gratitude pour leur disponibilité face à mes fréquentes sollicitations.

Ce travail n'aurait pas été possible sans la contribution de l'équipe du LASIR, qui m'a guidée dans le domaine de la spectrométrie Raman. Je remercie Claude Brémard qui a supervisé ces recherches. Il m'a toujours témoigné sa confiance et sa sympathie. Il a également accepté de participer au jury de thèse. Je le remercie donc doublement. J'associe à ces remerciements Jacky Laureyans qui m'a épaulé lors des manipulations de Microspectrométrie Raman.

Je remercie vivement messieurs Pierre Toulhoat, Directeur de recherche au CEA de Saclay et Alain Manceau Directeur de Recherche au LGIT de Grenoble pour avoir accepté la lourde charge de rapporteur. Je leur exprime ma profonde reconnaissance.

Je voudrais également remercier M. Dominique Righi, directeur de recherche à l'Université de Poitiers, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire pour les expériences de séparations granulométriques et magnétiques et enfin d'avoir accepté de juger mon travail.

J'associe à ces remerciements l'ensemble du personnel des différents laboratoires avec lesquels j'ai travaillé pour leur accueil et leur aide.

Que mes collègues et ami(e)s, thésard(e)s, enseignants chercheurs du LCPS, du département Chimie et du laboratoire de Sédimentologie trouvent ici le témoignage de ma sympathie.

Enfin, je n'oublie pas Thomas et Eliott qui m'ont accompagnée et soutenue de très près tout au long (ou en partie) de ce travail, je les remercie très affectueusement.

SOMMAIRE

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 : SPECIATION DES METAUX DANS LES SOLS. PRESENTATION BIBLIOGRAPHIQUE	6
1. ORIGINE DES METAUX PRESENTS DANS LES SOLS	7
2. IMPACT DES METAUX SUR L'ENVIRONNEMENT	8
3. METHODES D'ETUDE DE LA SPECIATION DES METAUX DANS LES SOLS	9
4. FIXATION DES ELEMENTS TRACES PAR LES CONSTITUANTS DU SOL	11
5. CONCLUSION : CHOIX DES TECHNIQUES POUR L'ETUDE	28
CHAPITRE 3 : PRESENTATION DU TRAVAIL	30
PRESENTATION DU TRAVAIL	31
MATERIELS ET METHODES	33
1. DESCRIPTION DU SOL	33
2. PROTOCOLE DE CONCENTRATION DES METAUX DANS LES COMPARTIMENTS ACCUMULATEURS	33
3. METHODES D'ANALYSES PHYSIQUES DE LA SPECIATION DES METAUX	35
CHAPITRE 4 : ETUDE PAR MICROSPECTOMETRIE RAMAN DE MODELES CHIMIQUES D'INTERACTION PLOMB - MINERAUX	38
1. INTRODUCTION	39
2. MODELES CHIMIQUES DE L'EVOLUTION DES COMPOSES DU PLOMB (II) (PbS, PbSO ₄ ET PbO) DANS L'ATMOSPHERE	40
3. ETUDE PAR MICROSPECTOMETRIE RAMAN DES MODELES CHIMIQUES PARTICIPANT A LA RETENTION DU PLOMB (II)	42
4. CONCLUSION	52
CHAPITRE 5 : SPECIATION DES METAUX DANS LES PARTICULES ISSUES DE PROCEDES DE RAFFINAGE DU PLOMB ET DU ZINC	53
PARTIE 1 : ETUDE DES POUSSIERS ATMOSPHERIQUES	54
1. ETUDE DES POUSSIERS A L'EMISSION	54
2. ETUDE DES RETOMBES ATMOSPHERIQUES	69
3. COMPARAISON DES POUSSIERS A L'EMISSION AVEC LES RETOMBES ATMOSPHERIQUES	70
PARTIE 2 : ETUDE DES SCORIES	71
1. ECHANTILLONNAGE ET CARACTERISATION	71
2. MORPHOLOGIE ET MICROANALYSE DES SCORIES	73
CONCLUSION	77

CHAPITRE 6 : ETUDE DE LA SPECIATION DU PLOMB ET DU ZINC DANS UN SOL POLLUE	79
INTRODUCTION	81
PARTIE 1 : ANALYSE QUANTITATIVE DES METAUX DANS LES COMPARTIMENTS ACCUMULATEURS ET COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE SPECIATION CHIMIQUE	82
1. ANALYSE QUANTITATIVE DANS LES FRACTIONS GRANULOMETRIQUES	82
2. ANALYSE QUANTITATIVE DANS LES FRACTIONS GROSSIERES TRIEES PAR COULEUR	84
3. ANALYSE QUANTITATIVE DANS LES FRACTIONS LOURDES ET MAGNETIQUES	86
4. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE SPECIATION CHIMIQUE	87
5. CONCLUSION	88
PARTIE 2 : ETUDE DE LA FRACTION < 2 µm	89
1. FRACTIONNEMENT PHYSIQUE ET CHIMIQUE DE LA FRACTION < 2 µm	89
2. IDENTIFICATION DES MINERAUX DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS PAR DIFFRACTION DES RAYONS X ET ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE	93
3. OBSERVATION ET ANALYSE DES MINERAUX DES FRACTIONS < 2 µm PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE	97
4. SPECIATION DES METAUX DANS LA FRACTION < 2 µm	101
PARTIE 3 : ETUDE DES FRACTIONS DE DIFFERENTES COULEURS (ETUDE DES LAMES MINCES	103
1. OBSERVATION PAR MICROSCOPIE OPTIQUE DES LAMES MINCES	103
2. ETUDE DES FRACTIONS COLOREES EN DIFFRACTION DES RAYONS X	104
3. OBSERVATIONS ET ANALYSES EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE	104
4. TRAITEMENT STATISTIQUE DES DONNEES MICROSONDE	107
5. ANALYSE EN MICROSPECTROMETRIE RAMAN	108
6. SPECIATION DES METAUX DANS LES FRACTIONS COLOREES	110
PARTIE 4 : ETUDE DES FRACTIONS MAGNETIQUES ET LOURDES RICHES EN FER	111
1. ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	111
2. ETUDE EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ET MICROANALYSE X	112
3. ETUDE EN MICROSCOPIE RAMAN	114
4. SPECIATION DES METAUX DANS LES FRACTIONS LOURDES ET MAGNETIQUES RICHES EN FER	117
CONCLUSION	118
DISCUSSION GENERALE	119
CONCLUSION	125
BIBLIOGRAPHIE	128
ANNEXES	138

CHAPITRE 1
INTRODUCTION

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

Les problèmes de respect de la qualité de l'environnement dans lequel nous évoluons sont de plus en plus sensibles. Ainsi, la loi sur la qualité de l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie (1996), en cours d'application, est le résultat d'une prise de conscience collective en matière de pollution atmosphérique par l'ozone et les oxydants photochimiques notamment.

Pour les sols, dans l'attente d'une loi "sur la qualité des sols" ou au moins de valeurs fixant les seuils d'intervention, les préoccupations ne sont pas moins nombreuses. Un site pollué est un site qui, du fait d'anciens dépôts de déchets ou d'infiltration de substances polluantes présente une contamination susceptible de provoquer une nuisance ou un risque pour les personnes ou l'environnement. Ces situations sont souvent dues à d'anciennes pratiques sommaires d'élimination des déchets, mais aussi à des fuites ou à des épandages délibérés ou accidentels de produits chimiques. Trois grandes catégories de sites pollués peuvent être distingués :

- les anciennes décharges réalisées sans respecter les règles techniques actuelles et notamment les décharges situées sur des sous sols fragiles et pour lesquels une pollution des eaux souterraines a été constatée,
- les dépôts de déchets ou de produits chimiques abandonnés à la suite de faillites d'entreprises ou résultant de pratiques frauduleuses d'importation ou d'élimination de déchets,
- les sols pollués par des retombées, des infiltrations ou des déversements de substances polluantes, liés à un accident de transport ou à l'exploitation passée ou présente d'une installation industrielle ou agricole.

Certains sites industriels, abandonnés ou en activité, peuvent comporter plusieurs sources de pollution. La nature et le degré de pollution pour chaque site pollué sont très variables.

Les principales activités à l'origine des pollutions sont présentées dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1 : principales activités à l'origine de la pollution

ACTIVITE	%
Industrie des métaux ferreux	19.5
Industrie chimique, parachimique, pharmaceutique	16.5
Traitement et élimination des déchets	15.6
Autres (dont agriculture, transport...)	14.5
Industrie du pétrole et du gaz naturel	12.9
Cokéfaction et usine à gaz	12
Industrie des métaux non ferreux	6

(Recensement des sites pollués par le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, 1996)

En 1996, une étude effectuée par le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement a permis de recenser 896 sites pollués dont 64 % présentent une pollution du sol ou de la nappe et 90 % sont situés dans une zone vulnérable du fait notamment de la

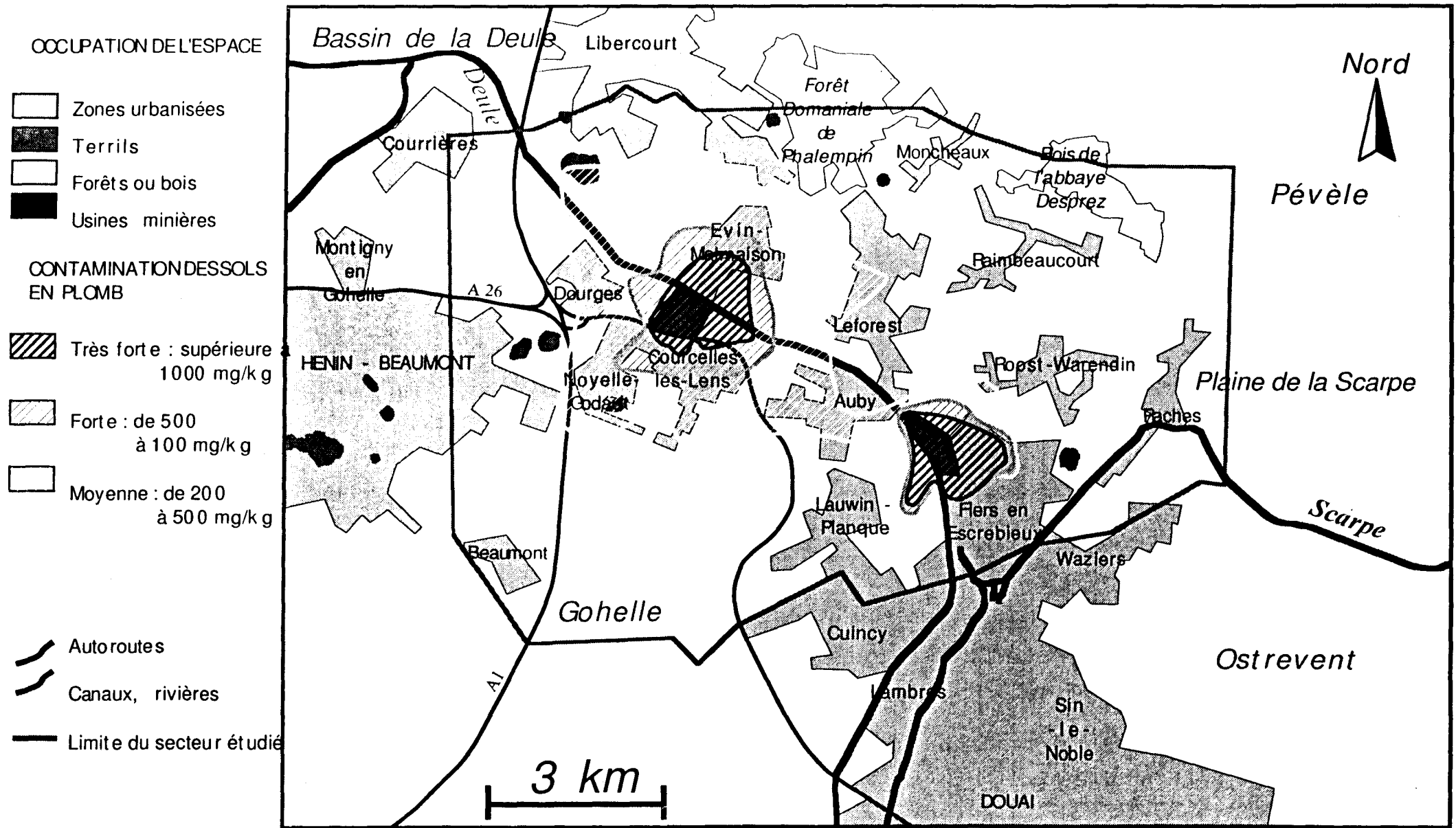


Figure 1.1 Carte de localisation du secteur étudié
(d'après carte ISA rapport PRC, mars 1996)

présence d'une zone d'habitations à moins de 100m, de cours d'eau à moins de 50m ou d'un captage d'alimentation en eau potable à proximité.

140 sites recensés sont localisés dans la région Nord – Pas de Calais, ce qui représente 15.6% de la totalité des sites pollués. Cette région est donc fortement touchée par les problèmes de pollution des sols. La diminution des activités liées à l'exploitation minière et à l'industrie métallurgique a favorisé la mise en place d'une politique de reconversion économique, sociale et environnementale. Dans ce contexte, le Conseil Régional du Nord – Pas de Calais a développé un Programme de Recherches Concertées (PRC) intitulé "Environnement et activités humaines" visant à établir les relations existant entre la qualité de l'environnement et les activités humaines dans le bassin minier du Nord – Pas de Calais.

C'est dans ce cadre que s'inscrit l'étude réalisée au cours du travail présenté dans ce mémoire.

Le PRC est divisé en trois sous-programmes :

Le premier constitue une "Approche géologique, géomécanique et hydrologique d'une région minière et industrielle". L'approche géologique a pour objectif de déterminer la répartition spatiale des vides introduits dans le sous-sol par l'exploitation houillère. Ultérieurement, ces informations permettront de modéliser la circulation d'eau souterraine dans les galeries et chantiers, de caler des modèles de comportement géomécanique des massifs rocheux excavés en prenant en compte la structure géologique locale et d'étudier le rôle des zones humides et les conditions de leur préservation.

Le deuxième sous-programme concerne les "Aspects socio-économiques des interactions environnement et activité humaine". Deux grands thèmes sont abordés. L'un se rapporte aux interactions qui existent entre l'environnement naturel et l'activité des entreprises sur une zone-test. Il comprend une recherche sur les conditions d'un développement durable de la zone. L'autre est relatif à une approche économique de la qualité du cadre du vie urbain (évaluation, acteurs mis en jeu, développement d'une démarche qualité).

Enfin, le troisième sous-programme "Etude d'un secteur pollué par les métaux" a pour objectif la caractérisation des polluants métalliques dans l'atmosphère et dans les sols ainsi que l'évaluation de leur évolution et de leur impact sur l'environnement. Trois thèmes sont développés dans ce sous-programme, l'étude du "transfert" des métaux (dispersion des poussières dans l'atmosphère, circulation verticale et horizontale des métaux dans le sol), l'étude de la "biodisponibilité" des métaux vis à vis des plantes (transfert des métaux des sols aux plantes et aux humains) et enfin l'étude de la "spéciation" des métaux dans les poussières, les sols et les plantes.

Dans le cadre de ce dernier sous-programme, la zone d'étude, située au Nord de Douai, s'étend sur 110 km² autour de deux usines de production de métaux non ferreux (usines d'Auby et de Noyelles Godault) implantées depuis le siècle dernier (figure 1.1). Avant 1970, ces usines utilisaient des procédés thermiques d'extraction du plomb et du zinc très polluants qui engendraient des émissions importantes de particules dans l'atmosphère. L'usine d'Auby, par exemple, pouvait émettre de 4 à 5 tonnes de poussières par jour (Sarcia et Talbot, 1984). Les poussières émises, riches en métaux (plomb, zinc mais aussi cadmium, cuivre, antimoine,

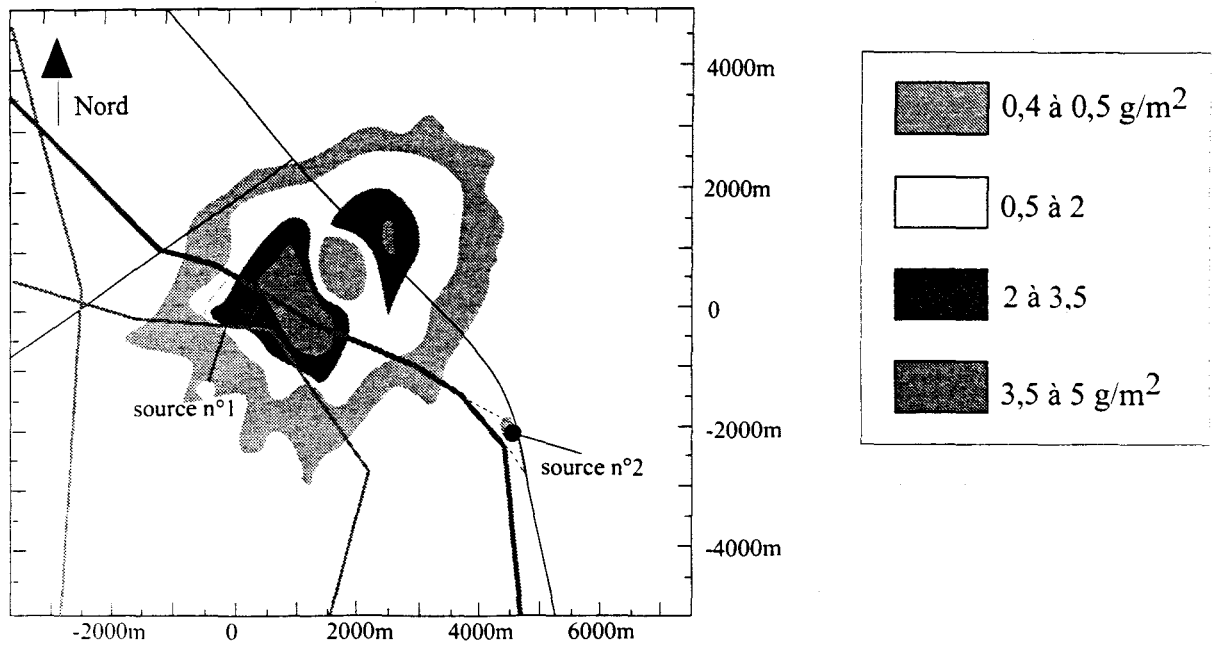


Figure 1.2 : Cartographie des retombées annuelles en plomb

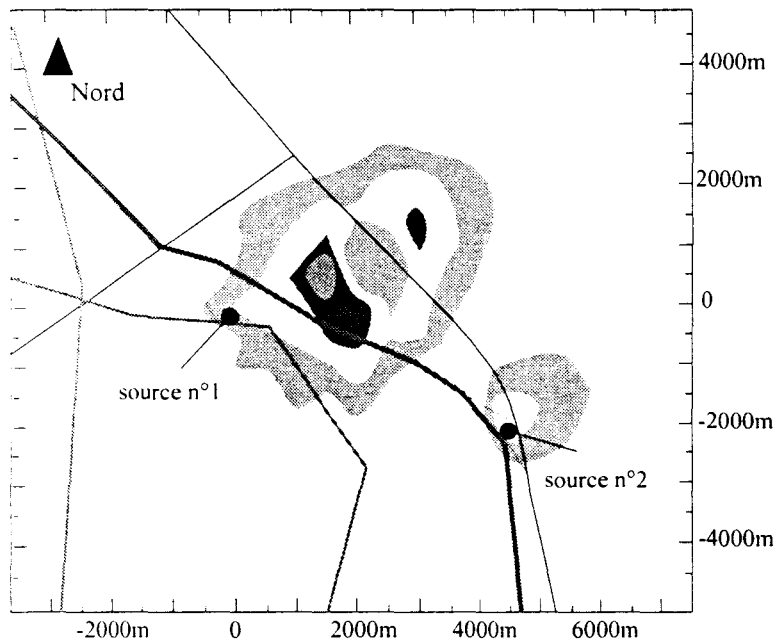





















Figure 1.3 : Cartographie des retombées annuelles en zinc


FIGURE 1.4 : CARTE PEDOLOGIQUE DES SOLS


UNITÉS CARTOGRAPHIQUES DE SOLS


-  1 : Sols hydromorphes, argileux
-  2 : Sols hydromorphes de texture variée, sur argile
-  3 : Sols très profonds, hydromorphes, de texture variée
-  4 : Sols très profonds, hydromorphes, de texture sableuse
-  5 : Sols limoneux hydromorphes sur dépôts à dominante sableuse
-  6 : Sols limoneux très profonds hydromorphes
-  - entre 0,5 et 0,8m (US61)
-  - avant 0,5m (US62)
-  7 : Sols hydromorphes de la dépression de Roost-Warendin
-  8 : Sols hydromorphes du sud de la plaine de la Scarpe
-  9 : Sols hydromorphes du marais de Roost - Warendin
-  10 : Sols hydromorphes de la vallée de la Haute Deûle
-  Sols du marais du Forest (US103)
-  11 : Sols hydromorphes du bassin amont de la Deûle
-  12 : Sols sains, crayeux
-  13 : Sols sains, limoneux, sur craie
-  14 : Sols très profonds, sains et limoneux
-  15 : Sols hydromorphes, sur colluvions
-  16 : Sols hydromorphes, sur alluvions


Zone urbanisée

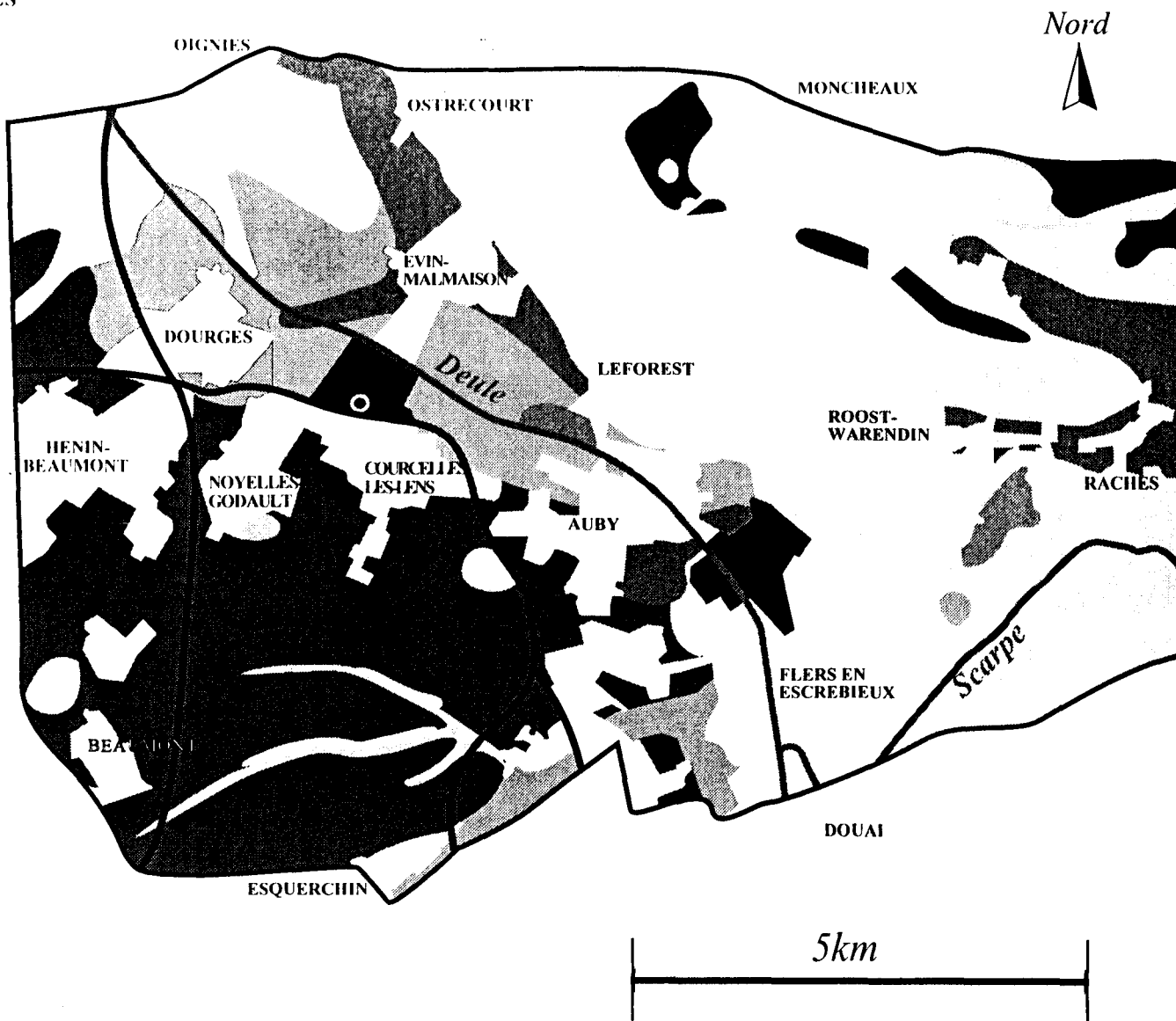
Terrils

 Usines minières

 Réseau autoroutier

 Réseau hydrographique

 Cheminée de l'usine



(d'après l'ISA
rapport PRC - mars 96)

bismuth, ...), se sont déposées sur les sols environnants, provoquant une contamination significatives des sols. Depuis 1975, l'usine d'Auby a remplacé l'ancien procédé thermique par un procédé hydrométallurgique qui réduit considérablement les rejets dans l'atmosphère puisqu'elle n'émet plus aujourd'hui que 3 tonnes de poussières par an (rapport DRIRE, 1997). L'usine de Noyelles Godault utilise toujours un procédé pyrométallurgique mais s'est équipée depuis 1970, de grosses unités de filtration des poussières et rejette aujourd'hui dans l'atmosphère 117 t/an de poussières (rapport DRIRE, 1997), dont 11 t/an de plomb et 1 t/an de zinc. En conséquence, les deux usines qui procèdent à une auto-surveillance rigoureuse de leurs rejets et qui sont régulièrement contrôlées par la DRIRE, sont actuellement en conformité avec la législation en vigueur en ce qui concerne les émissions de poussière dans l'atmosphère.

On peut donc considérer la pollution des sols autour des deux usines comme une pollution essentiellement historique.

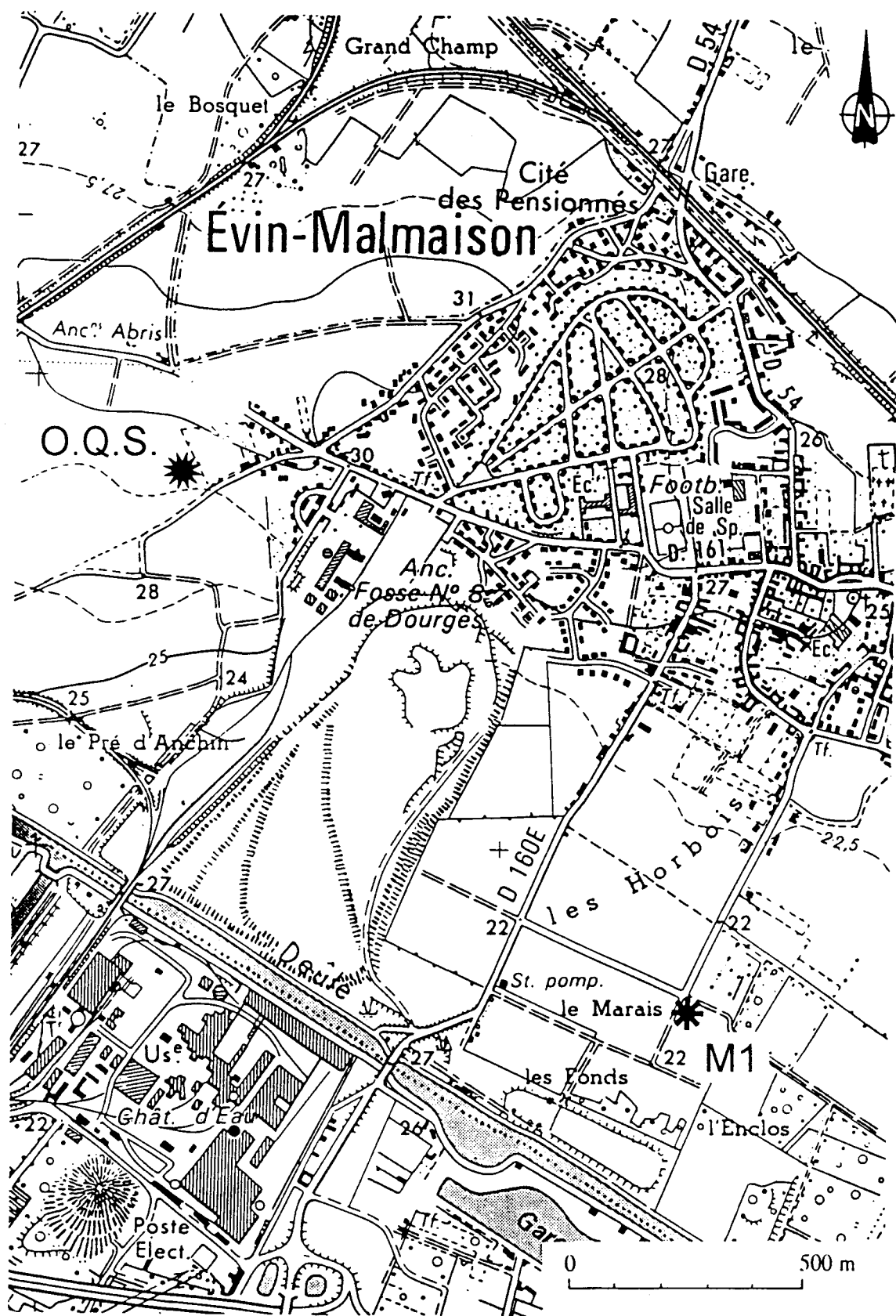
L'étude de la répartition des poussières dans l'atmosphère a été réalisée par Wroblewski (1996) selon un modèle gaussien. Les calculs de dispersion des poussières couplés aux campagnes de mesures effectuées sur le terrain ont permis d'élaborer un modèle de dispersion et de tracer des cartes des retombées annuelles en métaux. Les figures 1.2 et 1.3 présentent les cartes des retombées annuelles en plomb et en zinc dans la zone étudiée.

Parallèlement, les sols de la zone étudiée ont fait l'objet de campagnes de mesure des concentrations en métaux recensées par Perdrix (1996). Ainsi, en 1979 (Luttringer et De Cormis, 1979) une première campagne visait à déterminer les pH et les teneurs en Pb, Cd et Hg dans les sols de surface autour de l'usine de Noyelles Godault et dans les végétaux cultivés sur ces sols. Une seconde campagne de mesure en 1981-1982 (Lardiller et Guillermo, 1983), autour de la commune d'Auby a permis de déterminer les teneurs en Pb, Zn et Cd dans les sols de surface (horizon de labour) et des échantillons d'herbe collectés sur ces sols. La même stratégie d'échantillonnage a été utilisée pour ces deux campagnes de prélèvement et a permis d'établir un tracé de courbes d'iso-teneurs en plomb, zinc et cadmium autour des deux usines. Enfin, une étude géostatistique a été menée en 1995 par l'INRA dans le but, d'une part d'évaluer la fiabilité de la carte d'iso-teneurs existantes par comparaison avec une nouvelle carte calculée par krigeage, d'autre part, d'estimer la variation dans le temps des teneurs en métaux dans les sols de surface par comparaison des données obtenues en 1979 avec celles de 1995 sur des échantillons prélevés au même endroit. La carte d'iso-teneurs utilisée par les différentes équipes du PRC provient de cette dernière étude, elle est présentée en figure 1.1.

Le secteur étudié se compose de sols dont les teneurs en plomb et en zinc sont supérieures à 200 mg/kg et dépassent 1000 mg/kg lorsque l'on se rapproche des usines. Cette zone, qui appartient principalement à trois régions naturelles (le Pévèle, la Plaine de la Scarpe et la Gohelle) regroupe des sols qui se différencient par leurs caractéristiques (figure 1.4).

La diversité du secteur d'étude alliée à la complémentarité des équipes permet une étude complète du sujet. Ainsi, la caractérisation des sols et l'inventaire des métaux polluants sont respectivement réalisés par l'Institut Supérieur d'Agriculture de Lille (ISA) et l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) d'Arras et l'Université de Lille I. Les impacts sur la faune, la flore et la santé humaine sont étudiés par des équipes de recherche des Universités de Lille I et II. Le Bureau de Recherche Géologique et Minière (BRGM) a la

Figure 1.5 : Localisation du sol étudié



charge de modéliser la propagation des polluants dans la zone non saturée du sol. Enfin, l'Ecole des Mines de Douai, s'attache d'une part à modéliser la dispersion des poussières dans l'atmosphère et d'autre part à évaluer les formes physico-chimiques des métaux dans les sols.

La spéciation est un paramètre important à prendre en compte pour connaître la mobilité des métaux dans le milieu naturel (migration des cations métalliques vers les nappes phréatiques, mobilisation par les plantes,...) et donc évaluer le risque chimique associé à leur présence dans le sol. Dans ce but, le travail réalisé par Gommy (1997) au cours de sa thèse a permis d'optimiser un schéma d'extraction chimique des métaux Pb, Zn, Cd et Cu et de l'appliquer aux sols du secteur étudié.

Le travail présenté ici est complémentaire du travail de Gommy (1997) mais l'objectif consiste à déterminer les formes physico-chimiques des métaux par des techniques spectroscopiques et/ou microscopiques. Une série de sols a été choisie en commun par l'ensemble des équipes PRC travaillant sur cette zone. Parmi ceux-ci nous en avons sélectionné un localisé sur la commune d'Evin Malmaison représentatif des sols agricoles de la région noté M1 sur la figure 1.5. Ses caractéristiques pédologiques sont données sur la figure 1.6 réalisée d'après les données de l'INRA et de l'ISA (Sterckeman et Proix, 1996 ; Douay et Fourier, 1996).

Après une présentation bibliographique de la spéciation des métaux dans les sols et des techniques spectroscopiques dans le chapitre 2, nous présenteront dans le chapitre 3 les objectifs du travail et les méthodes utilisées. Le chapitre 4 sera consacré à l'étude des modèles chimiques d'interaction plomb-minéraux par microspectrométrie Raman, le chapitre 5 à l'étude de la spéciation des métaux dans les poussières et les scories industrielles. Le chapitre 6 développera la spéciation des métaux Pb et Zn dans un sol. Une discussion des résultats obtenus sera effectuée à la lumière des données bibliographiques et enfin la conclusion présentera les résultats marquants de ce travail.

Figure 1.6 : Description pédologique de la fosse étudiée

Localisation : Commune d'Evin-Malmaison

Lieu-dit : Le Marais

X = 649,42 - Y = 1303,67

Date : 12 octobre 1995

Conditions atmosphériques : Temps brumeux, sec et ensoleillé les jours précédents

Végétation : Jachère

Topographie : Fond de vallée

Altitude : 22 m

Matériau originel : Colluvions

Drainage interne : Faible

Activité biologique : Moyenne

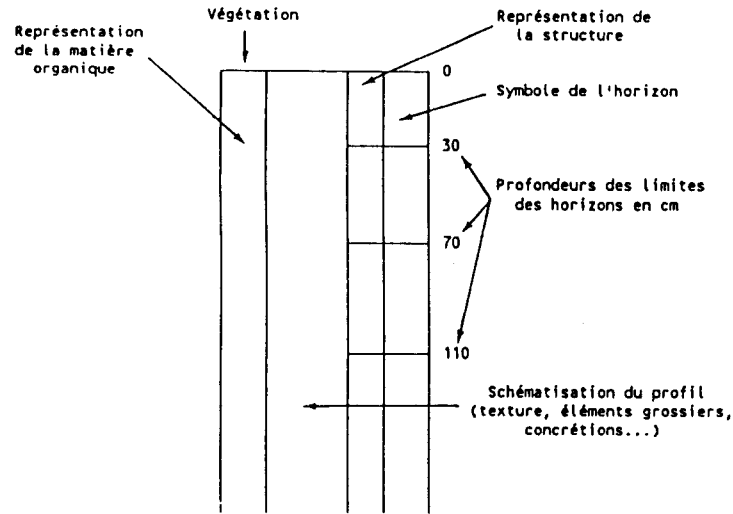
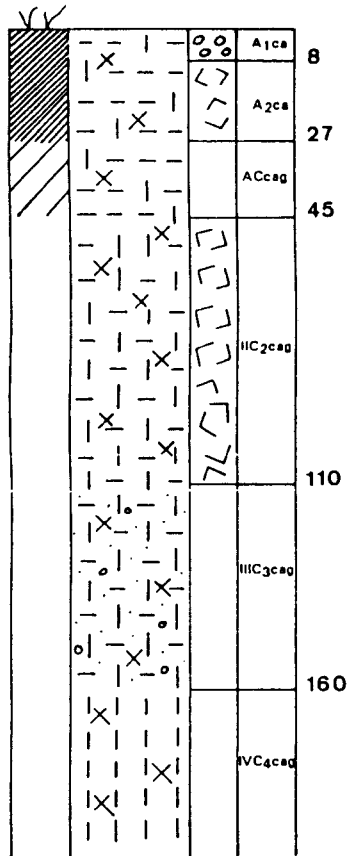
Pierrosité : Nulle

Erosion : Nulle

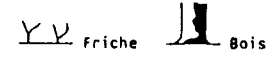
Classification des sols : COLLUVIOSOL-REDOXISOL, carbonaté, limono-argileux, sur limon.

- A₁ca** 0 à 8 cm : Argile limoneuse à argile limono-sableuse gris très foncé (10 YR 3/1) - Humide - Teneur assez forte en matière organique - Racines très nombreuses, fines, dans la masse et non déviées - Réaction faible avec HCl - Structure grenue (3 mm), nette juxtaposée à une structure grumeleuse (1 mm), nette - Pores très nombreux et très fins - Peu compact - Peu plastique - Très peu poreux - Conduits de lombrics, peu nombreux et revêtus - Petits fragments de brique, peu nombreux - Limite distincte (3 cm) et régulière.
- A₂ca** 8 à 25/30 cm : Argile limoneuse à argile limono-sableuse gris très foncé (10 YR 3/1) - Humide - Teneur assez forte en matière organique - Racines très nombreuses, fines, dans la masse et non déviées - Réaction faible avec HCl - Structure polyédrique moyenne à grossière (20 mm), peu nette - Pores peu nombreux et très fins - Compact - Peu plastique - Très poreux - Conduits de lombrics, peu nombreux et revêtus - Petits fragments de briques, peu nombreux - Limite distincte (2 cm) et ondulée.
- ACcag** 25/30 à 44/52 cm : Argile limoneuse grise (2,5 Y 5/0) - Humide - Teneur faible en matière organique - Racines nombreuses, fines, dans la masse et non déviées - Petites concrétions Fe-Mn peu abondantes - Nombreuses taches d'oxydation ocre rouge (5 YR 5/8) - Réaction moyenne avec HCl - Structure continue - Pores nombreux et très fins - Compact - Peu plastique - Poreux - Conduits de lombrics, peu nombreux et revêtus - Limite distincte (4 cm) et ondulée.
- IIIC₂ca** 44/52 à 90/130 cm : Limon à limon argileux ocre jaune (10 YR 7/6) - Humide - Racines peu nombreuses, fines, dans la masse et non déviées - Rares petites concrétions de Fe-Mn - Abondantes petites taches de carbonates - Nombreuses taches d'oxydation ocre rouge (5 YR 5/8) et taches de nature non identifiée gris pâle (7,5 YR 7/0), peu nombreuses - Réaction forte avec HCl - Structure polyédrique, peu nette - Pores très nombreux et très fins - Mince revêtement (0 à 20 %) non identifiés, beige foncé (10 YR 6/4), sur les faces verticales - Peu compact - Non plastique - Poreux - Conduits de lombrics, peu nombreux et revêtus - Limite distincte (3 cm) et irrégulière.
- IIIC₃cag** 90/130 à 160 cm : Limon argilo-sableux gris (10 YR 6/1) - Humide - Racines peu nombreuses, fines, dans la masse et non déviées - Rares petits grains calcaires, pulvérulents - Assez nombreuses taches d'oxydation rouges (2,5 YR 4/8) - Réaction forte avec HCl - Structure continue - Pores nombreux et très fins - Peu compact - Non plastique - Poreux - Limite graduelle (5 cm) et régulière.
- IVC₄cag** 160 à 200 cm : Limon beige (10 YR 7/3) - Humide - Pas de racines - Assez nombreuses taches d'oxydation rouges (2,5 YR 4/8) - Réaction forte avec HCl - Structure continue - Pores peu nombreux et très fins - Peu compact - Non plastique - Poreux.

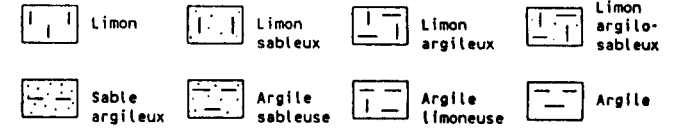
Schéma de la fosse étudiée



Végétation



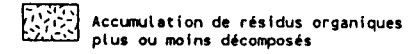
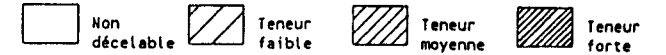
Texture des matériaux



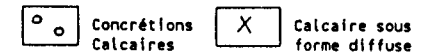
Éléments grossiers



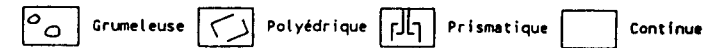
Matière organique



Concrétions et amas



Structure



Légende des schémas des profils de sols

CHAPITRE 2
SPECIATION DES METAUX DANS LES SOLS.
PRESENTATION BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 2 : SPECIATION DES METAUX DANS LES SOLS. PRESENTATION BIBLIOGRAPHIQUE

1. ORIGINE DES MÉTAUX PRÉSENTS DANS LES SOLS	7
2. IMPACT DES MÉTAUX SUR L'ENVIRONNEMENT	8
3. MÉTHODES D'ÉTUDE DE LA SPÉCIATION DES MÉTAUX DANS LES SOLS	9
3.1. Les méthodes chimiques	9
3.2. Les méthodes physiques	10
4 FIXATION DES ÉLÉMENTS TRACES PAR LES CONSTITUANTS DU SOL....	11
4.1. Comportements et mécanismes de fixation des métaux dans les sols.....	11
4.1.1. complexation de surface.....	11
4.1.2. substitution isomorphique et précipitation	12
4.2. Principaux constituants du sol responsables de la fixation des métaux	12
4.2.1. Fixation par les minéraux argileux	13
4.2.2. Fixation des métaux par les oxydes et oxy-hydroxydes.....	17
4.2.3. Fixation des métaux par les carbonates, les phosphates, les sulfates et les sulfures	23
4.2.4. Complexation des métaux par la matière organique	26
4.3. Influence des caractéristiques des sols sur la répartition des métaux.....	27
5. CONCLUSION : CHOIX DES TECHNIQUES POUR L'ÉTUDE	28

CHAPITRE 2 : SPECIATION DES METAUX DANS LES SOLS.

PRESENTATION BIBLIOGRAPHIQUE

La notion de "métaux lourds" a évolué au cours du temps. L'"Encyclopedia of Chemical Science" (1964) définissait les métaux lourds comme des éléments métalliques de densité supérieure à 4. La toxicologie des métaux de densité élevée ne cessant de se développer, de nombreux auteurs ont pris l'habitude de désigner sous le terme de "métaux lourds" tous les éléments susceptibles de présenter une certaine toxicité. C'est alors qu'apparaît une incompatibilité entre ces deux utilisations puisque le béryllium, par exemple, dont la toxicité est bien connue, est un des métaux les plus légers, avec une densité de 1.85 (Boudene, 1993).

C'est pour éviter cette ambiguïté que nous utiliserons le terme de "métaux" et non celui de "métaux lourds".

1. ORIGINE DES MÉTAUX PRÉSENTS DANS LES SOLS

Les dix éléments majeurs d'un sol sont dans l'ordre décroissant d'importance : l'oxygène, le silicium, l'aluminium, le calcium, le sodium, le magnésium, le phosphore, le fer et le titane. Ces éléments constituent plus de 99% de la croûte terrestre ; le reste représente les éléments en traces. Dans les sols naturels, la teneur en métaux dépend de la nature de la roche mère (Robert, 1996), les roches magmatiques basiques et les roches sédimentaires pélicitiques présentent des teneurs relativement élevées en métaux à l'état de traces (Merian, 1991 ; Pendias, 1992). Ces éléments à l'état de trace sont originellement présents en association avec des éléments majeurs au sein des phases minérales primaires ; c'est ce que l'on appelle le "fond géochimique".

En dehors des gisements de minerai, c'est normalement à l'état de traces que l'on devrait trouver le plomb, le zinc, le cadmium et le cuivre. Néanmoins, depuis quelques décennies, leur teneur s'est accrue avec les rejets de l'activité humaine.

Les sources de pollution métallique dans les sols sont variées, mais les trois principales sont :

- les retombées atmosphériques de particules provenant des émissions industrielles, de combustion de fuel ou du trafic automobile
- le stockage ou l'épandage de déchets industriels ou ménagers, directement par le contact du sol avec les déchets ou par l'intermédiaire des eaux de ruissellement
- les amendements agricoles, l'apport de fertilisant, l'épandage de boues de station d'épuration, de pesticides (à base de zinc), de fongicides (à base de cuivre),...

Aujourd'hui, seules les teneurs en métaux dans les sols recevant des épandages de boues de station d'épuration font l'objet d'une réglementation. Les valeurs limites acceptées en France sont fixées par la norme NF U 44041. Elles sont données dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Norme NFU44-041 : teneurs limites en métaux dans les sols

Métaux	Teneurs limites en mg/kg de sol sec
Cadmium	2
Cuivre	100
Plomb	100
Zinc	300

2. IMPACT DES MÉTAUX SUR L'ENVIRONNEMENT

Le zinc et le cuivre sont des oligo-éléments essentiels à la vie, ils entrent notamment dans la composition de certaines enzymes nécessaires au métabolisme. Toutefois, leur présence dans l'organisme au-dessus d'un certain seuil est toxique voire mortelle si l'accumulation persiste (Alloway, 1995). Le cadmium et le plomb sont parmi les éléments les plus dangereux car ils ne possèdent aucune activité biologique favorable. Le cadmium crée chez l'homme des troubles vasculaires et ralentit la croissance des végétaux. Le plomb provoque de graves troubles neurologiques (le saturnisme), et est à l'origine de maladies liées à sa fixation par les organes vitaux (reins, foie,...). Aujourd'hui les doses en deçà desquelles la présence de plomb n'est pas dangereuse, sont fixées par l'OMS à 10 microgrammes de plomb par décilitre de sang (Veron, 1995)

L'évaluation des risques liés à la présence des métaux dans les sols doit prendre en compte :

- leur mobilité, c'est à dire leur migration dans le sol vers les nappes d'eau souterraines,
- leur biodisponibilité c'est à dire leur accessibilité pour les organismes vivants (Naylor et Loehr, 1981 ; OMS, 1985 ; INERIS, 1993 ; Wixson et Davies, 1994 ; Newhook et al., 1994)
- leur toxicité.

La toxicité du plomb, du zinc, du cuivre et du cadmium peut s'exercer, dans le sol, soit directement sur les microorganismes et les invertébrés (Vangronsveld et Clijster, 1994), soit par accumulation dans la chaîne alimentaire, par le biais des animaux herbivores puis carnivores.

L'homme peut être contaminé par les ingestions de sol (c'est surtout le cas pour les jeunes enfants), par inhalations de poussières (envol de particules de sol), mais surtout par la consommation d'abats et de végétaux possédant des fortes teneurs en métaux (Wallace et Wallace, 1994) ou d'eau polluée.

La mobilité et la biodisponibilité des métaux dépendent de leur localisation vis-à-vis de la phase organo-minérale du sol. Quant à la toxicité, elle est directement corrélée à la forme physico-chimique de l'élément.

C'est pourquoi, évaluer le risque que représentent les métaux pour l'environnement passe par la connaissance la plus fine possible de leur état physico-chimique et de leur localisation dans la phase solide du sol.

3. MÉTHODES D'ÉTUDE DE LA SPÉCIATION DES MÉTAUX DANS LES SOLS

La spéciation chimique est définie selon Florence (1986) comme étant la détermination des concentrations des différentes formes physico-chimiques d'un élément, qui, réunies, donnent sa concentration totale. Dans le domaine des sols pollués, la connaissance des formes physico-chimiques des polluants apportera des éléments de prévision d'une éventuelle incidence sur l'environnement.

Il existe deux moyens d'accéder à la forme physico-chimique des métaux dans les sols : soit en utilisant des **extractions** par des réactifs **chimiques** plus ou moins sélectifs vis-à-vis des phases porteuses, c'est une **méthode** de spéciation **indirecte**, soit en utilisant des **méthodes physiques** (spectroscopies, microscopies électroniques,...) qui permettent d'accéder à la liaison métal – phase porteuse et donnant alors **directement** l'information sur la spéciation du métal.

3.1. LES METHODES CHIMIQUES

Les travaux de base sur la spéciation datent d'une trentaine d'années, ce qui explique le nombre important de publications parues sur le sujet. Il existe aujourd'hui un grand nombre de schémas de spéciation par extractions chimiques. L'application d'un tel schéma sur des constituants solides ou particulaires, permet d'obtenir la répartition des métaux dans différentes fractions du sol, grâce à des extractions chimiques sélectives. Les différents schémas se distinguent à la fois par le nombre de fractions qu'ils comportent, les réactifs utilisés et le mode de réalisation des extractions (parallèle ou séquentiel). Les schémas sont constitués de 3 à 7 fractions. Leur nom désigne le ou les composé(s) mis en solution. Les cinq fractions retrouvées le plus fréquemment dans les schémas sont :

- **la fraction échangeable** : il s'agit de la partie du métal qui peut être extraite du sol par échange cationique. Cette fraction correspond principalement aux métaux adsorbés sur les sites d'échange des argiles et de la matière organique,
- **la fraction acido soluble** : elle correspond aux constituants du sol solubles en milieu acide. Il s'agit essentiellement des constituants carbonatés,
- **la fraction réductible** : l'extraction de cette fraction conduit à la mise en solution des constituants réductibles présents dans le sol. Ces constituants sont principalement les oxydes de fer et de manganèse,
- **la fraction oxydable** : la caractérisation de cette fraction est basée sur une réaction d'oxydoréduction qui permet la libération des métaux associés aux composés oxydables présents dans les sols. Ces composés sont essentiellement la matière organique et les sulfures,

- **la fraction résiduelle** : Les métaux présents dans la fraction résiduelle sont ceux qui sont fortement associés aux minéraux les plus résistants aux agressions chimiques, tels que les silicates.

Cette technique de spéciation indirecte est très controversée. En effet, selon Martinet al. (1987), Nirel et Morel (1990) et Wallmann et al. (1995) entre autres, elle possède les inconvénients majeurs :

- de manquer de sélectivité : les extractants ne sont pas suffisamment sélectifs, rendant les conclusions de spéciation approximatives,
- de ne pas palier complètement les phénomènes de réadsorption,
- de ne pas prendre en compte les effets de matrice,
- de ne pas permettre de déterminer la forme physico-chimique des métaux,
- de ne pas reconnaître les mécanismes de piégeage.

Cependant, les extractions chimiques sont toujours très utilisées car elles permettent de donner rapidement une idée sur l'association des métaux avec les différents compartiments d'un sol et ainsi d'orienter d'autres investigations. Cela constitue donc une première approche de la spéciation qui est certainement complémentaire des investigations directes par méthodes physiques.

3.2. LES METHODES PHYSIQUES

Nous allons passer rapidement en revue les différentes techniques d'analyses physiques utilisées dans la littérature pour déterminer la spéciation des métaux dans les sols pollués. Ainsi, l'étude des avantages et inconvénients liés à l'utilisation de ces techniques orientera nos choix ultérieurs. Un récapitulatif de l'ensemble des techniques d'analyses physiques utilisées pour étudier la spéciation des métaux dans les sols est présenté en fin de chapitre.

Les techniques physiques se répartissent en deux groupes : les techniques d'analyses globales et les techniques de microanalyses. Les premières permettent essentiellement d'identifier et/ou de quantifier les éléments présents dans l'échantillon pris dans sa globalité ou échantillon massique (ICP, XRF), d'identifier les phases en présence (DRX, IR) ou, spécifique à un élément, elles donnent des informations sur son environnement direct (RPE, Mössbauer, RMN, EXAFS, XANES). Les secondes sont utilisées comme des sondes sur un volume d'analyse de l'ordre de $1\mu\text{m}^3$, elles donnent des informations locales sur la morphologie des fines particules observées (MEB, MET), sur la composition chimique du volume analysé (microanalyse X, PIXE), ou sur les phases en présence (microspectrométrie Raman).

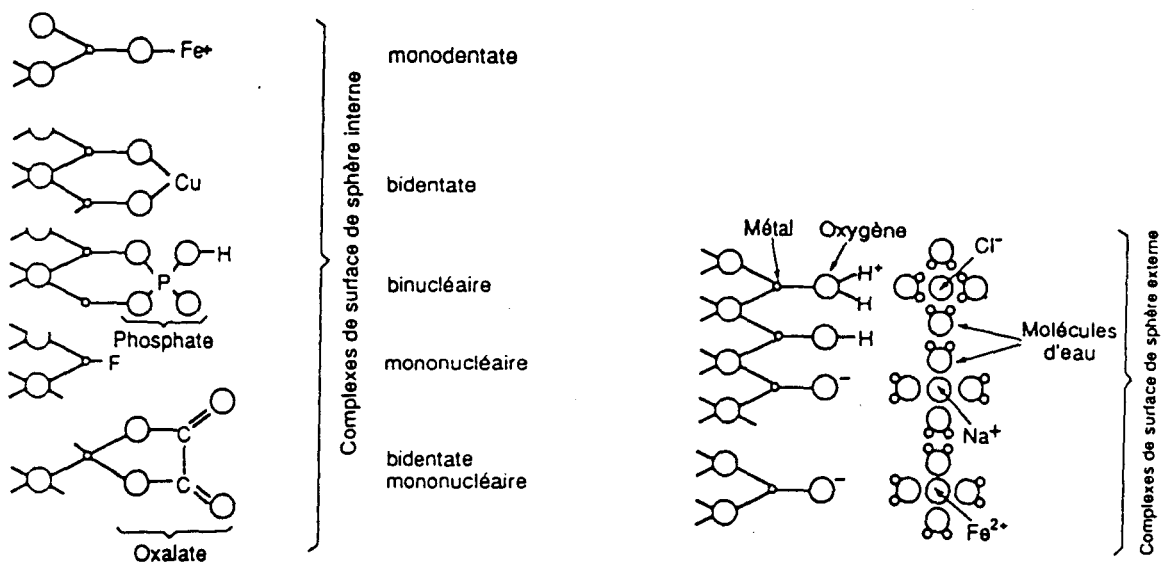


Figure 2.1 : Représentation schématique de la nature des cations et des anions sur une surface d'oxydes ou d'aluminosilicates en solution (d'après Sigg et al., 1994)

4. FIXATION DES ÉLÉMENTS TRACES PAR LES CONSTITUANTS DU SOL

4.1. COMPORTEMENTS ET MECANISMES DE FIXATION DES METAUX DANS LES SOLS

Dans les sols, les métaux se répartissent entre la solution du sol et les différents constituants de la phase solide sur lesquels ils se fixent. Ils peuvent être complexés par la matière organique ou fixés par les minéraux du sol (silicates, phosphates, sulfates, oxydes...). Les sols étant généralement des milieux oxydants, les sulfures sont 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, Eh, minéralogie du sol, hydromorphie,...; Sappin-Didier, 1995). Différents mécanismes sont impliqués dans la fixation des ions métalliques comme l'échange d'ions, l'adsorption, la coprécipitation, la complexation par la matière organique, ...

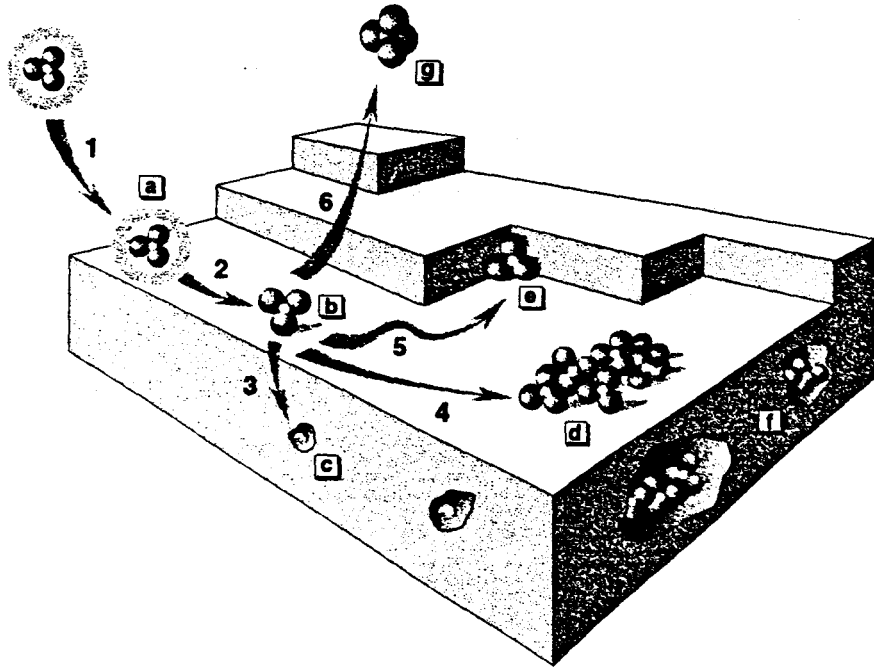
Les modèles de rétention des métaux sont de deux types. On peut distinguer les modèles empiriques ou semi-empiriques (isothermes d'adsorption de Freudlich, de Langmuir, de Kurbatov) et les modèles thermodynamiques utilisant la loi d'action de masse (Sposito, 1989). Parmi ces derniers, les modèles de complexation de surface et la théorie des échangeurs d'ions sont les deux principaux décrits dans la littérature.

4.1.1. COMPLEXATION DE SURFACE

Les solides de type oxydes métalliques, carbonates, argiles ..., lorsqu'ils sont en milieu aqueux, peuvent comporter différents types de charges à leur surface. Ces charges peuvent être dues à l'existence de substitutions isomorphiques au sein du réseau, ou à la protonation ou déprotonation de groupements fonctionnels de surface.

En conséquence, à l'interface au solide, il s'établit une distribution de charges à laquelle correspond une différence de potentiel. Par ailleurs, il existe un pH particulier qui identifie le point de charge nulle (PCN) du solide minéral pour lequel la charge globale de la surface du solide est nulle (Sigg, et al., 1994). Ce pH est caractéristique des minéraux et peut être mesuré dans l'eau pure, en présence d'un électrolyte inerte. Lorsque le pH de la solution est plus basique que le pH de PCN, les ions négatifs vont prédominer à l'interface et rendre la surface chargée négativement. Au contraire, lorsque le pH est plus acide que le pH de PCN, les espèces positives prédomineront à la surface.

La notion de complexation de surface est dérivée de la complexation en solution des ions. Selon cette théorie, la surface des solides comporte des groupements fonctionnels spécifiques qui vont réagir avec les espèces en solution en formant des complexes de surface, par liaisons covalentes ou sous forme de paires d'ions. Une des autres spécificités des modèles de complexation de surface est l'introduction de facteurs de correction électrostatique, permettant d'établir une relation entre le potentiel et les charges de surface pouvant intervenir suite aux interactions surface/solution. Ces modèles ont été principalement appliqués à l'étude de l'adsorption en surface des oxydes minéraux (silice, alumine, oxyhydroxydes de fer, ...), des carbonates (Van Cappelen et al., 1993), des sulfures (Rönngren et al., 1991), des argiles (Mahoney et Langmuir, 1991 ; Wieland et Stumm, 1992 ; Stadler et Schindler, 1993).



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 isomorphe^(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)

Figure 2.2 : Représentation des différents mécanismes de fixation des ions à l'interface solide/solution (Charlet et Manceau, 1993) :

Comme abordé précédemment, l'adsorption sur des surfaces minérales résulte de mécanismes microscopiques variés décrits entre autre par Charlet et Manceau (1993). Le pH est un paramètre important dans l'adsorption des cations métalliques car il impose les caractéristiques physico-chimiques de la surface mais aussi l'état d'hydroxylation de l'ion et sa fixation. Différents types d'interactions peuvent intervenir lors de l'adsorption :

1/ "quand un ion est attiré à la surface par des forces électrostatiques de longue distance et garde sa sphère d'hydratation, il reste dans la couche diffuse de surface du substrat (décrite par les modèles thermodynamique) ou forme un complexe de sphère externe avec les groupements réactifs de la surface". Sposito (1989) donne également à ce mécanisme la terminologie d'adsorption non spécifique.

2/ "quand l'ion perd sa sphère d'hydratation et devient directement fixé à la surface par des forces à courte distance (formation d'une liaison chimique), il forme un complexe de sphère interne avec les groupements réactifs de la surface". L'ion perd une ou des molécules d'eau et la surface joue alors le rôle d'un ligand hydroxylant. Dans la littérature on parle également d'adsorption spécifique (Sposito, 1989).

La différence entre les complexes de sphère interne et externe est illustrée sur la figure 2.1.

4.1.2. SUBSTITUTION ISOMORPHIQUE ET PRECIPITATION

Les cations métalliques adsorbés à la surface peuvent diffuser dans le réseau cristallin et combler les lacunes du solide ou se substituer aux ions initialement présents, nous sommes alors en présence de substitution isomorphique. Généralement il existe un taux de substitution limite au-delà duquel toute insertion de cation devient impossible. De plus la possibilité de substitution d'un cation par un autre dépend de leur nature atomique mais également de leur rayon cationique. Les substitutions des métaux plomb et zinc sont possibles avec les oxydes de fer principalement et avec les argiles trioctaédriques pour Zn.

La co-précipitation est définie comme étant la précipitation simultanée de deux composés. Ce type de solide est généralement formé avec des argiles, la silice amorphe, des oxydes de fer et de manganèse et surtout des carbonates et des phosphates.

La figure 2.2 résume les différents mécanismes énoncés ci dessus.

Il est à noter que ces différents mécanismes ne peuvent être mis en évidence par des études macroscopiques mais peut être étudié en utilisant des sondes moléculaires comme c'est le cas de la spectroscopie d'absorption des rayons X (Charlet et Manceau, 1993) par exemple.

4.2. PRINCIPAUX CONSTITUANTS DU SOL RESPONSABLES DE LA FIXATION DES METAUX

Parmi les minéraux des sols, les argiles, les oxydes et/ou hydroxydes de fer, de manganèse, les carbonates, les phosphates, sulfates et sulfures sont connus pour participer à la rétention des espèces métalliques. Nous allons voir à présent quels sont les composés ou constituants du sol qui participent principalement à la fixation des métaux et sur des exemples précis quels sont

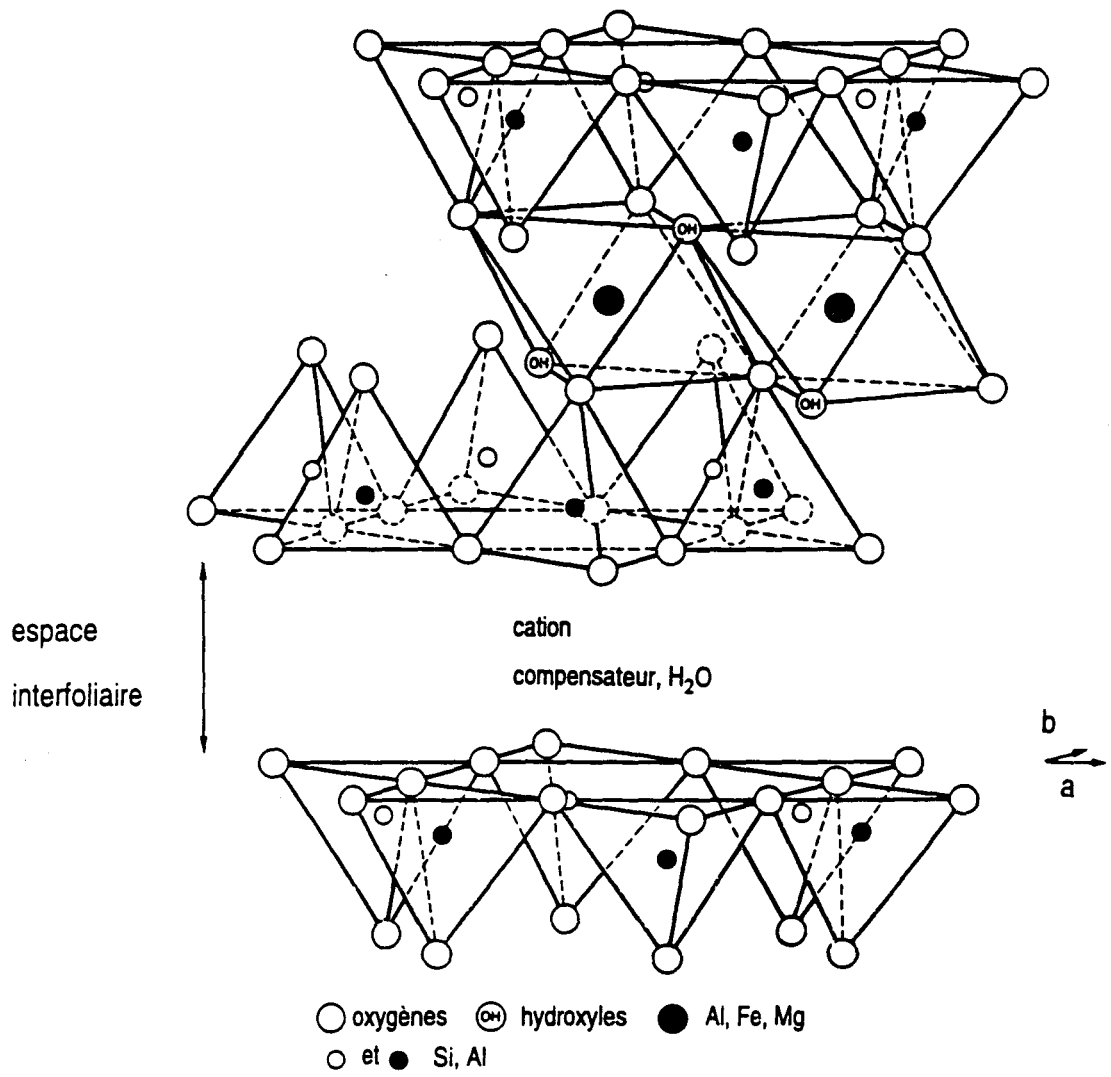


Figure 2.3 : Représentation de la structure d'une argile TOT (d'après Holtzapffel, 1985)

les mécanismes (décrits précédemment) qui sont mis en évidence lors des associations sol-métaux.

4.2.1. FIXATION PAR LES MINÉRAUX ARGILEUX

Les argiles sont des aluminosilicates de magnésium et/ou de fer, hydratés ou non, microcristallisés. Les minéraux argileux possèdent une structure en feuillets (phylites) formée d'un empilement successif d'octaèdres $[Al(O,OH)_6]$ (parfois appelés couche O) et de tétraèdres de $[SiO_4]$ (appelés couche T). Les octaèdres s'assemblent entre eux par les arêtes, alors que les tétraèdres se lient par les sommets. Les feuillets sont séparés par des espaces interfoliaires pouvant contenir des cations compensateurs de charge. L'épaisseur d'un feuillet plus un espace interfoliaire représente une distance interréticulaire d_{001} notée en Å ou nm (figure 2.3).

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 : $d_{001} = 7.1 \text{ Å}$ (kaolinite)

avec cations interfoliaires : $d_{001} = 10.1 \text{ Å}$ (halloysite)

- Les minéraux 2/1 ou TOT

sans cation interfoliaire : $d_{001} = 9.2 - 9.3 \text{ Å}$ (talc, pyrophyllite)

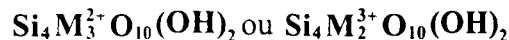
avec cations interfoliaires : $d_{001} = 10 \text{ Å}$ (illites)

avec cations + eau interfoliaires : $d_{001} = 14 - 15 \text{ Å}$ (vermiculites, smectites)

- Les minéraux 2/1/1 ou TOTO

avec une couche brucitique : $d_{001} = 14 \text{ Å}$ (chlorites)

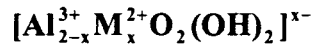
Une argile TOT idéale contient exclusivement des atomes de silicium dans ses couches tétraédriques et des cations de charge +2 ou +3 dans les couches octaédriques. Sa formule chimique, par demi maille, s'écrit alors :



Dans les tétraèdres, Si^{4+} peut être substitué par Al^{3+} (Moore et Reynolds, 1989) et éventuellement par Fe^{3+} . Pour des considérations d'ordre stérique, les substitutions isomorphiques de Si^{4+} par Zn^{2+} et Pb^{2+} dans les sites T ne sont pas possibles. Pour une substitution par l'aluminium, le tétraèdre peut s'écrire selon la formule :



Dans les octaèdres, les cations Al^{3+} peuvent être substitués par des cations de charge 3+ (Fe^{3+}), mais également 2+. Les cations Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} ainsi que la plupart des cations des éléments de transition peuvent se substituer à l'aluminium dans les couches octaédriques (Decarreau, 1985 ; Moore et Reynolds 1989). L'octaèdre est symbolisé par la formule :



Quand les octaèdres contiennent trois cations de charge 2+ par demi maille on parle d'argile trioctaédrique, quand ils contiennent 2 charges 3+ on parle alors d'argile dioctaédrique.

Il existe dans la nature des argiles qui possèdent du zinc dans les feuillets : ce sont les argiles trioctaédriques de type smectique (saponite et stevensite zincifères, Brindley et Brown, 1980). La synthèse des argiles zincifères est possible à température ambiante (Decarreau, 1981b ; Decarreau, 1985a et 1985b ; Decarreau, et al., 1987) et représente donc une immobilisation potentielle des métaux dans un sol. Une argile zincifère a été identifiée en EXAFS dans un sol pollué par Hargé (1997). Il n'est pas connu d'argile plumbifère.

Les feuillets d'argiles présentent deux types de charge :

- Une charge permanente toujours négative, résultant des substitutions isomorphiques dans les tétraèdres et/ou octaèdres par des cations de valence plus faible. Il apparaît alors une charge négative permanente sur l'un des oxygènes. Le déficit de charge est compensé par des cations interfoliaires hydratés ou non appelés cations échangeables assurant la cohésion du système. Ces cations selon leur nature (leur enthalpie d'hydratation) sont impliqués dans des interactions plus ou moins fortes avec les feuillets. Ils sont donc plus ou moins échangeables selon la force de l'interaction. Par exemple dans le cas de l'illite, les ions K^+ non hydratés sont impliqués dans les interactions fortes avec les feuillets, "fermant" ainsi l'espace interfoliaire et réduisant les possibilités d'échange cationique. Au contraire, dans le cas de la montmorillonite, les cations interfoliaires sont aisément échangeables.

- Une charge variable dépendante du pH. Les argiles, comme d'autres minéraux présentent en milieu aqueux des charges de surfaces ou des charges de bordures dues à la présence des groupements hydroxyles (silanol et aluminol). Ces groupements s'ionisent en fonction du pH et les ions H^+ peuvent s'échanger avec les ions en solution. Les charges dépendantes du pH sont alors positives ou négatives. Les argiles se présentent sous la forme de fines plaquettes qui en milieu aqueux peuvent s'associer ou se disperser selon les charges de surface des plaquettes.

Le déficit de charge des argiles se traduit par :

- la capacité d'échange cationique (CEC) dans le cas des charges permanentes. La capacité d'échange représente la charge (sous forme d'ions attirés à la surface) nécessaire pour arriver à l'électroneutralité. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100g de matériau (meq/100g).

- la formation d'une couche diffuse lorsque les argiles sont en suspension dans des solutions aqueuses. Ces argiles qui présentent une charge globalement négative, s'entourent d'un certain nombre d'ions de signe opposé qui se répartissent selon une double couche de manière à respecter l'électronégativité du système.

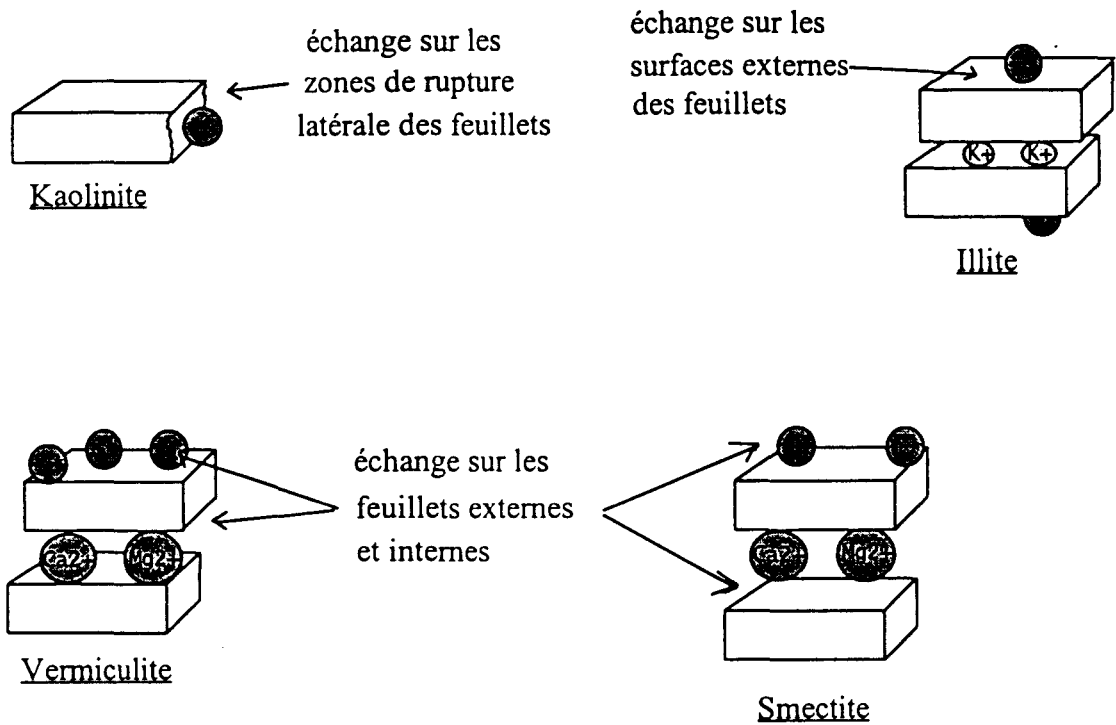


Figure 2.4 : Localisation schématique des sites de fixation des argiles (Gommy, 1997)

La densité et la localisation de la charge vont définir l'aptitude des argiles à piéger les métaux (figure 2.4).

La **kaolinite** dont la valeur de CEC est faible (5-10 meq/100g), ne présente que des sites de complexation acide-base.

Les **vermiculites** et les **illites** présentent une forte densité de charge allant de 0.6 à 1 (par $\frac{1}{2}$ maille). Alors que pour la vermiculite cela se traduit par une CEC élevée (100-250 meq/100g), la CEC de l'illite est réduite par la présence des ions K^+ dans les espaces interfoliaires (20-50 meq/100g).

La valeur de CEC des **smectites** (100 meq/100g) est plus faible que celle des vermiculites (100-150 meq/100g) car la charge globale de surface est plus faible (<0.6) ; (Vilain, 1989 ; Bonneau et Souchier, 1994 ; Duchaufour, 1995).

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont montré qu'il existe des relations d'échange entre les minéraux argileux et les solutions du sol contenant Zn^{2+} et Pb^{2+} . Ainsi, Wada et Kakuto (1980), Garcia-Miragaya et Davalos (1986) et enfin Sparks et al. (1995) ont décrit les mécanismes d'adsorption du zinc sur des kaolinites. Ils ont montré à partir de données cinétiques que dans un premier temps il se produit une réaction d'échange (selon la théorie des échangeurs d'ions) de surface induite par la charge globale de surface, puis dans un second temps quand la concentration en Zn^{2+} est supérieure à la CEC de l'argile, la liaison minéral – métal devient plus forte, l'adsorption est partiellement irréversible. Sparks et al. (1995) et Wada et Kakuto (1980) mettent en évidence, à partir des isothermes d'adsorption, des associations avec les groupements hydroxyle des sites AlOH. Or, Garcia-Miragaya et Davalos (1986) montrent par des expériences de désorption effectuées à pH acide, que le zinc reste fixé. Ils supposent alors une précipitation en surface de la kaolinite d'un silicate de zinc ou de la diffusion de Zn^{2+} dans les sites octaédriques. Bergaoui (1995) montre par RPE que l'adsorption du cuivre sur un mélange de smectite et d'oxyhydroxyde d'aluminium situé en position interfoliaire est adsorbé sur les sites AlOH formant un pilier entre les feuillets.

Une étude réalisée sur la fraction $< 2\mu m$ de plusieurs sols possédant des compositions chimiques et des propriétés physicochimiques différentes (Tiller et al., 1984) a montré que l'adsorption du zinc était spécifique ou non selon le pH et le type de minéraux argileux. Ainsi, le maximum d'adsorption spécifique est observé avec la montmorillonite ayant une surface d'échange importante (190 m^2/g) dans des conditions de pH allant de 6.5 à 8. Sur des smectites (bentonite et saponite), Ma et Uren (1998), par DRX, mesures cinétiques et extractions séquentielles, ont montré que le zinc ne s'échange pas simplement avec le potassium ou le sodium (en position interfoliaire) de la bentonite. Le zinc forme des complexes $Zn(OH)^+$ localisés en position échangeable, il se loge dans les cavités hexagonales des couches T. Une modélisation moléculaire de la structure cristalline de Zn-montmorillonites par Janeba et al. (1998) confirme les hypothèses précédentes. En effet les auteurs indiquent que Zn^{2+} hexacoordiné sous la forme $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ peut se localiser en position interfoliaire. La déshydratation de cette structure conduirait alors à la fixation de Zn^{2+} dans les cavités hexagonales des couches T.

Bien que l'adsorption de Pb soit supérieure à celle de Zn dans le cas des minéraux argileux TOT (Rybicka et al., 1995), la réaction d'échange du minéral argileux avec le zinc est

généralement plus facile qu'avec le plomb. Les études des interactions montmorillonite-métaux (Zn^{2+} et Pb^{2+}) par Brigatti et al. (1995), ont montré par des mesures de CEC et DRX que le zinc, dans un premier temps échangeable, migrait progressivement dans les couches T alors que le plomb reste toujours en position échangeable dans les espaces interfoliaires. La désorption du plomb est totale contrairement au cas du zinc.

L'étude par DRX de Ratha et Sahu (1993) sur des échantillons de sols pollués par des métaux (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) indique une variabilité des distances inter réticulaires de la montmorillonite. Les auteurs en déduisent que les argiles pourraient être responsables de l'adsorption de ces métaux en position interfoliaire. Altaner et al. (1988), Bank et al. (1989), Tinet et Laperche (1996) pour le cadmium et Liang et Sherriff (1993) pour le plomb mettent en évidence, par RMN du solide, la présence des métaux également en position interfoliaire dans des montmorillonites et vermiculites de synthèse.

Les minéraux argileux et particulièrement les smectites peuvent également co-précipiter avec des métaux (Ni, Co, Zn, Cu, Mn) pour former des solutions solides. Cette co-précipitation est favorisée par la présence d'éléments de masse atomique élevée (Alloway, 1995 ; Decarreau, 1981a et 1981b ; Decarreau, 1985). Des études de laboratoires ont montré que la fixation des métaux tels que le nickel et le cobalt sur la silice (Bonnevot et al., 1989 ; Charlet et Manceau 1994) conduisent à la formation de structures locales en surface de particule de quartz proches des structures rencontrées dans les argiles riches en nickel. Ces études sont en accord avec les études de cristallogénèse des smectites zincifères décrites plus haut (Decarreau, 1981a et 1981b ; Decarreau, 1985). En effet, il serait possible dans le milieu naturel, que les métaux et plus particulièrement le zinc, réagissent avec l'acide silicique libre ou en surface des particules pour constituer des argiles de néoformation.

Outre les précipitations, les substitutions isomorphiques in situ de métaux ont été rencontrées en laboratoire. Ainsi, l'étude par spectrométrie Infra-rouge de phlogopites de synthèses où Mg est progressivement remplacé par Fe, Co et Ni montre que le doublet à 140 cm^{-1} attribué aux vibrations des cations de la couche octaédrique de l'argile se déplace progressivement vers les plus faibles nombres d'ondes quand le numéro atomique du métal augmente, rendant compte de la substitution de Mg. La RPE permet de mettre en évidence les substitutions isomorphiques par le fer ferrique (Hall, 1980 ; Petit, 1990) ou le mode de complexation des ions Mn^{2+} dans les argiles de type smectite (Gehring et al., 1993) ou dans les kaolinites (Muller et Callas, 1993). Dans ce dernier cas, les auteurs ont montré que le cation Mn^{2+} se liait à la kaolinite sous la forme d'un complexe de sphère externe de type $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$.

Enfin, le mélange de Pb^{2+} avec une mixture ciment / argiles, conduit dans le cas d'un mélange riche en argile, à pH basique, à la formation de carbonate basique de plomb en surface des particules et à la saturation des espaces interfoliaires. A pH acide, il se forme préférentiellement des silicates de plomb (Delattre-Louvel et al., 1993). Gan et al. (1996) ayant travaillé uniquement en milieu basique, parviennent aux mêmes conclusions. Toutefois, ils précisent par microscopie de force atomique (AFM), que les carbonates basiques formés ne sont pas répartis de manière homogène sur la surface des argiles, mais forment des "îlots" de précipité.

Par ailleurs, il est à signaler que quelques auteurs (Boisset, 1995 ; Hargé, 1997) ont montré qu'il existe des précipitations de silicates de métaux dans des sols très pollués. Les auteurs suggèrent suite à une étude DRX et/ou EXAFS la présence de composés définis tels que des

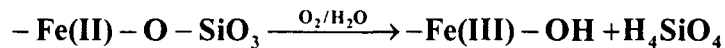
silicates de plomb (PbSiO_3) ou de zinc (hémimorphite : $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ et willémité : Zn_2SiO_4).

En conclusion, le zinc se fixe sur les argiles en position interfoliaire (avec ou sans sphère d'hydratation selon les conditions), il se fixerait préférentiellement dans les cavités hexagonales des couches T ; ou bien Zn coprécipite pour former dans la plupart des cas des smectites trioctaédriques. Dans tous les cas, Zn est rapidement immobilisé par les argiles. Quant au plomb, il se fixe soit en position interfoliaire et devient alors facilement échangeable, soit il précipite sous forme de carbonate basique ou de silicate, selon les conditions de pH, en surface des minéraux argileux ce qui l'immobilise. Par ailleurs, de nombreuses études cinétiques montrent que les smectites sont d'une manière générale de très bon adsorbants des métaux.

4.2.2. FIXATION DES METAUX PAR LES OXYDES ET OXY-HYDROXYDES

4.2.2.1. LES OXYDES DE FER

Le fer est un des éléments les plus abondants dans l'écorce terrestre, il représente 5% en masse de la totalité des éléments. Il est présent dans les minéraux primaires de type pyroxènes, amphiboles, péridots, spinelles, micas... Au cours de la pédogenèse, le fer ferreux présent dans les silicates s'oxyde et s'hydrolyse en fer ferrique selon la réaction :



Le fer(III) peut alors être piégé dans des minéraux secondaires de type sulfates, phosphates, phyllosilicates, oxydes ou hydroxydes de fer, Les oxydes et oxy-hydroxydes de fer constituent les principales formes du fer du sol. Les principales variétés des minéraux de fer existant dans le milieu pédologique sont résumées dans le tableau 2.2 :

Tableau 2.2 : Caractéristiques structurales et chimiques des principaux oxydes et oxy-hydroxydes de fer (simplifié d'après Cornell, 1996)

Nom	Formule	système cristallin	produit de solubilité pKs
Oxydes :			
Hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	rhomboédrique	~ 42.5
Maghémite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	cubique ou trigonal	40.5
Magnétite	Fe_3O_4	cubique (spinelle)	~ 40.5
Ferrihydrite	$5\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	hexagonale	~ 38
Oxy-hydroxydes :			
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	orthorhombique	~ 43
lépidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$	orthorhombique	~ 41

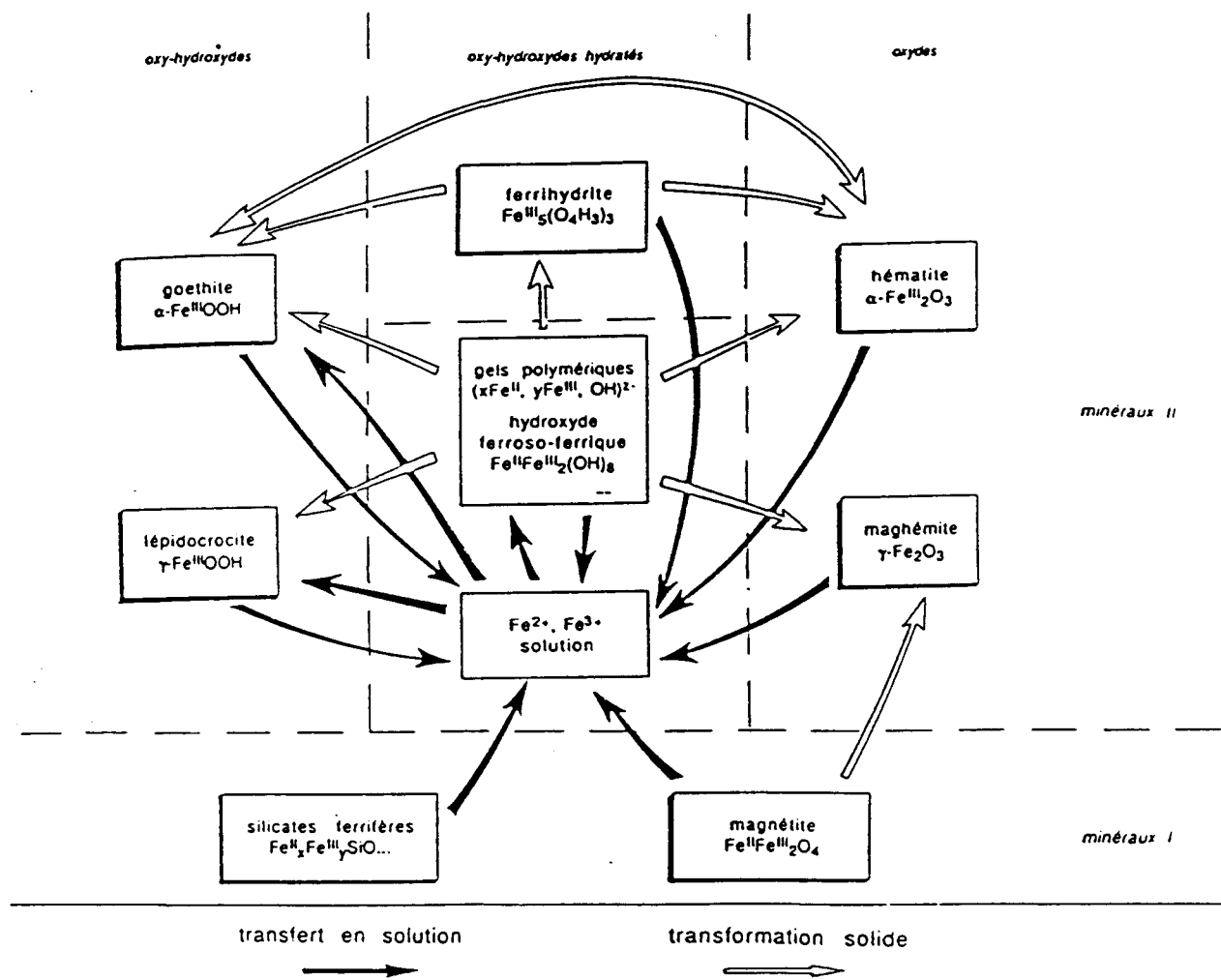


Figure 2.5 : Schéma des principales voies de formation des oxydes de fer dans les sols (d'après Soulier, 1995)

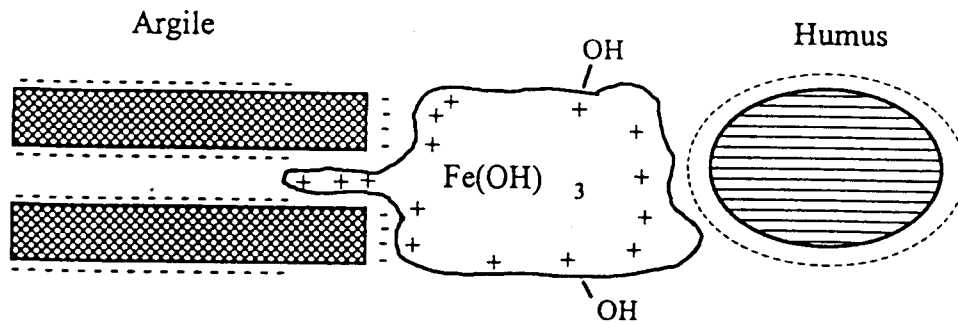


Figure 2.6 : Liaison entre les micelles d'argiles et d'humus par l'intermédiaire des hydroxydes de fer (d'après Soltner, 1994)

Les oxydes de fer pédologiques, qu'ils soient ou non cristallisés, sont généralement finement divisés et se présentent sous un habitus très divers. La taille des cristaux d'oxydes est submicronique, et ils présentent une surface spécifique de l'ordre de 50 à 120 m²/g pour l'hématite et de 60 à 200 m²/g pour la goethite. Les particules d'hématite possèdent généralement un faciès en plaquettes tandis que les oxyhydroxydes peuvent développer des formes aciculaires. Les oxydes forment des micro agrégats avec les phyllosilicates et d'autres minéraux ou existent sous formes de fins cristaux qui recouvrent des minéraux de plus grande taille (Soulier, 1995).

Dans les milieux aérés, l'évolution des ions ferriques vers des formes d'oxyhydroxydes insolubles passe par des étapes différentes suivant les conditions physicochimiques du milieu. L'évolution des oxydes de fer est présentée sur la figure 2.5.

Les oxydes de fer amorphes peuvent s'associer aux argiles et jouent alors le rôle de liant au sein des complexes argilo-humiques (Figure 2.6).

Lorsque la teneur en matière organique dans le sol est faible, la cristallisation des oxydes de fer sous forme de goethite et d'hématite est franche et rapide. Lorsque la teneur en matière organique augmente, le fer passe sous la forme complexée. De ce fait, l'activité du fer en solution devient si faible que seul le produit de solubilité de la goethite peut être atteint. Celui de la ferrihydrite n'étant pas obtenu, cet oxyde ainsi que l'hématite dont il est le précurseur, ne seront pas formés. Si la teneur en fer est élevée, la formation de la ferrihydrite est alors possible, mais l'adsorption de matière organique à sa surface bloquera son évolution. Finalement, lorsque la teneur en matière organique est très élevée, tout le fer peut être complexé par celle-ci (Schwertmann, 1988).

Les constituants du sol contiennent principalement du fer ferrique, cation dont le rayon ionique ($r = 0.64\text{\AA}$) prédit que son site cristallographique de prédilection sera l'octaèdre. Dans les oxydes de fer, les sites octaédriques que rejoint Fe^{3+} sont générés par la façon dont sont empilés les gros anions O^{2-} et OH^- qui constituent la charpente et occupent la plus grande partie du volume de ces minéraux.

Deux types d'empilement de plans ... anioniques sont à considérer dans le cas des oxydes de fer: l'empilement **hexagonal compact** (séquence d'empilement AB AB..) et l'empilement **cubique compact** (séquence d'empilement ABC ABC...).

Une première cause du polymorphisme au sein des oxydes de fer provient de l'existence de ce double type d'empilement anionique compact : les variétés α (hématite, goethite) possèdent un réseau anionique vérifiant la séquence AB AB... de l'empilement hexagonal compact, alors que les variétés γ (maghémite, lépidocrocite) privilégient la séquence ABC ABC... de l'empilement cubique.

La seconde source de la variabilité structurale provient de la façon dont les interstices que génère l'empilement d'anions (sites tétraédriques et octaédriques potentiels) sont occupés par les cations Fe^{3+} . Dans la plupart des oxydes, les sites tétraédriques sont vides ou occupés par de petits cations comme Si^{4+} ou P^{5+} à l'état de traces. Par contre le taux d'occupation des sites octaédriques est défini par le rapport stoechiométrique cations / anions. Dans le cas de l'hématite idéale, c'est à dire répondant strictement à la formule Fe_2O_3 , ce rapport est de 2/3, deux sites octaédriques sur trois sont occupés par Fe^{3+} . Dans le cas des oxyhydroxydes de formule idéale FeOOH , ce rapport est de 1/2.

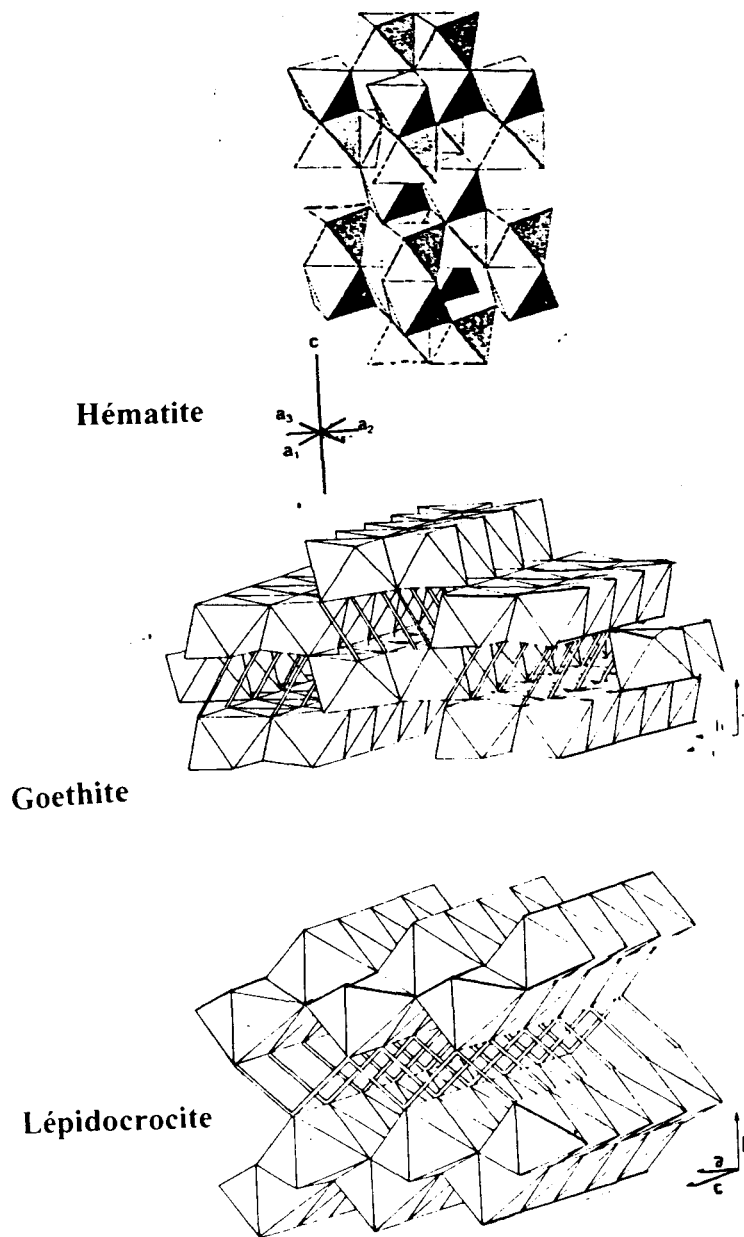


Figure 2.7 : Schémas illustrant les doubles chaînes d'octaèdres (d'après Duchaufour, 1995)

Néanmoins, dans tous ces minéraux, la double chaîne d'octaèdres $[\text{Fe}^{3+}(\text{O},\text{OH})_6]$ constitue le motif structural de base. L'agencement de ces doubles chaînes entre elles constitue une cause de polymorphisme. Ainsi pour la goethite, les doubles chaînes superposées ne partagent que les sommets des octaèdres, alors que pour la lépidocrocite, les chaînes partagent les arêtes (Figure 2.7).

Le cation Fe^{3+} peut être substitué par des cations de rayon ionique voisin, tout particulièrement par Al^{3+} . En outre, dans le cas des maghémites, des quantités variables d'ions Fe^{2+} peuvent être présentes.

Les différentes propriétés structurales des oxydes de fer leur confèrent la possibilité d'inclure des cations de type Zn^{2+} et Pb^{2+} , c'est le cas des spinelles zincifères $\text{Fe}_2^{3+}\text{Fe}_{1-x}^{2+}\text{Zn}_x\text{O}_4$ et des ferrites de type magnétoplumbite ($\text{PbFe}^{3+}_{12}\text{O}_{19}$) et plumboferrites (PbFe_4O_7). Dans le cas des ferrites de zinc, la littérature décrit les spinelles comme des composés contrôlant l'activité des ions Zn^{2+} dans les sols (El-Falaky et al., 1991; Workman et Lindsay, 1990; Pulford, 1986; Ma et Lindsay, 1990). De la franklinite (ZnFe_2O_4) a été identifié par EXAFS (Ildefonse et al., 1998) et par MEB-EDS (Elsass et al., 1998) dans des sols très pollués.

Enfin une distinction s'impose entre les oxydes de fer qui possèdent une organisation cristalline à longue distance et ceux qui, comme la ferrihydrite, ne possèdent qu'une ébauche de structure cristalline (similaire à celle de l'hématite) perturbée par de nombreux défauts. Le désordre structural de la ferrihydrite est à l'origine de plusieurs de ses propriétés comme sa plus forte solubilité (Tableau 2.2), sa grande surface spécifique ($> 100\text{m}^2/\text{g}$) et donc sa réactivité beaucoup plus élevée vis-à-vis des ions organiques et minéraux qui transitent dans la solution du sol.

De nombreuses études réalisées sur les sols, consistent principalement à caractériser les formes solides du fer, à déterminer son environnement (sites cristallographiques, plus proches voisins...) et à mesurer les rapports $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (par exemple : Pierre et al., 1992; Manceau et al., 1995; Babanin et al., 1996). De-Zhong, Jin-yan et al. (1990) identifient par RPE de la titanoferrite et de la titanomagnétite dans la fraction magnétique du sol de Krasnozern. Jeanroy et al. (1994) confrontent les méthodes chimiques de spéciation du fer dans les sols avec la spectrométrie Mössbauer. Il ressort de cette étude une assez bonne concordance entre les deux méthodes. La spectrométrie Mössbauer complète utilement l'inventaire obtenu par les extractions chimiques (estimation du fer ferreux, dimension des domaines cristallins du fer oxyde, distinction entre oxyde et hydroxyde de fer). En milieu organique, les diagnostics divergent, notamment sur l'appréciation de l'état amorphe qui paraît être mieux déterminé par les réactifs chimiques. L'étude des résidus d'altération des minerais de sulfure de nickel et cuivre puis de plomb et zinc par spectroscopie Mössbauer (Oliveira et al., 1996) montre que Ni et Cu s'insèrent dans le réseau cristallin de la goethite suivant le même processus que la substitution par l'aluminium. Le plomb et le zinc réagissent avec la goethite et l'hématite, mais aucune insertion de métaux dans le réseau des oxydes de fer n'a été mise en évidence.

Les oxydes de fer sont des colloïdes à charge variable. Cette appellation signifie que leur charge de surface est déterminée par les paramètres de la solution avec laquelle ils s'équilibrent (pH, nature et concentration en électrolytes). En effet, en milieu aqueux, l'hydratation de la surface des oxydes fait apparaître des groupements hydroxyles de surface dont le comportement est semblable à celui d'un diacide faible. Ainsi, en fonction du pH, ils

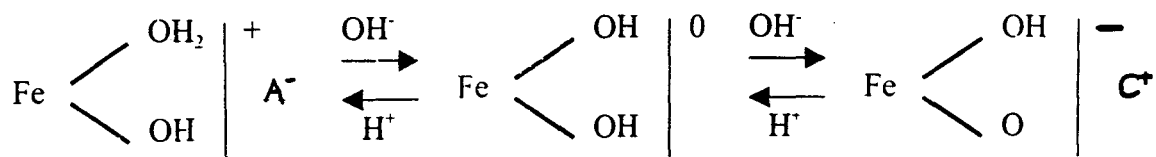


Figure 2.8 : Schéma illustrant les différentes espèces d'oxydes et d'hydroxydes de fer (d'après Duchaufour, 1995)

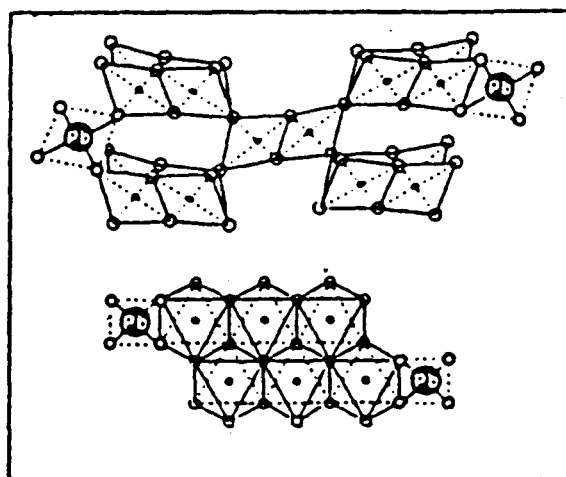


Figure 2.9 : Représentation structurale de Pb^{2+} adsorbé sur de la ferrihydrite (d'après Manceau et al., 1992)

peuvent devenir soit des adsorbants d'anions soit des adsorbants de cations, soit encore des espèces neutres selon que leur surface adsorbe ou non les protons de la solution (figure 2.8).

Le nombre total de groupements -OH est estimé entre 10 et 100 mmol pour 100g d'oxyde (Sigg et al., 1994).

Une caractéristique qui distingue les oxydes de fer des autres oxydes du sol est que le PCN des oxydes de fer est très élevé (voir tableau 2.3), ils sont donc susceptibles de fixer préférentiellement des anions (Bonneau et Souchier, 1994).

Tableau 2.3 : Point de charge nulle de quelques minéraux du sol (Stumm, 1992)

Minéraux	pH _{PCN}	Minéraux	pH _{PCN}
α -Al ₂ O ₃	9.1	δ -MnO ₂	2.8
α -Al(OH) ₃	5.0	β -MnO ₂	7.2
γ -AlOOH	8.2	SiO ₂	2.0
Fe ₃ O ₄	6.5	Feldspath	2-2.4
α -FeOOH	7.8	Kaolinite	4.6
α -Fe ₂ O ₃	8.5	Montmorillonite	2.5
Fe(OH) ₃	8.5		

Les oxydes de fer sont aussi et surtout impliqués dans les phénomènes d'adsorption spécifique qui concernent tant des cations que des anions ou des molécules neutres. Nous avons vu que l'adsorption spécifique implique une réaction chimique par échange de ligands. Elle consiste en des réactions de surface impliquant des anions comme les phosphates, les sulfates, des anions d'acides organiques même de poids moléculaire élevé et des cations comme le Cu, le Zn, le Cd ou le Co par exemple. Des études d'adsorption du cadmium (Spadini et al., 1994), du zinc (Schlegel et al., 1997) et du plomb (Manceau et al., 1992) sur des oxy-hydroxydes de fer (goethite et ferrihydrite) ont permis d'élaborer des modèles structuraux de ces adsorptions spécifiques. La figure 2.9 donne un exemple structural de l'adsorption spécifique du plomb par la ferrihydrite.

Outre les substitutions isomorphiques et les adsorptions spécifiques, il est possible de trouver dans la nature des cas de co-précipitation avec les métaux V, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb et Mo (Pickering, 1986 ; Sposito, 1989 ; Panda et al., 1995).

4.2.2.2 LES OXYDES DE MANGANESE

Le manganèse est un élément peu abondant de la croûte terrestre. Néanmoins, les oxydes de manganèse y jouent un rôle très important. Ils sont la principale source de l'oligo-élément Mn essentiel pour l'homme qui, selon les conditions physico-chimiques de l'environnement peut devenir soit déficient soit atteindre des concentrations toxiques. De plus le manganèse montre une certaine affinité vis à vis des métaux (Alloway, 1995).

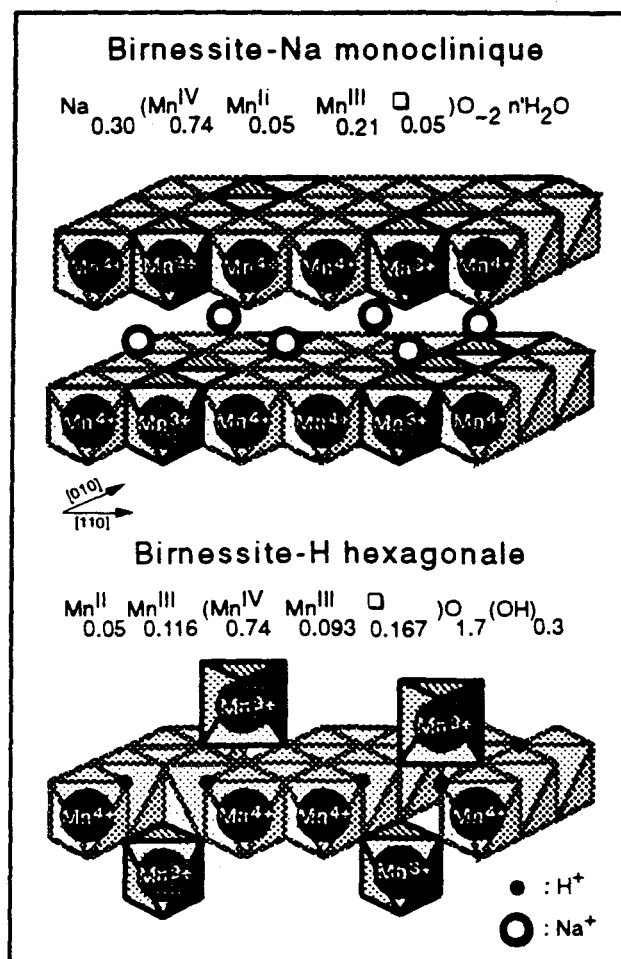


Figure 2.10 : Représentation structurale des deux formes de la birnessite
(d'après Silvester et al, 1997)

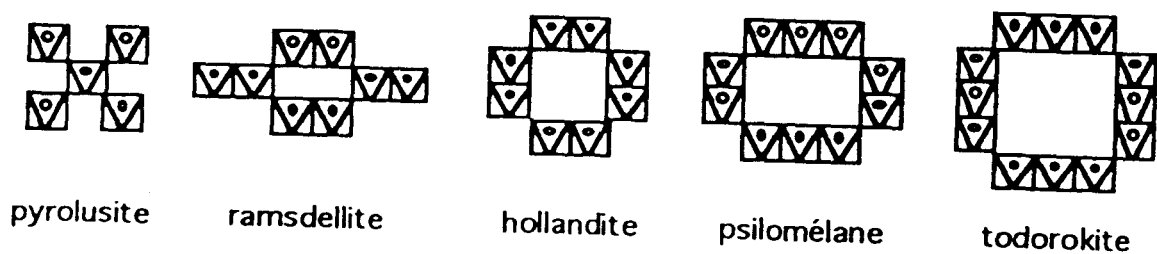


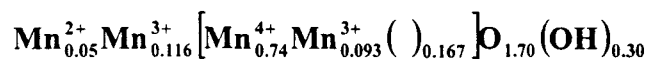
Figure 2.11 : Représentation schématique de certains tectomanganates
(d'après Manceau et Combes, 1988)

L'ensemble des oxydes de manganèse se répartissent dans deux grandes familles distinguées par l'arrangement structural des octaèdres $[\text{MnO}_6]$: en feuillets bidimensionnels (les phylломanganates) d'une part, en structure tridimensionnelle formant des tunnels (les tectomanganates) d'autre part. Les phylломanganates sont les composés les plus abondants dans le sol.

Dans la famille des phylломanganates, les birnessites possèdent deux formes cristallines, monoclinique et hexagonale. Elles ont été décrites par Silvester et al. (1997) et Drits et al. (1997). Elles sont représentées sur la figure 2.10 :

- **la birnessite monoclinique** est constituée de l'alternance, selon l'axe \bar{a} , de deux couches d'octaèdres $[\text{Mn(IV)O}_6]$ et d'une couche d'octaèdre $[\text{Mn(III)O}_6]$. La présence du manganèse de degré d'oxydation III, conduit à la formation d'une charge négative compensée par des cations compensateurs situés dans les espaces interfoliaires (Na^+ par exemple) .

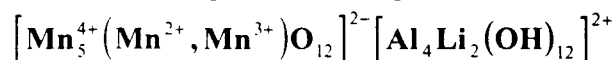
- **la birnessite hexagonale** se forme par acidification de la birnessite monoclinique. Le mécanisme de transformation est encore mal connu (Silvester et al., 1997). Elle a pour formule :



En milieu acide, les cations Na^+ sont échangés par les protons de la solution et la moitié des sites Mn^{3+} se vident pour se fixer à l'aplomb des lacunes ainsi formées le long de l'axe \bar{b} .

Les birnessites possèdent une grande charge de surface (Healey et al., 1966) des propriétés rédox (Stone et al., 1994) et d'échange cationiques (Golf et al., 1996) qui leur confèrent de grandes capacités de fixation des cations. La birnessite hexagonale adsorbe plus facilement des cations métalliques (Manceau et al., 1992 ; Boisset, 1995 ; Hargé, 1997, Silvester et al., 1997) que la birnessite monoclinique.

Toujours dans la même famille, **la lithiophorite** correspond à la formule idéale :



Elle est constituée par l'alternance de deux couches d'octaèdres. La première, chargée négativement, contient les octaèdres $[\text{Mn(IV)O}_6]$ et $[(\text{Mn(II)}, \text{Mn(III)})\text{O}_6]$, tandis que la seconde, chargée positivement, contient les cations Al et Li et les anions hydroxyles. Le taux de substitution en lithium est variable. La littérature ne décrit pas d'interactions métaux – lithiophorite. Son étude reste donc limitée dans notre cas.

La famille des tectomanganates correspond à des chaînes d'octaèdres simples, doubles ou plus longues encore partageant des sommets pour former des structures fibreuses laissant apparaître des tunnels de dimensions variables. Les parois des tunnels sont constituées de polyèdres de Mn(IV). Ce dernier peut être substitué par des cations de valences plus faibles (Mn(III), Mn(II) ou d'autres cations métalliques). Ces substitutions peuvent induire des charges négatives structurales qui sont compensées par des cations situés dans les tunnels. Les tectomanganates regroupent les sous-familles de la pyrolusite, de la ramsdellite, de la

hollandite, du psilomélane et de la todorokite (Figure 2.11). Les minéraux de cette dernière sous-famille contiennent dans leurs tunnels des gros cations comme K^+ , Pb^{2+} et Ba^{2+} .

Signalons enfin l'existence des **oxyhydroxyde de manganèse (III)** : β -MnOOH et γ -MnOOH (la manganite).

La plupart des oxydes de manganèse diffèrent sensiblement des oxydes de fer car ils possèdent des pH de points de charge nulle beaucoup moins élevés (Tableau 2.3). Cette propriété a pour conséquence d'en faire des fixateurs de cations plus efficace. Avec les cations de base faible et particulièrement avec les cations de métaux comme Cu, Zn et Pb, l'adsorption est spécifique et les quantités adsorbées sont largement supérieures à celles qui seraient prévisibles sur la base de considérations purement électrostatiques. Par ailleurs, les oxydes de Mn tant à structure feuilletés qu'à structure tunnels, peuvent contenir dans des sites cristallographiques accessibles (espaces interfoliaires, tunnels) des cations étrangers, compensateurs de charge ou non, susceptibles de participer à des échanges avec la solution du sol. Ces phénomènes d'adsorption conduisent à des accumulations de métaux (Zn et Pb) dans les oxydes de manganèse (Alloway, 1995 ; Duchaufour, 1995).

Dans les sols pollués les oxydes de fer et de manganèse sont souvent présents sous forme de mélanges conduisant à des mécanismes de rétention des métaux mixtes. Ainsi, (Davis et al., 1992 ; Davis et al., 1993) caractérisent par MEB-EDS des associations Pb/Fe et Pb/Mn se présentant sous trois formes différentes : des grains discrets d'oxydes Pb/Fe plus riches en Fe en surface ; des grains d'oxydes Pb/Fe ou/et Pb/Mn formant des agrégats avec des minéraux ne contenant pas de plomb (quartz) ; enfin, l'altération de surface des grains d'oxydes de fer en présence des sulfures de plomb conduit à la formation des oxydes mixtes Pb/Fe. Certains grains sont enrobés de silicates de plomb. Par la même technique, Hiller et Brummer (1995) effectuent une analyse de plusieurs échantillons de sols pollués. Ils montrent ainsi que les métaux sont principalement liés aux oxydes du sol (fraction Fe-Mn) et plus particulièrement aux fractions riches en Mn (sauf pour le zinc). Un résumé des comportements des métaux qu'ils observent est donné :

Co : en surface des particules d'oxydes de Mn ou en inclusions

Ni : s'adsorbe en surface des particules d'oxydes de Mn

Cu : est le plus souvent lié en surface des oxydes de fer et/ou manganèse mal cristallisés

Cd : est difficilement mis en évidence par microsonde à cause de sa très faible proportion dans ces sols, mais on le retrouve souvent fortement lié aux oxydes de Mn

Pb : a une grande affinité pour les oxydes de fer. Les oxydes de fer enrichis en phosphore se combinent plus facilement avec Pb que les oxydes de Fe sans P. Les composés définis les plus souvent identifiés sont la plumbogummite et la pyromorphite.

Zn : a une forte tendance à s'accumuler dans les concrétions bien cristallisées riches en fer (goethite par exemple), de plus, il est détecté dans les fractions argileuses pauvres en potassium.

Les mécanismes d'adsorption du lanthane sur les oxydes de fer et de manganèse sont identifiés par MET (Fendorf et Fendorf, 1996). Les auteurs montrent que la précipitation de surface est

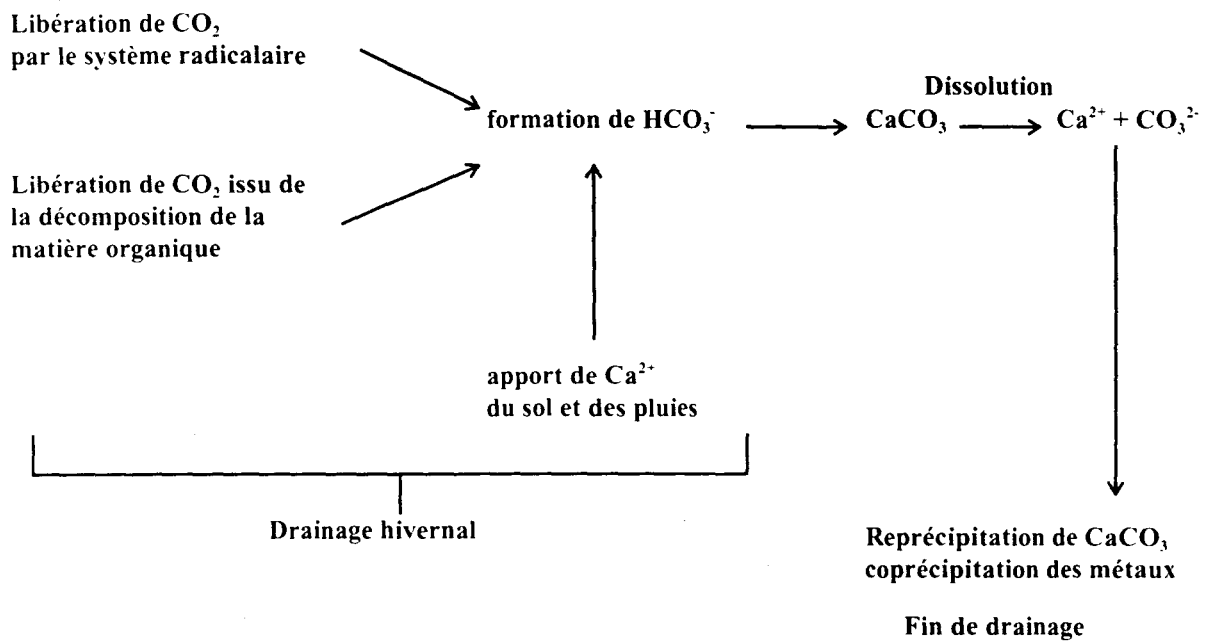


Figure 2.12 : Schéma général de dissolution et de précipitation des carbonates
 (d'après Gommy, 1997)

le mécanisme prépondérant d'adsorption de La sur la birnessite, alors qu'une complexation de surface est à retenir pour la goethite.

Tingle (1993) étudie les sols de mines et de fonderies dont les teneurs en plomb varient de 5600 ppm à 300 ppm selon les sols. L'analyse par XPS montre que Pb est présent essentiellement en surface des grains en association avec les hydroxydes de fer, ceci est confirmé par l'analyse MEB-EDS. La valeur des énergies cinétiques des photoélectrons $Pb4f_{7/2}$ et $Pb4f_{5/2}$ sont caractéristiques des liaisons Pb-O et Pb-OH. La présence du plomb en surface des grains dépend du pH du sol. A $pH < 4$, il y a peu ou pas de Pb, alors qu'à $pH > 4$, le Pb est abondant en surface des minéraux.

4.2.3. FIXATION DES METAUX PAR LES CARBONATES, LES PHOSPHATES, LES SULFATES ET LES SULFURES

4.2.3.1. LES CARBONATES

Parmi les carbonates, la calcite ($CaCO_3$) et la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) sont les composés les plus abondants dans le sol, la calcite est généralement l'espèce dominante (Page et al., 1982)

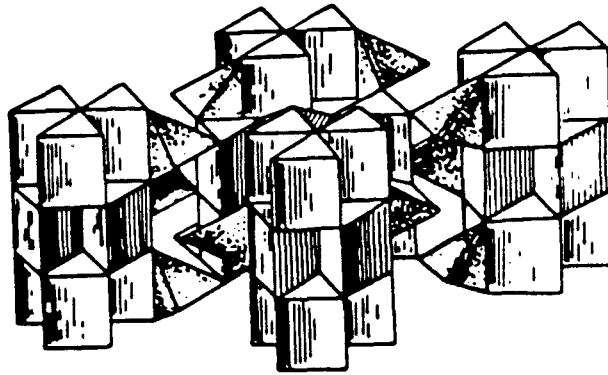
La calcite étant soluble dans de nombreuses situations (figure 2.12), il se produit un enchaînement de phases de dissolution puis de reprécipitation aboutissant à la formation de carbonates secondaires. Ainsi, les oxydes ou carbonates de manganèse et de fer peuvent être co-précipités avec le carbonate de calcium. Le zinc et le plomb peuvent également co-précipiter aboutissant à la formation de carbonates tel que la cérusite ($PbCO_3$) et la smithonite ($ZnCO_3$), ou dans la plupart des cas, à des carbonates basiques tels que l'hydrozincite ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$) et l'hydrocérusite identifiés par DRX et/ou MEB-EDS dans des sols très pollués (Sposito, 1989 ; Jorgensen et Willems, 1987 ; Lin et al., 1995 ; Ruby et al., 1994 ; Mattigod et al., 1986). Dans le cas des particules en suspension dans une zone portuaire (Fischer et al., 1998), la spéciation du manganèse obtenue par des méthodes chimiques classiques a été confirmée par RPE. Elle a permis de montrer la formation d'une solution solide de type $Mn_xCa_{1-x}CO_3$ en surface de la calcite.

Le phénomène de dissolution des carbonates est conditionné par la présence ou non de gaz carbonique percolant à travers le sol. Ce gaz carbonique provient des systèmes radicalaires actifs et de la décomposition de la matière organique du sol. Quant à la reprécipitation, elle intervient avec la diminution des concentrations en anions, principalement HCO_3^- et NO_3^- selon les conditions de milieu (Duchaufour, 1995).

Un certain nombre d'études réalisées sur l'adsorption d'éléments en traces sur la calcite (Deurer et al., 1978 ; Comans et Middelburg, 1987 ; Elkhatib et al., 1991 ; Stipp et al., 1992 ; Xiang et al., 1995 ; Mesquita et Silva, 1996), ont montré que les cations s'adsorbaient ou co-précipitaient en surface. Le cadmium s'adsorbe puis diffuse dans le réseau cristallin pour former des solutions solides de type $(Ca_{1-x}Cd_x)CO_3$. Dans le cas du zinc, la formation de ce type de solution solide est plus rarement rencontrée (Zachara et al., 1991). Par ailleurs, des considérations stériques et électroniques rendent le phénomène improbable dans le cas du plomb.

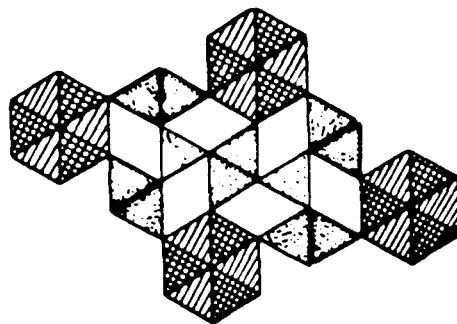
△ Ca I trigonal prisms

△ PO₄-tetrahedra



a

△ } Ca II trigonal prisms
△ }



b

Figure 2.13 : Structure de l'apatite représentée sous forme de polyèdres (a) vue générale (b) projection selon le plan (0001) (D'après Lindsay et al., 1989)

Dans les sols, les carbonates sont présents sous forme de poudre diffuse, de nodules, de concrétions ou d'encroûtements. Leur dissolution est d'autant plus facile que leur état est divisé.

La connaissance de la teneur en carbonates totaux permet de distinguer les sols (tableau 2.4)

Tableau 2.4 : Désignation des sols en fonction de leur teneur en carbonates (d'après Baize, 1988)

Teneur en carbonates	Désignation du sol
< 1%	non calcaire
1 à 5%	peu calcaire
5 à 25%	modérément calcaire
25 à 50%	fortement calcaire
50 à 80%	très fortement calcaire
> 80%	excessivement calcaire

4.2.3.2 LES PHOSPHATES

Dans le sol, le phosphore est pour l'essentiel sous la forme d'orthophosphates (PO_4^{3-}). Les principaux minéraux que l'on rencontre sont l'apatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{OH})_2$), les orthophosphates d'aluminium (AlPO_4), de calcium ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) et de fer (FePO_4).

Les phosphates peuvent piéger les cations Zn^{2+} (Ruby et al., 1994; Xu et al., 1994) et Pb^{2+} (Davis et al., 1992; Ma et al., 1993; Ma et al., 1997; Ma et Rao 1997; Cotter-Howells et al., 1994; Ruby et al., 1994). Les métaux peuvent être adsorbés (Xu et al., 1994) mais la plupart du temps ils sont présents dans les sites interstitiels ou substitués au calcium du réseau cristallin, c'est le cas du cadmium qui forme des composés de type $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F})_2$ (Sery et al., 1995) mis en évidence par EXAFS. L'apatite est connue pour ses nombreuses substitutions isomorphiques s'exprimant par la formule :



Où $\text{N} = \text{Ca}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Sr}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}^{3+}$

$\text{RO}_4 = \text{PO}_3^{4-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{HPO}_4^{2-}, \text{P}_2\text{O}_7^{4-}, \text{AsO}_4^{3-}, \text{VO}_4^{3-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{SiO}_4^{4-}$

$\text{Y} = \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{H}_2\text{O}$

La structure générale d'une apatite est présentée sur la Figure 2.13.

On peut diviser les apatites naturelles en deux groupes, celui des apatites où Ca est le cation dominant et celui des pyromorphites ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$, avec $\text{X} = \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) où Pb^{2+} est le cation dominant. Ces substitutions cationiques entraînent une modification de leur cristallinité et par conséquent de leur stabilité (Nriagu, 1974; Ma et al., 1993)

Les composés du phosphore identifiés dans des sols pollués par le plomb sont pour l'espèce majoritaire la pyromorphite (Cotter-Howells et al., 1994 ; Ruby et al., 1994) et pour les minoritaires la drugmatite ($\text{Pb}_2(\text{Fe,Al})(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$) et la plumbogummite ($\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$). La pyromorphite peut se former par ajout d'hydroxyapatite à de la goethite saturée en plomb (Zhang et al., 1997) Enfin, une étude récente a montré que l'hydroxypyromorphite ($\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) pouvait se former dans un sol pollué contenant des composés du plomb (PbO et PbCO_3) après ajout d'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (Laperche et al., 1996)

La formation de phosphates de zinc a été plus rarement signalée ; seul $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été détecté par DRX dans un sol pollué (Kalbasi et al., 1978)

La distribution du plomb dans des sols contenant du phosphore a été étudiée par Ma et al. (1997a et 1997b). Les auteurs montrent que la quantité de plomb extractible (par $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et/ou EDTA et/ou acide acétique) diminue quand le pourcentage de phosphate dans le sol augmente. Cette corrélation est indépendante du pH de réaction, de la quantité de matière organique ou de la présence d'autres cations métalliques. Les phosphates apparaissent être de bons fixateurs de plomb dans le milieu naturel.

4.2.3.3. LES SULFURES ET SULFATES

Le soufre existe dans les sols sous la forme "organique" (à plus de 95% dans les régions humides et semi-humides) et "inorganique". Le soufre inorganique est présent en tant que sulfates et dans les composés à un faible stade d'oxydation tels que les sulfures, les polysulfures, sulfites, thiosulfates et le soufre élémentaire. Dans des sols bien drainés et bien aérés, la majorité du soufre inorganique se trouve sous la forme de sulfates tandis que la quantité de composés réduits est minoritaire. Par contre dans des conditions d'anaérobiose (sols peu drainés ou gorgés d'eau), le soufre est présent principalement sous la forme de sulfures et de soufre élémentaire (Lindsay, 1979; Tabatabai, 1982).

Dans le sol, les sulfures et sulfates sont soit dissous dans la solution du sol, soit adsorbés partiellement par les colloïdes, soit associés à la matière organique, soit enfin précipités sous forme amorphe ou cristalline.

Les composés responsables de l'adsorption des ions sulfates sont essentiellement les oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium ainsi que certaines argiles (kaolinite). Ce processus dépend du pH : la quantité de sulfates adsorbée à $\text{pH} < 7$ est supérieure à celle observée en milieu basique : la quantité de sulfates adsorbée atteint un maximum pour des pH de 7 à 4.

De nombreux composés cristallins du soufre ont été identifiés. Les espèces majeures sont le gypse (CaSO_4), la thenardite (Na_2SO_4) et l'hexahydrate ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) pour les sols salés de climat sec, la tamarugite ($\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et la jarosite ($\text{KFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) associés à la pyrite des sols sulfatés acides et réducteurs.

Dans les sols tempérés, les composés principaux sont le gypse et un composé aluminosulfaté de type jurbanite ($\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$). Ces composés sont souvent sous forme amorphe et difficilement identifiables.

Les formes soufrées du plomb et du zinc, identifiées dans les sols pollués sont souvent d'origine anthropique. Elles proviennent soit des émissions de poussières industrielles ou

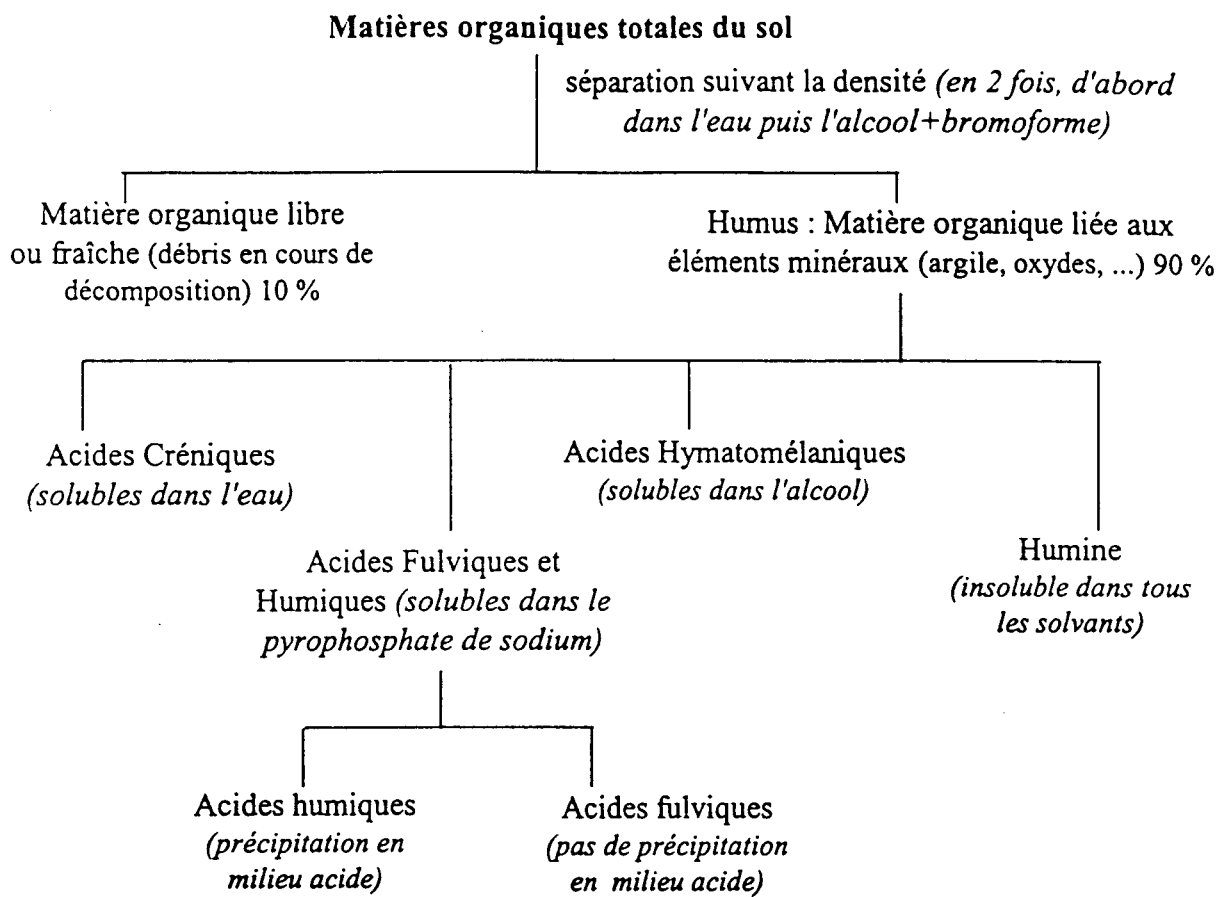


Figure 2.14 : Classification des différents constituants de la matière organique (d'après Gommy, 1997)

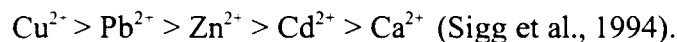
automobiles, de dépôts de minerais, d'épandage de scories ... (Cotter-Howells et al., 1994 ; Rybicka et al., 1994 ; Ruby et al., 1994 ; Mattigod et al., 1986). Les espèces soufrées sont rarement néoformées, mais ont déjà été observées dans des sols très pollués sous la forme de sulfates (Manceau et al., 1996) ou sulfures (Hargé, 1997). On trouve le plus souvent ces composés à proximité des carbonates ou des phosphates.

4.2.4. COMPLEXATION DES METAUX PAR LA MATIERE ORGANIQUE

L'extraction des matières organiques par une série de procédés met en évidence de nombreux constituants (figure 2.14). Au sein de ces composés, on distingue les acides fulviques des acides humiques par leur différence de solubilité en milieu acide. Cette solubilité des acides fulviques en milieu acide s'explique par un nombre important de groupements carboxyle et hydroxyle (Sigg et al., 1994).

Les composés organiques qui interagissent avec les autres constituants du sol et les ions présents dans la solution du sol sont de deux sortes : des acides organiques de faible poids moléculaire (polyphénols, acides aminés,...) et les acides fulviques et humiques qui sont, de par leurs groupements fonctionnels, de bons complexants (Harter et Naidu, 1995). Les principaux groupes fonctionnels engagés dans les liaisons métaux-matière organique sont $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ et $-\text{SH}$ (Alloway, 1995 ; Sigg et al., 1994).

Il se forme des complexes organométalliques dont la stabilité varie selon le type de métal lié. Elle diminue en général d'après la séquence suivante :



La différence d'affinité qui existe entre les métaux et la matière organique a été expliquée par la théorie de Pearson (1963) où la matière organique représente des bases fortes ("dures") ou faibles ("molles"). Les cations, mauvais accepteurs d'électrons (acides durs de Pearson), tels que Mg^{2+} et Ca^{2+} participent préférentiellement à des interactions électrostatiques, et forment des complexes de sphère externe avec les "bases dures" comme l'oxygène, selon l'ordre $\text{O} > \text{N} > \text{S}$. Les cations bons accepteurs d'électrons (acides mous de Pearson) tels que Cu^{2+} et Cd^{2+} forment des complexes de sphère interne.

Les cations Zn^{2+} et Pb^{2+} sont des ions à caractère accepteur d'électrons intermédiaire, ils possèdent une affinité à la fois pour les ligands forts et les ligands faibles.

La nature "pH-dépendante" des liaisons chimiques mises en jeu lors de la complexation de chélates organométalliques ou de l'adsorption sur la matière organique détermine la mobilité des métaux dans un sol.

Dans la littérature, les interactions entre la matière organique et les métaux dans les sols pollués sont mises en évidence par des extractions chimiques (Tessier, 1979 ; Harrisson, 1981 ; Schuman, 1985 ; Abdel-Saheb et al., 1994 ; Gommy, 1997) et par des techniques physiques : la RMN permet d'étudier la fraction organique des sols, et notamment les complexes organométalliques qu'elle forme avec les métaux (Skjewstad et al., 1994 ; Kerven et al., 1995) ; la RPE met en évidence la complexation de Cu^{2+} par les oxygènes équatoriaux des fonctions carboxyles de la matière organique (Muller et Callas, 1993). La difficulté à extraire la matière organique d'un sol contraint les auteurs à n'étudier les mécanismes d'adsorption ou de

complexation qu'à partir de modèles par exemple sur les interactions Pb-acides humiques par EXAFS (Manceau et al., 1996).

4.3. INFLUENCE DES CARACTERISTIQUES DES SOLS SUR LA REPARTITION DES METAUX

Un sol est caractérisé par ses constituants et ceux-ci déterminent les conditions d'adsorption des métaux. L'état des surfaces d'adsorption d'un constituant varie avec les grandeurs physicochimiques qui le caractérisent (pH, pE, structure,...). De ce fait, la répartition des métaux dans un sol est directement liée à l'ensemble des caractéristiques de ses constituants.

Bogacz (1994) a travaillé sur des sols d'acidités différentes. Il a montré que le zinc était majoritairement présent sous des formes hydrosolubles et échangeables dans un sol acide alors qu'il est associé aux carbonates et aux oxydes dans un sol neutre.

Kedziorek et Bourg (1996) puis Zhang (1997) montrent dans des études récentes que la distribution des métaux dans les différents compartiments du sol est influencée essentiellement par le pH et le taux de matière organique. La proportion de métaux (Zn et Pb) complexé à la matière organique augmente quand le pH diminue ($\text{pH} < 6.5$), tandis que la proportion d'association oxydes – métaux augmente quand le pH est plus élevé.

Cette dernière étude est en accord avec une étude plus ancienne de Yong et Phadungchewit (1993) qui montre qu'à des valeurs élevées de pH, les mécanismes de précipitation (sous forme d'hydroxyde ou carbonate) dominant, alors qu'à des valeurs de pH plus basses, l'échange de cations devient dominant. De plus, l'ordre de sélectivité de rétention des métaux dans les sols dépend lui aussi du pH. A des valeurs de la solution du sol au-dessus de 4-5, lorsque la précipitation domine, l'ordre de sélectivité est le suivant : $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$, tel que démontré pour les sols argileux. A des valeurs de pH inférieures de la solution du sol, l'ordre de sélectivité est : $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu}$.

Schuman (1985) a réalisé l'étude de sols acides mais de textures différentes. Dans le cas d'un sol de texture fine (majorité de minéraux argileux), le zinc est principalement associé aux oxydes de fer, aux limons et aux argiles. Par contre, pour un sol sableux, les formes échangeables et liées à la matière organique sont prépondérantes. Singhal et Rathan (1995) a démontré que dans le cas d'un sol limoneux le zinc était soit adsorbé par les argiles, soit lié à la matière organique ou aux oxydes. La proportion de ces différentes associations est corrélée directement à la proportion en argile, en matière organique, en carbonates et à la CEC.

D'autres travaux ont montré, par exemple, l'influence de la teneur en calcaire d'un sol (Tuin et Tels, 1990 ; Elkhatib et al., 1993), de la présence ou non des minéraux argileux (Gasser et Dahlgren, 1994), des oxydes de fer (Eliott et al., 1989), de l'apport de matière (Cambier, 1994), de grenaille de fer (Sappin-Didier, 1995) de la capacité d'échange cationique (Pickering, 1981 ; Kumar et al., 1995)...sur la répartition des métaux.

Au travers de ces quelques exemples, il apparaît clairement que la composition d'un sol et la spéciation des métaux sont étroitement liées. Pour cette raison, il est indispensable de procéder à une étude la plus complète possible du sol avant d'entreprendre une étude de la spéciation.

5. CONCLUSION : CHOIX DES TECHNIQUES POUR L'ÉTUDE

A partir des données bibliographiques décrites ci-dessus nous avons choisi pour notre étude les techniques d'analyses globales ICP et XRF qui nous donneront des informations sur les éléments présents dans l'échantillon et nous permettront de les quantifier ; par ailleurs, la DRX est une technique nécessaire à l'identification des phases cristallisées majoritaires. Ces premières analyses permettront, dans un premier temps, de caractériser les éléments et phases majeures de l'échantillon.

Dans un second temps, les techniques de microanalyse doivent être utilisées pour apporter des informations plus précises sur la spéciation des métaux (Pb et Zn) et/ou sur leur phases porteuses.

Parmi les techniques physiques utilisées dans la littérature pour l'étude des sols pollués par les polluants métalliques, Certaines techniques sont spécifiques des éléments. Pour le plomb par exemple, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN du ^{207}Pb), par la technique MAS, permet en principe d'utiliser les solides pulvérulents. L'absorption des rayons X (EXAFS), dont l'analyse des signaux au seuil d'absorption du plomb doit renseigner sur l'environnement atomique immédiat. Néanmoins, ces techniques présentent des inconvénients. La technique RMN nécessite des concentrations en plomb bien supérieures à celles relevées dans les sols les plus pollués et la technique EXAFS est une méthode qui nécessite un équipement lourd (Synchrotron) et qui de plus n'apportera qu'un renseignement moyen sur l'environnement atomique dans le cas de mélange. Elles n'ont donc pas été utilisées pour le moment sur les échantillons étudiés.

La résonance Paramagnétique Electronique (RPE) est une méthode qui peut être sensible (Mn(II), Cu(II), Fe(III)) mais qui ne reste applicable en pratique qu'aux ions métalliques porteurs de "spin".

Les méthodes sur lesquelles nous avons choisi d'appuyer notre étude sont les techniques de microscopie électronique et de microanalyse X. Ainsi, nous pourrons observer la morphologie des particules contenant des métaux au MEB et au MET (plus spécifique des minéraux argileux), analyser leur composition élémentaire et étudier la répartition des éléments (cartographies X) donnant ainsi la composition chimique de ces particules et une idée des associations existant entre les éléments.

Enfin, pour accéder à des informations à l'échelle moléculaire, et pour identifier des phases porteuses non ou mal cristallisées, il nous a semblé intéressant de compléter cette approche en utilisant la microspectrométrie Raman. Cette méthode spectroscopique est très utilisée par les minéralogistes pour identifier les composés et leur réseau cristallin quand la diffraction des rayons X n'est pas possible, par contre, elle l'est peu pour l'étude des sols. En effet, elle possède certains inconvénients qui peuvent sembler rédhibitoires. En effet, l'étude par spectrométrie Raman d'un sol ou d'une fraction de sol comportant un pourcentage important de matière organique sera rendue difficile par un phénomène de fluorescence qui vient se superposer au signal de diffusion Raman. La fluorescence peut être observée également sur des spectres d'argiles très chargées. Cependant, depuis quelques années, les performances techniques des spectromètres Raman ont beaucoup augmenté, et permettent d'analyser un signal de diffusion très faible. Par ailleurs, les sources laser offrent un large choix de longueurs d'onde excitatrice permettant de travailler dans une gamme spectrale où l'intensité

de la fluorescence sera plus faible, et où les risques de décomposition photochimique des échantillons seront réduits. De plus, les échantillons sont observés sans préparation préalable, dans l'air ou dans l'eau, ce qui permet par exemple de suivre en temps réel des réactions. Ainsi, cette technique est largement utilisée pour l'étude de la formation de couches d'oxydes de zinc dans des solutions d'électrolytes (Bernard et al., 1995 ; Thierry et al., 1991), l'étude de la corrosion des composés du fer en solutions (Simpson et Melendres, 1996 ; Le-Goff et al., 1990 ; Thibeau et al., 1978), des associations Fe(II)-Ni(II) dans des hydroxychlorides (Refait et Genin, 1997) et permet l'identification des "green rust" dans les sols (Trolard et al., 1997).

L'applicabilité de la spectrométrie Raman à l'étude des sols demande une séparation soignée des phases, qui est de toute façon nécessaire à la concentration des phases porteuses des métaux. La haute résolution spatiale ($1\mu\text{m}^2$) de la microspectrométrie Raman permet en outre de sélectionner les particules à analyser.

Le tableau 2.5 résume les principales caractéristiques de chacune des techniques énoncées dans ce chapitre. La croix présente dans la colonne "choix" indique que cette technique a été retenue dans la présente étude.

Tableau 2.5: Récapitulatif des principales techniques utilisées pour étudier la spéciation des métaux dans les sols ou les sédiments pollués

Techniques	Quantités détectables	Résolution spatiale	Type d'analyses	analyse quantitative	principaux avantages	principaux inconvénients	choix
DRX	1 à 3% en masse	analyse en masse	identification de phases cristallisées	possible	facile d'accès identification immédiate des phases rapide non destructif	uniquement composés cristallisés phases mineures difficiles à identifier	X
XRF	de 0.1 à 10 ppm pour $Z > 14$ de 1 à 100 ppm pour $8 < Z < 14$	analyse en masse	multi-élémentaire	si étalonnage soigneux	facile rapide non destructif	ne donne pas de renseignements sur la spéciation	X
MEB/MET-EDS	$Z > 20$ 50ppm $10 < Z < 20$ 100 ppm $Z < 10$ 100ppm	volume analysé dépend de la matrice	multi-élémentaire donne une image de la répartition des éléments (cartographies X)	semi-quantitatif	microanalyse donne une idée des associations entre éléments (EDS) non destructif image fine des argiles (MET)	analyse semi-quantitative	X

Chapitre 2 : Spéciation des métaux dans les sols - Présentation bibliographique

Techniques	Quantités détectables	Résolution spatiale	Type d'analyses	analyse quantitative	principaux avantages	principaux inconvénients	choix
microsonde électronique	en théorie < 0.01 ppm selon les éléments	résolution latérale 1 µm	analyse multi-élémentaire composition chimique	oui	analyse quantitative cartographies X non destructif analyse de lames minces quantité d'échantillon analysé 10 ⁻¹⁸ g	temps d'acquisition long effet de défocalisation	X
PIXE	10 ppm	profondeur d'analyse : 1000 nm résolution latérale : 100 nm	multi-élémentaire	oui	limite de détection sonde nucléaire quantité d'échantillon analysée 10 ⁻¹² g non destructif	peu accessible	
EXAFS XANES	300 à 500 ppm	analyse en masse	multi-élémentaire information structurale sur l'environnement de l'atome observé	possible	sonde locale de la structure autour de l'atome choisi donne directement la spéciation	manque de sensibilité pour les phases minoritaires donne une information moyenne de l'environnement (distance moyenne) peu accessible	
XPS	> 1000 ppm	résolution latérale : 1 mm sur 10 Å d'épaisseur	multi-élémentaire information sur l'environnement atomique (structure électronique)	non	étude des liaisons chimiques de surface	destructif analyse de surface	

Techniques	Quantités détectables	Résolution spatiale	Type d'analyses	analyse quantitative	principaux avantages	principaux inconvénients	choix
RMN du solide	-	analyse en masse	pour les éléments de spin ½ entiers analyse environnementale	non	sonde pour l'élément observé	spectres difficiles à interpréter si la matrice est complexe l'échantillon ne doit pas contenir d'éléments magnétiques (Fe)	
RPE	-	analyse en masse	espèces paramagnétiques analyse environnementale état d'oxydation	non	mesure rapide sonde pour l'élément observé	uniquement éléments paramagnétiques interprétation difficile dans le cas des mélanges	
Mössbauer	-	analyse en masse	fer et étain analyse environnementale fine	oui	bonne sonde du fer état d'oxydation site cristallographique occupé plus proches voisins distinction entre oxydes et hydroxydes	interprétation difficile dans le cas des mélanges	
microspectrométrie Raman	1 à 3 % en masse	1 µm ³	identification de phases	non	spéciation directe	fluorescence section efficace des éléments pour le Raman	X
spectrométrie InfraRouge	1 à 3 % en masse	analyse en masse	identification des liaisons	possible	analyse des argiles	difficile dans le cas de mélanges complexes	

Signification des symboles utilisés :

ICP : spectrométrie d'émission par plasma à couplage inductif

XRF : spectrométrie de fluorescence X

DRX : Diffraction des Rayons X

IR : spectrométrie Infra Rouge

RPE : Résonance Paramagnétique Electronique

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

EXAFS : étude de la structure étendue après le seuil d'absorption des rayons X

XANES : étude de la structure fine du seuil d'absorption des rayons X

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique à transmission

PIXE : microanalyse de rayons X induite par faisceau de protons

CHAPITRE 3
PRESENTATION DU TRAVAIL

CHAPITRE 3 : PRESENTATION DU TRAVAIL

PRESENTATION DU TRAVAIL	31
MATERIELS ET METHODES.....	33
1. Description du sol.....	33
2. Protocole de concentration des métaux dans les compartiments accumulateurs	33
2.1 Séparation granulométrique	34
2.2 Séparation par couleurs	34
2.3 Séparation densimétrique	35
2.4 Séparation magnétique	35
3. Méthodes d'analyses physique de la spéciation des métaux.....	35
3.1 Analyse quantitative	35
3.2 Microscopie optique	35
3.3 Diffraction des rayons X	35
3.4 Microscopie électronique	36
3.5 Microspectrométrie Raman	36
3.5 Granulométrie Laser.....	37

CHAPITRE 3 : PRESENTATION DU TRAVAIL

La pollution des sols par des retombées et envois de déchets (poussières et scories) issus des usines de production du plomb et du zinc est un problème ancien. Les études réalisées sur ce type de sols dans le passé visaient à évaluer la profondeur de migration des métaux. Un tableau tiré du rapport de Maskall et Thornton (1995) résume certains de leurs résultats (tableau 3.1).

Les études par extraction chimique des sols contaminés par des retombées atmosphériques d'usines de production de métaux non ferreux montrent que Pb et Zn sont essentiellement présents dans les fractions acido soluble, réductibles et résiduelle (Harrison, 1981 ; Maskall et Thornton, 1995 ; Alloway, 1995).

L'étude de la spéciation des métaux dans les sols contaminés présente plusieurs aspects :

- 1/ évaluer la spéciation des métaux dans les sols afin de prédire leur mobilité
- 2/ évaluer l'évolution des polluants de la source aux sols
- 3/ prévoir l'évolution des composés contenant des métaux selon les conditions physico-chimiques de l'environnement.

Pour répondre à ces différents aspects nous nous sommes appuyés sur une méthodologie basée sur l'étude des polluants de leur émission (poussières et scories) à leur fixation par les constituants du sol.

Pour mettre en œuvre cette méthodologie, nous avons travaillé sur des particules d'origine anthropique provenant d'une usine de production de métaux non-ferreux en activité depuis 100 ans située à proximité des sols contaminés étudiés. Des poussières ont été prélevées en sortie de cheminée et dans les différents ateliers de production des métaux, et des scories ont été collectées en sortie de l'atelier de fusion. Depuis 1970 des filtres ont été posés en sortie des différents ateliers de l'usine afin de réduire les émissions de poussières dans l'atmosphère. D'après le responsable de l'usine, 90 % des poussières sont arrêtées par ces filtres. Afin de comparer la pollution au cours du temps (avant et après 1970), les échantillons ont été collectés avant et après filtre. Nous supposons que la composition des poussières a peu évolué en fonction du temps. En effet, le procédé de production de plomb (procédé de fusion) a peu changé depuis sa mise en place. Le seul facteur influençant la composition des poussières est la composition du minerai qui varie selon sa provenance, mais ceci est vrai depuis le début de la production des métaux.

Enfin, nous avons prélevé un échantillon de surface de sol agricole situé à proximité de la cheminée principale de l'usine sous les vents dominants. La comparaison de la spéciation des métaux dans les émissions avant et après filtres puis dans les sols permettra de comprendre l'évolution chimique des polluants au cours du temps de l'émission à leur immobilisation par le sol.

Tableau 3.1 : Maximum de migration des métaux Pb et Zn dans les sols (d'après Maskall et Thornton, 1995)

Maximum de migration du plomb dans les sols								
pays	source	age	type de contamination et conc (ppm)		type de sol	P max (m)	pH du sol	références
Illinois (USA)	fonderie de zinc	1885	poussières	> 10000	loess/limon argiles sol cultivé	3.0	5.5-6.9	Gibb and Cartwright (1982)
Illinois (USA)	fonderie de zinc	1904	poussières	2000	loess/limon argiles sol cultivé	1.2	4.0-5.2	Gibb and Cartwright (1982)
Devon (UK)	fonderie de plomb	1820	poussières	318	-	0.3	-	Davies (1983)
Maximum de migration du zinc dans les sols								
pays	source	age	type de contamination et conc (ppm)		type de sol	P max (m)	pH du sol	références
Illinois (USA)	fonderie de zinc	1885	poussières	80000	loess/limon argiles sol cultivé	4.0	5.5-6.9	Gibb and Cartwright (1982)
Illinois (USA)	fonderie de zinc	1904	poussières	4200	loess/limon argiles sol cultivé	4.5	4.0-5.2	Gibb and Cartwright (1982)
Illinois (USA)	fonderie de zinc	1906	poussières	33000	argilo-limoneux	5.0	-	Gibb and Cartwright (1982)

P max = profondeur maximum de migration des métaux

L'étude bibliographique concernant la spéciation des métaux et particulièrement l'étude des interactions métaux – minéraux du sol par des techniques spectroscopiques montre que cette approche présente plusieurs difficultés :

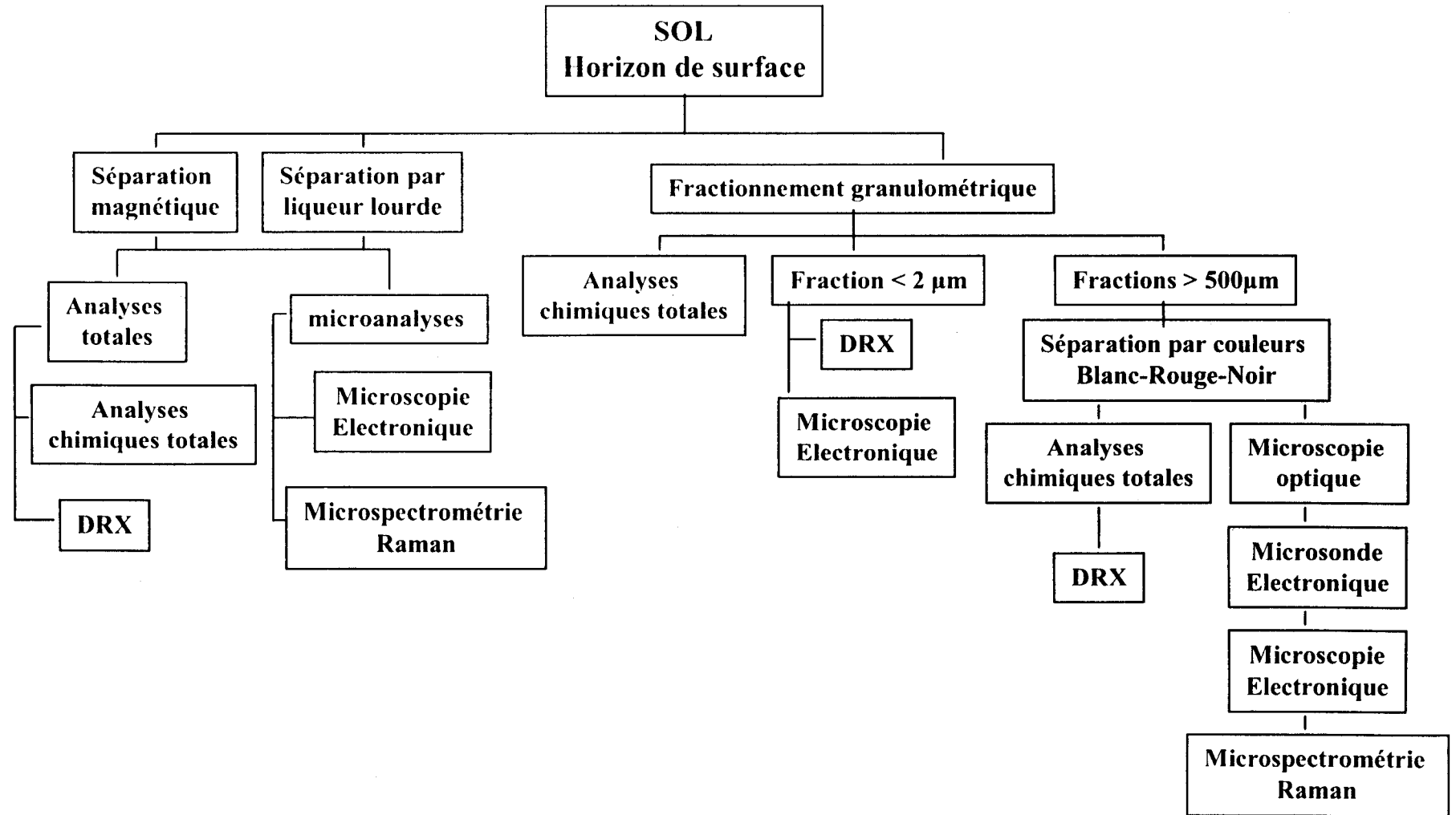
- la spéciation des métaux doit être évaluée sans modification de leur formes physico-chimiques lors de l'expérience. Nous avons vu que l'application de schéma d'extractions chimiques est sur ce point contestable.
- les sols pollués du secteur étudié possèdent généralement des teneurs de l'ordre de 1000 ppm, proches des limites de détection de la plupart des techniques physiques d'investigation.
- les métaux sont probablement présents dans le sol sous des formes physico-chimiques différentes qu'il s'agit de distinguer.
- l'approche de la spéciation doit se faire tant à l'échelle macroscopique pour identifier les roches ou les minéraux porteurs, qu'à l'échelle moléculaire pour mettre en évidence les interactions mises en jeux lors de la fixation des métaux.
- le sol est un mélange complexe de minéraux et de matière organique. La plupart des techniques physiques même spécifiques aux éléments (RPE, RMN, ...) conduisent pour ce type d'échantillon à des signaux multiples d'où il est difficile d'extraire l'information recherchée et donnent dans le meilleur des cas une information moyenne de la spéciation.

Aussi, nous avons établi une méthodologie visant à répondre au maximum à ces critères. Dans un premier temps, un protocole visant à concentrer les métaux et leurs phases porteuses sans modification chimique des polluants a été mis au point. Les résultats des études par fractionnement chimique sur les mêmes sols (Gommy, 1997) nous donnent une base rationnelle pour élaborer une stratégie de fractionnement physique non altérable pour les échantillons. Ce fractionnement permettra une identification des compartiments accumulateurs des métaux et donnera les moyens d'une identification moléculaire des espèces.

En ce qui concerne les techniques choisies, l'étude bibliographique présentée au chapitre 2 a permis de sélectionner :

- la **microscopie optique**, qui, associée à la microsonde électronique permettra une localisation des polluants à l'échelle macroscopique
- pour les échantillons massiques, la **technique de Diffraction des Rayons-X** qui n'est sensible qu'aux composés cristallisés. La DRX a été associée à l'analyse élémentaire des fractions par ICP et permet une identification des phases majoritaires et/ou porteuses
- la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique à transmission pour l'identification à l'échelle microscopique. Associées aux données obtenues par microsonde électronique, ces techniques apporteront des données micromorphologiques des composés porteurs des métaux et permettront de mettre en évidence les associations entre les éléments.
- la microspectrométrie Raman, qui n'est pas une technique utilisée pour étudier la spéciation des métaux dans les sols d'après la littérature. La microspectrométrie Raman donne en principe une identification des composés cristallisés et amorphes. Elle permet une étude grain par grain de minéraux exempts de matière organique sur une taille d'échantillon

Figure 3.1 : Schéma méthodologique



de l'ordre du micron et surtout donne une information moléculaire sur l'état cristallochimique des métaux.

MATERIELS ET METHODES

1. DESCRIPTION DU SOL

Le secteur étudié a été choisi en commun avec plusieurs équipes du PRC (INRA, ISA, LASIR). Le sol a été prélevé dans le Nord de la France sur la commune d'Evin Malmaison (Pas de Calais). Ce sol a été retenu pour sa situation, à 1 km et sous les vents dominants d'une usine produisant du plomb depuis le début du siècle. De plus, ce sol est relativement représentatif des sols de la région. C'est un sol anciennement cultivé, limono-argileux, carbonaté et hydromorphe avec des teneurs élevées en plomb et en zinc (de l'ordre de 1000 ppm).

Les 20 premiers centimètres de sol de surface (semelle de labour) sont prélevés et transportés au laboratoire dans des sacs en polyéthylène. Le sol est séché à l'étuve à 35°C, jusqu'à ce que la variation de masse soit inférieure à 5% en 24h. Les grosses mottes sont cassées à l'aide d'une pelle en polyéthylène puis le sol est modérément broyé dans un mortier en céramique dans le but de casser les agglomérats. Les échantillons sont alors tamisés à 2mm puis répartis à l'aide d'un répartiteur automatique et enfin stockés dans des bouteilles en polyéthylène fluoré.

Les principales analyses du sol (données dans le tableau 3.2) ont été effectuées par Gommy (1997).

Tableau 3.2: Principales caractéristiques du sol étudié

Eléments	Teneurs (mg/kg)	Paramètres	Valeurs
Zinc	965	pH (eau)	8.5
Plomb	1060	pH (KCl)	7.4
Cuivre	42	Matière organique	42.1‰
Cadmium	17.4	Carbonates	39‰
Calcium	24400	CEC	29.8 meq/100g
Magnésium	5060		
Silicium	251500		
Aluminium	41000		
Manganèse	350		
Fer	51300		

2. PROTOCOLE DE CONCENTRATION DES METAUX DANS LES COMPARTIMENTS ACCUMULATEURS

La spéciation des métaux à l'état de traces dans un sol pollué nécessite la concentration de ces métaux dans une ou des fractions bien définies du sol. La démarche consiste à identifier les compartiments accumulateurs de métaux, puis à analyser ces fractions. Un schéma méthodologique d'analyse du sol est donné sur la figure 3.1.

En effet, chaque fractionnement conduit à isoler des familles de minéraux selon des critères de taille, de densité ou de propriétés magnétiques.

2.1 SEPARATION GRANULOMETRIQUE

La séparation granulométrique a deux buts. Elle permettra de séparer les fractions afin de déterminer les teneurs en métaux dans chacune d'elles, puis de quantifier chaque fraction afin de déterminer leur importance relative.

Les fractions granulométriques séparées sont :

2000-1000 μ m

1000-500 μ m

500-200 μ m

200-50 μ m

50-20 μ m

20-2 μ m

<2 μ m (comprenant 2-1 μ m, 1-0.1 μ m et <0.1 μ m)

Les séparations granulométriques des fractions >50 μ m sont réalisées par tamisage humide après sonification du sol dans l'eau avec une puissance de sonification de 1800 J/ml (20 KHz, 500W) pendant 15 min avec un rapport solide/liquide allant de 1/5 à 1/10. Dans les conditions optimum décrites par Christensen (1992) pour obtenir une bonne dispersion des particules et en particulier des particules argileuses sans destruction des minéraux contenus dans les fractions fines du sol. Le sol n'a pas été traité par des réactifs chimiques (eau oxygéné, acides,...) avant fractionnement afin d'éviter les transformation de la spéciation et la mobilisation des métaux.

Les fractions comprises entre 50 et 1 μ m sont séparées par sédimentation selon la loi de Stokes (équation 1). Les particules <1 μ m sont fractionnées par ultracentrifugation dans l'eau avec une centrifugeuse Beckman J2-21 avec rotor flux continu JCF-Z, après un traitement par H₂O₂ pour éliminer la matière organique.

$$(1) \quad \text{loi de Stokes} : v = \frac{2r}{9\eta} \cdot (d_p - d_e)g/n \quad (\text{Duchaufour, 1994})$$

avec r = rayon de la particule

η = viscosité du liquide

d_p = densité de la particule

d_e = densité du liquide

2.2 SEPARATION PAR COULEURS

Les fractions comprises entre 2000 et 500 μ m sont séparées par couleurs : rouge, blanc, noir à la loupe binoculaire. A partir des ces fractions des lames minces ont été confectionnées après inclusions des particules dans de la résine.

2.3 SEPARATION DENSIMETRIQUE

Une fraction dite lourde est séparée par simple mélange de sol et de diodométhane (CH_2I_2 , $d = 3.3\text{g/cm}^3$) dans un tube à centrifuger. Après centrifugation à 2500 tr/min pendant 30 minutes selon la méthode décrite par Essington et Mattigod, (1990), la fraction légère ($> 3.3\text{g/cm}^3$) surnage et est éliminée, tandis que la fraction lourde est récupérée au fond du tube.

2.4 SEPARATION MAGNETIQUE

La fraction magnétique est séparée à l'aide d'un simple barreau aimanté placé dans un doigt de gant, que l'on place en agitation dans un becher contenant un mélange eau et sol (Gergeaud, 1993). La fraction prélevée grâce au barreau représente uniquement le matériel ferro-antiferromagnétique du sol (Schulze, 1988)

3. METHODES D'ANALYSES PHYSIQUE DE LA SPECIATION DES METAUX

3.1 ANALYSE QUANTITATIVE

L'analyse quantitative des éléments a été réalisée, après une procédure de digestion standard des échantillons selon la norme NF X31-151 (HF et HClO_4). Cette attaque a permis d'obtenir des résultats reproductibles comparables à ceux obtenus par attaque à l'eau régale. La fusion alcaline dans du borure de lithium est utilisée pour la mise en solution de Al et Si. L'analyse est réalisées par spectrométrie d'émission par Plasma à Couplage Inductif (ICP).

3.2 MICROSCOPIE OPTIQUE

Les lames minces ont été étudiées au microscope optique en lumière polarisée et lumière polarisée analysée (Olympus B201).

3.3 DIFFRACTION DES RAYONS X

L'identification des composés cristallisés a été effectuée sur poudre à l'aide d'un diffractomètre automatique Siemens D5000 utilisant la radiation monochromatique $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1.54179\text{\AA}$).

L'identification en DRX des argiles a été réalisée sur des préparations orientées avec un diffractomètre automatique Philips PW 1710 utilisant la radiation monochromatique $K\alpha$ du cuivre. Les échantillons $< 2\mu\text{m}$ ont été orientés puis traité au diéthylène glycol ou chauffés à 450°C .

Les composés cristallisés sont identifiés par comparaison du diffractogramme expérimental avec ceux de la banque de donnée JCPDS (Joint Commitee Powder Diffraction Standard, JCPDS-ICDD Copyright © 1995 n° 42-334). Pour les composés sous forme de poudre suffisamment cristallisés (poussières), les proportions relatives des différentes phases sont estimées à partir de l'intensité relative de la raie de diffraction la plus intense dans le mélange. La surface du pic est mesuré par le programme d'affinement "profile fitting" (Diffract AT program, Copyright © 1992 SOCABIM SIEMENS) qui utilise une fonction de simulation de profil "pseudo-voigt".

3.4 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Les observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB) et microanalyse X (dispersion d'énergie EDS) ont été effectuées avec un MEB Environnemental Electroscan ENSEM model 2020 couplé à une sonde d'analyse à dispersion en énergie EDS (Oxford Instrument Link ISIS). L'avantage du MEB environnemental pour l'observation des échantillons réside dans la non préparation des échantillons (pas de métallisation, pas de préparation particulière). Un simple dépôt des échantillons sur un scotch carbone est suffisant pour une bonne observation. De plus, un MEB classique nécessite une mise sous vide poussé de l'échantillon, ce qui n'est pas le cas pour le MEB environnemental, or dans le cas des poussières, leur faible taille les rends volatils sous vide.

Dans le but d'obtenir une information la plus représentative possible de l'échantillon, la méthodologie employée au MEB a consisté à observer les échantillons à faible grossissement ($\times 100$) en image d'électrons secondaires et en images d'électrons rétrodiffusés afin d'observer la morphologie des particules et de localiser par contraste de numéro atomique les éléments les plus lourds. Une cartographie X de la zone permet de localiser les métaux Zn/Fe et Pb quand l'image en mode rétrodiffusé ne peut être utilisé (pour des considérations techniques). Les particules sont classées selon leur morphologie (taille, faciès, opaque ou non,...) et la localisation des métaux, puis chaque type de particule est observé et analysé à plus fort grossissement.

Les observations au Microscope Electronique à Transmission sont effectuées à Poitiers dans le Laboratoire SIMIS à l'aide d'un appareil Philips CM 120 couplé à une sonde EDX.

Les analyses en microanalyse X (dispersion de longueur d'onde WDS) quantitatives (microsonde électronique), ont été réalisées au centre de Microanalyse de Jussieu (CAMPARIS) à l'aide d'une microsonde CAMEBAX SX 50. Les lames minces ont été métallisées au carbone. La quantification a été réalisée à partir d'échantillons étalons.

3.5 MICROSPECTROMETRIE RAMAN

Les analyses des échantillons en microspectrométrie Raman ont été effectuées avec un spectromètre Raman LABRAM S.A DILOR. La diffusion Raman a été excitée soit par un LASER Ar (514.5 nm) soit par un LASER He-Ne (632.8 nm). Le microspectromètre est équipé d'un microscope optique confocal, qui permet de focaliser le faisceau LASER exciteur sur une zone d'échantillon de l'ordre du micromètre et de différencier les particules en profondeur. Les mesures ont été réalisées à température ambiante sans préparation particulière des échantillons ou sur lames minces.

Nous pouvons noter que la qualité du spectre de vibration (intensité et largeur des pics) dépend principalement de la section efficace Raman du composé analysé et bien moins de sa cristallinité. La microspectrométrie Raman nous permet de pointer chaque type de particules avec une résolution spatiale de $1\mu\text{m}$. Cette technique nous donne une information moléculaire sur l'espèce chimique dans laquelle le métal est impliqué. Ainsi nous pouvons également identifier les composés mineurs et non cristallisés.

3.5 GRANULOMETRIE LASER

Seuls les échantillons de poussières ont été analysés par cette technique. La disparité granulométrique du sol ne permet pas une mesure réaliste de sa distribution granulométrique.

L'analyse a été effectuée sur les échantillons prélevés en masse à l'aide d'un granulomètre laser Coulter LS 230. La plage de mesure de cet appareil s'étend de 0.04 à 2000 μ m. Les échantillons ont été mis en suspension dans l'eau et dispersés avec de l'hexamétaphosphate selon le protocole préconisé par le constructeur. Compte tenu de la couleur des échantillons (gris), le modèle optique utilisé pour l'analyse des particules inférieures à 10 μ m est celui du carbone.

CHAPITRE 4

ETUDE PAR MICROSPECTROMETRIE RAMAN DE MODELES CHIMIQUES D'INTERACTION PLOMB – MINERAUX

**CHAPITRE 4 : ETUDE PAR MICROSPECTROMETRIE RAMAN DE MODELES
CHIMIQUES D'INTERACTION PLOMB – MINERAUX**

1. INTRODUCTION	39
2. MODELES CHIMIQUES DE L'EVOLUTION DES COMPOSES DU PLOMB (II) (PbS, PbSO₄ ET PbO) DANS L'ATMOSPHERE.....	40
2.1. Préparation des échantillons.....	40
2.2. Analyse par microspectrométrie Raman	40
2.2.1. Evolution chimique de PbS	40
2.2.2. Evolution chimique de PbSO ₄	41
2.2.3. Evolution chimique de PbO	41
3. ETUDE PAR MICROSPECTROMETRIE RAMAN DES MODELES CHIMIQUES PARTICIPANT A LA RETENTION DU PLOMB (II).....	42
3.1. Etude de l'interaction plomb - carbonate de calcium	42
3.1.1. Préparation des échantillons.....	42
3.1.2. Analyse par microspectrométrie Raman	43
3.2. Etude de l'association plomb - oxydes de fer (hématite et goethite).....	45
3.2.1. Synthèse des échantillons.....	45
3.2.2. Etude de l'association plomb - hématite.....	46
3.2.3. Etude de l'association goethite - plomb.....	52
4. 4. CONCLUSION	52

CHAPITRE 4 : ETUDE PAR MICROSPECTROMETRIE RAMAN DE MODELES CHIMIQUES D'INTERACTION PLOMB - MINERAUX

1. INTRODUCTION

Dans l'atmosphère, le plomb se trouve à l'état de particules sous forme de composés de type oxydes, sulfures, sulfates... Dans l'atmosphère, ces particules vont évoluer chimiquement (oxydation, dissolution...). Enfin, déposées sur le sol, elles vont se dissoudre à l'état de cation métallique Pb^{2+} ou bien réagir avec les composés du sol sous forme solide.

La microspectrométrie Raman est un outil pour atteindre la spéciation des métaux polluants dans les poussières et les sols surtout quand les investigations sont couplées aux techniques MEB et EDS.

L'interprétation des spectres de diffusion Raman s'effectue par comparaison de spectres, or les spectres de diffusion Raman de référence des composés minéraux sont peu nombreux dans la littérature. Pour notre étude, il était donc nécessaire de construire une bibliothèque de spectres de diffusion Raman des composés ou des mélanges susceptibles d'être rencontrés.

Nous avons donc simulé les réactions susceptibles de se produire soit dans l'atmosphère, soit dans le sol, en synthétisant des modèles chimiques qui seront analysés par microspectrométrie Raman. Les spectres de diffusion Raman obtenus seront interprétés et serviront de référence pour la suite du travail.

Les polluants étudiés sont le plomb et le zinc, or le zinc possède une section efficace en Raman très faible, c'est à dire une variation du tenseur de polarisabilité en fonction de son moment dipolaire peu importante. Il en résulte une réponse faible au phénomène de diffusion de la lumière par le composé. Les spectres obtenus présentent alors des bandes larges et de trop faibles intensités pour être interprétées. Nous n'avons donc étudié que l'influence du plomb.

Les composés du plomb les plus couramment identifiés dans des particules atmosphériques issues des usines de production de plomb (Harisson et al., 1981 ; Sobanska et al., 1999) sont l'oxyde PbO , le sulfure PbS et le sulfate $PbSO_4$. Nous avons donc étudié dans un premier temps l'évolution de ces composés dans l'eau, simulant l'évolution des particules plombifères dans l'atmosphère.

Dans les sols, le plomb est décrit comme étant très souvent piégés par les oxydes, les carbonates, les phyllosilicates ou la matière organique (Alloway, 1995). Dans cette étude, seuls les composés minéraux nous intéressent. Toutefois, les silicates possèdent une section efficace en Raman trop faible pour être étudiée par cette technique. De plus, le sol étudié possède une forte proportion en Fer (~ 5%) et en carbonate (~ 4 %). Bien que très bon fixateurs des métaux, les oxydes manganèse ne seront pas étudiés ici ; leur teneur dans le sol étudié est trop peu importante (~ 0.035%). Nous avons donc dans un second temps, étudié l'évolution et les interactions possibles des composés du plomb avec la calcite et les oxydes de fer les plus fréquemment rencontrés dans un sol de région tempérée (hématite et goethite).

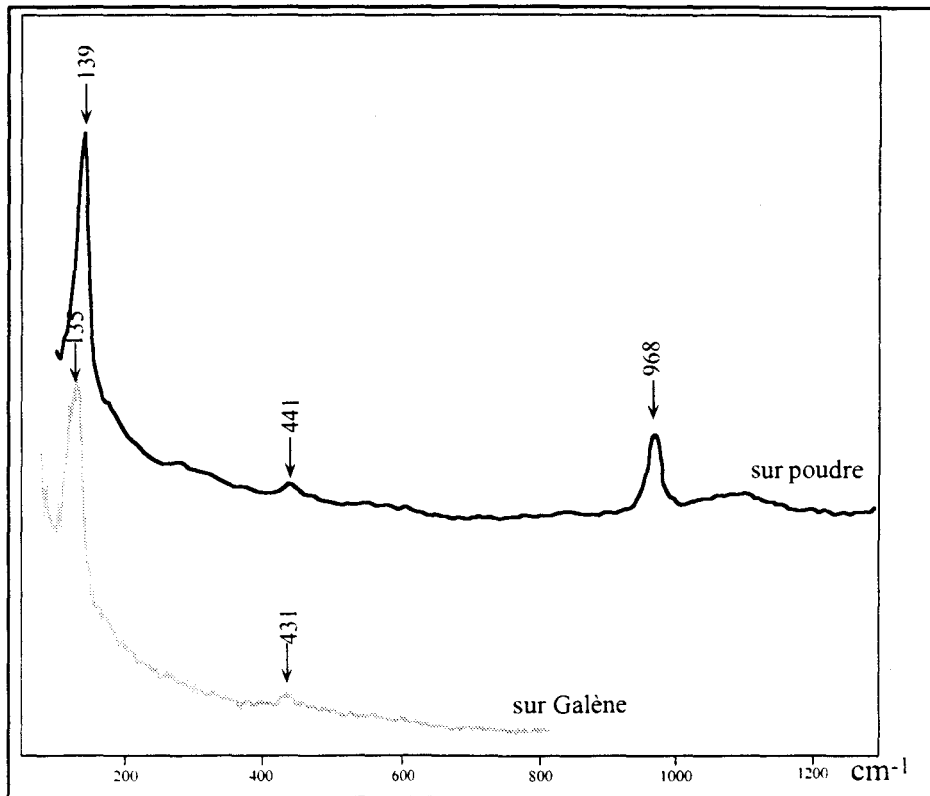


Figure 4.1 : Spectre de diffusion Raman de PbS

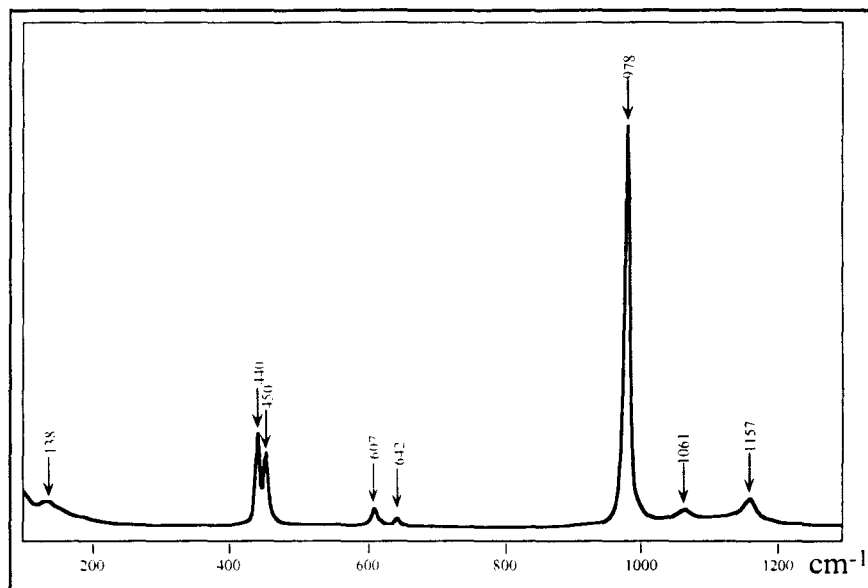


Figure 4.2 : Spectre de diffusion Raman de PbSO₄

2. MODELES CHIMIQUES DE L'EVOLUTION DES COMPOSES DU PLOMB (II) (PbS, PbSO₄ ET PbO) DANS L'ATMOSPHERE

2.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons de PbS, PbSO₄ et β-PbO, sous forme de poudre (Prolabo rectapur), sont déposés dans un verre de montre, puis laissés à l'air pendant plusieurs jours. Les échantillons sont régulièrement humidifiés à l'eau distillée. La forme orthorhombique de PbO a été choisie car elle correspond à la forme la plus stable de l'oxyde de plomb.

Les solubilités des composés du plomb dans l'eau à 25°C montrent que ces composés sont moyennement solubles dans l'eau.

composés	pK _s
PbS	27.5
PbSO ₄	7.9
β-PbO	38.1

2.2. ANALYSE PAR MICROSPÉCTROMÉTRIE RAMAN

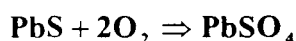
2.2.1. EVOLUTION CHIMIQUE DE PbS

PbS a été analysé pur sous forme de poudre de synthèse et sous forme minéralogique (galène). Les spectres sont représentés sur la figure 4.1.

L'acquisition des spectres significatifs de PbS n'est pas facile. En effet la galène est un composé semi-conducteur noir qui absorbe beaucoup la lumière du laser, ce qui conduit à des spectres de diffusion de qualité médiocre et à la formation de produits de dégradation sous l'action du faisceau, même avec une puissance de travail minimum (<1 mW). Ainsi, alors que la littérature donne pour PbS une bande intense à 135 cm⁻¹ (Trettenhahn et al., 1993), les spectres que nous observons sur poudre (figure 4.1) montrent les bandes de vibration du mélange de sulfure dont la bande caractéristique se situe à 139 cm⁻¹ et de sulfate (968 cm⁻¹ et 440 cm⁻¹). Nous remarquons que le spectre obtenu à partir d'un morceau de galène (figure 4.1) présente une bande de vibration plus large et moins intense que dans le cas de l'acquisition sur poudre. Toutefois la fréquence de vibration reste sensiblement la même (135 cm⁻¹).

Après quelques jours de réaction à l'air humide et à la lumière, certaines particules de galène, noires, se recouvrent d'une pellicule blanche. Les analyses en microspectrométrie Raman du centre de la particule vers la périphérie montrent successivement la présence de PbS et de PbSO₄ (figure 4.2).

En présence d'oxygène et d'eau, le PbS s'oxyde très rapidement selon la réaction :



Puis, PbS et PbSO₄ sont susceptibles de réagir entre eux pour aboutir à la formation des oxysulfates intermédiaires peu solubles dans l'eau (pK_s = 51.4) selon la réaction (Pascal, 1963) :



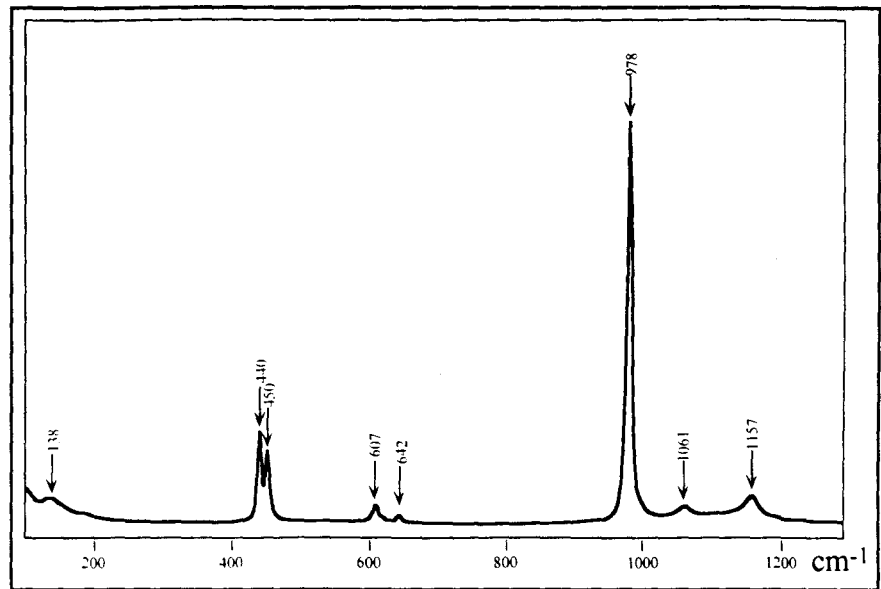


Figure 4.3 : Spectre de diffusion Raman de PbSO₄ (poudre)

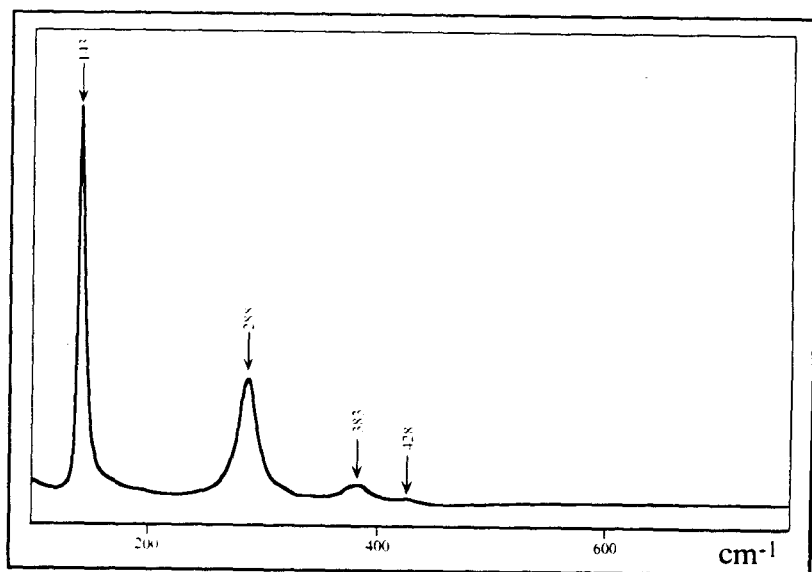


Figure 4.4 : Spectre de diffusion Raman de β -PbO

Les oxysulfates sont identifiés sur les spectres de diffusion grâce à leur bande de vibration la plus intense (ν_1 elongation symétrique) situées vers 960 cm^{-1} . Trettenhahn et al. (1993) localise cette bande à 973 cm^{-1} pour PbO.PbSO_4 , à 957 cm^{-1} pour 3PbO.PbSO_4 et enfin à 965 cm^{-1} pour 4PbO.PbSO_4 .

Dans notre cas, nous n'avons pas observé la formation d'oxysulfate de plomb à l'interface entre PbS et PbSO_4 : le temps de réaction n'a probablement pas été suffisamment long.

2.2.2. EVOLUTION CHIMIQUE DE PbSO_4

Le dénombrement et l'attribution des modes de vibration de la phase PbSO_4 ont été effectués dans le détail dans le travail de Griffith (1970). Le tableau 4.1 reproduit les bandes les plus intenses obtenues à partir de la poudre de PbSO_4 et leur attribution par rapport à l'ion sulfate (figure 4.3).

Tableau 4. 1 : Position en cm^{-1} et attribution des bandes de vibration de poudre de PbSO_4

position des bandes en cm^{-1}	138	440	450	607	620	641	978	1061	1157
intensité relative	6	24	19	5	1	2	100	3	6
attribution SO_4^{2-} (modes internes)			$\nu_2 \text{SO}_4^{2-}$	$\nu_4 \text{SO}_4^{2-}$			$\nu_1 \text{SO}_4^{2-}$		$\nu_3 \text{SO}_4^{2-}$
comparaison avec la littérature (Griffith, 1970)									
position des bandes en cm^{-1}	190	443	454	611	621	649	981	1057	1162
Intensité relative	10	30	40	40	5	20	100	20	40

La bande supplémentaire à 138 cm^{-1} sur la figure 4.3 est large et peu intense ; elle est attribuable à un mode externe.

La comparaison de nos résultats avec ceux de Griffith (1970) montre que la position des bandes est, à plus ou moins 10 cm^{-1} près, comparable sauf dans le cas de la bande à 138 cm^{-1} . En revanche, les rapports d'intensités ne sont pas respectés. Cela est probablement dû aux conditions d'analyse, aux effets de cristallisation et de polarisation.

Après une longue période dans une atmosphère d'air humide, il n'est pas constaté d'évolution significative dans les spectres.

2.2.3. EVOLUTION CHIMIQUE DE PbO

Le spectre de $\beta\text{-PbO}$ pur est présenté sur la figure 4.4. Il ne présente que 3 bandes à 143 , 287 et 383 cm^{-1} . Ces bandes sont en accord avec la bibliographie (Trettenhahn et al., 1993).

Après plusieurs jours dans l'eau et à l'air, un solide blanc se forme à la surface des grains jaunes de l'oxyde. L'analyse au cœur du grain montre la présence de l'oxyde de plomb pur dont le spectre est comparable à celui observé précédemment (figure 4.4). Plus en périphérie, nous observons un spectre proche de celui de PbO (figure 4.5 spectre a) mais dont les bandes se sont élargies et déplacées vers les plus faibles nombres d'onde, les fréquences de vibration sont alors à 136 , 269 et 363 cm^{-1} . Nous sommes probablement en présence d'un oxyde de plomb hydraté du type $\text{PbO},x\text{H}_2\text{O}$.

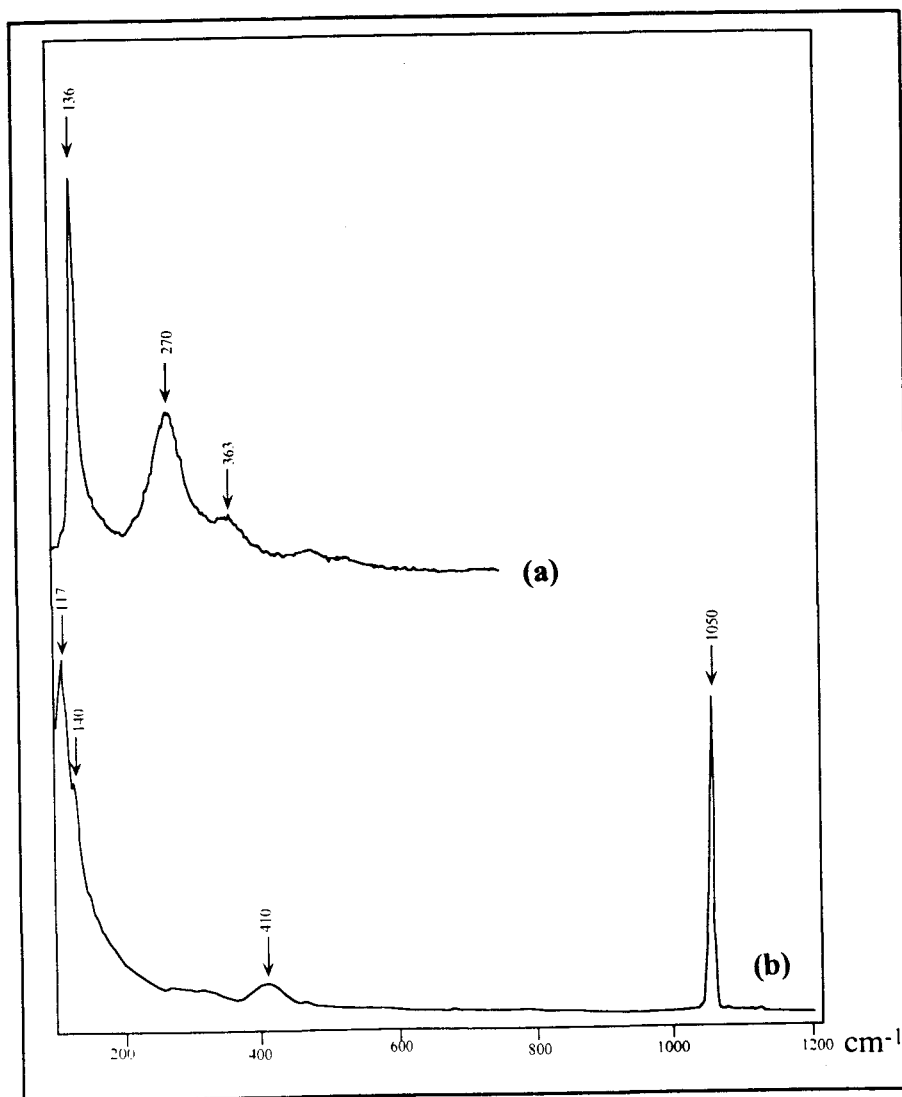


Figure 4.5 : Spectre de diffusion Raman de (a) β -PbO modifié et (b) du mélange β -PbO et $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$

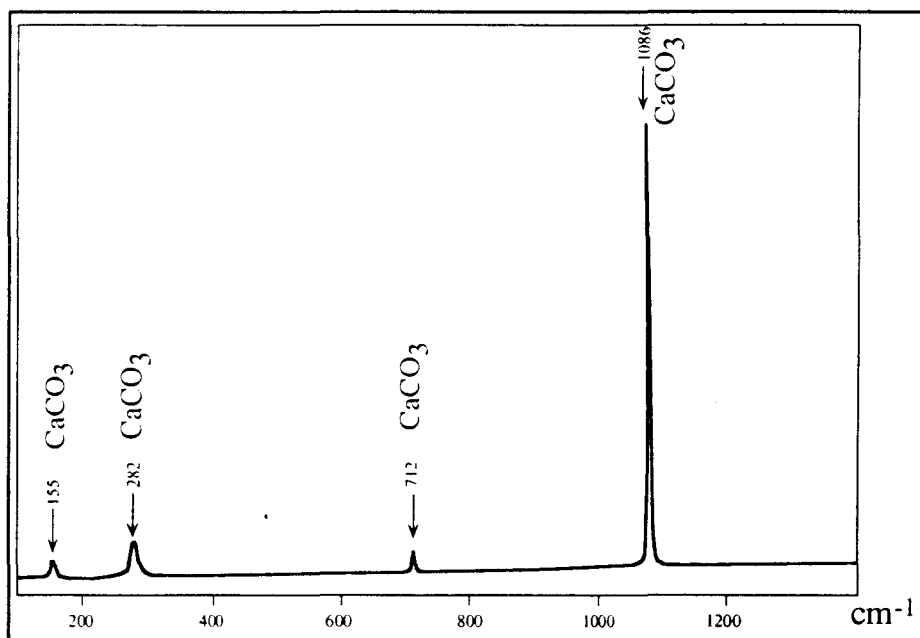
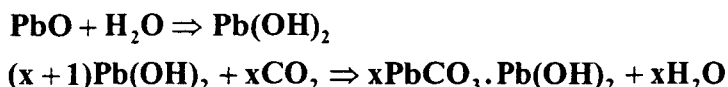


Figure 4.6 : Spectre de diffusion Raman de la calcite

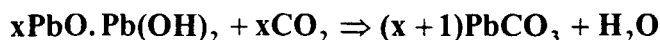
L'analyse par microspectrométrie Raman du solide blanc en surface du grain de PbO (figure 4.5 spectre b) montre la présence de trois bandes de vibration à 140, 410 et 1050 cm^{-1} . Bien que la bande la plus intense située à 1050 cm^{-1} laisse supposer que l'on est en présence de carbonate, ce spectre n'est pas attribuable au carbonate de plomb PbCO_3 qui possède des raies à 1053, 838, 682, 216 et 147 cm^{-1} pour les plus intenses (Herman et al., 1987) Nous supposons alors que nous sommes en présence d'un composé intermédiaire du type carbonate basique de formule $x\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$.

En effet la littérature (Pascal, 1963) décrit la formation de la cérusite à partir de PbO dans l'eau selon les réactions suivantes :

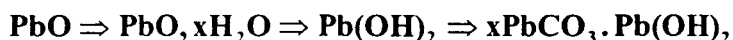


Pour l'hydrocérusite : $3\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \Rightarrow 2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$

Puis le carbonate basique évoluerait progressivement en carbonate en présence de CO_2 de l'air (d'après Pascal Tome VIII, 1963) :



D'après nos résultats d'analyse par microspectrométrie Raman nous pouvons schématiser l'évolution de PbO observée dans l'eau à l'air comme ceci:



Il est à remarquer que l'hydrocérusite ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) est peu soluble dans l'eau à 25°C ($\text{pK}_s = 46.9$).

3. ETUDE PAR MICROSPECTROMETRIE RAMAN DES MODELES CHIMIQUES PARTICIPANT A LA RETENTION DU PLOMB (II)

3.1. ETUDE DE L'INTERACTION PLOMB - CARBONATE DE CALCIUM

3.1.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Le carbonate de calcium en poudre sous sa forme calcite (CaCO_3 ; $\text{pK}_s = 13.1$) a été mélangé dans un mortier avec les composés du plomb (PbO , PbS et PbSO_4). Le rapport du mélange composé de Pb/CaCO_3 est égal à 1/10 en masse. Le mélange sous forme de poudre est placé dans un verre de montre puis recouvert d'eau distillée et laissé sous atmosphère à température ambiante pendant plusieurs jours. La préparation est ré-humidifiée au fur et à mesure que l'eau s'évapore. En fin de manipulation, la préparation est séchée à température ambiante avant analyse.

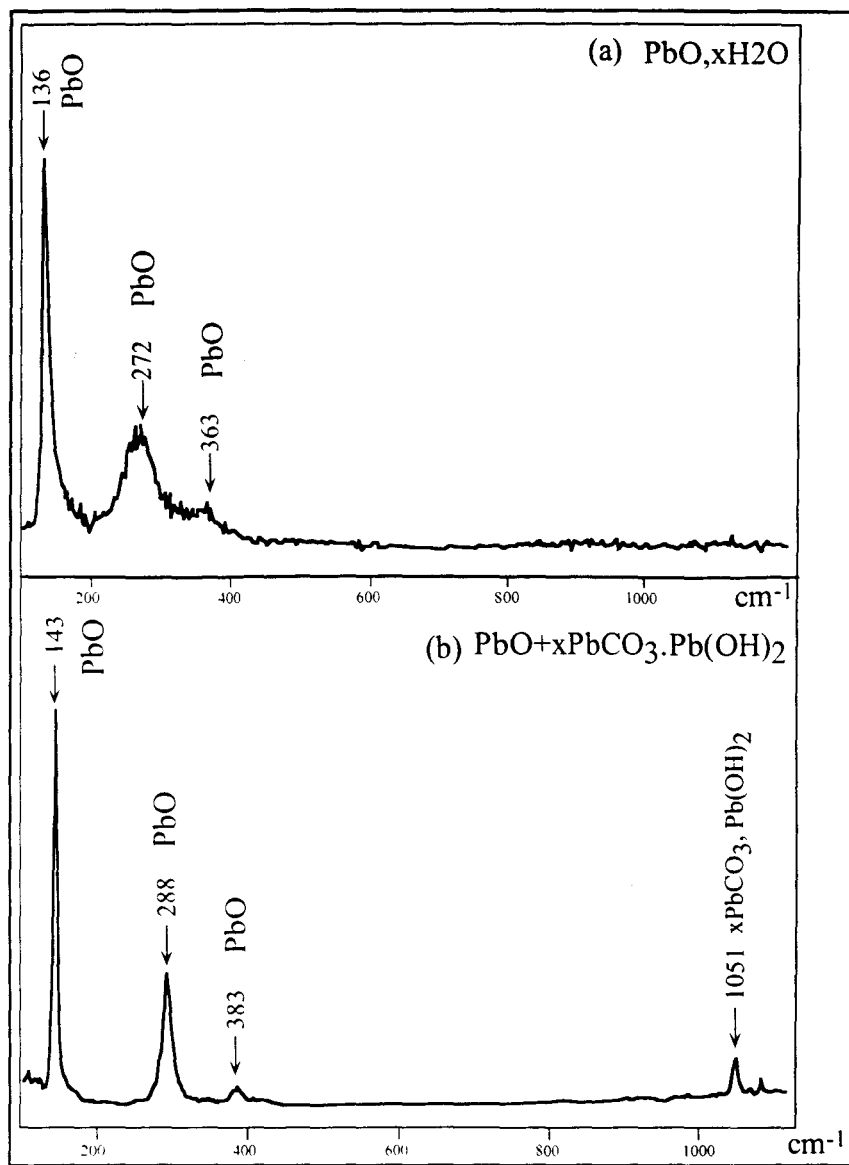


Figure 4.7 : Spectre de diffusion Raman du mélange calcite et β -PbO

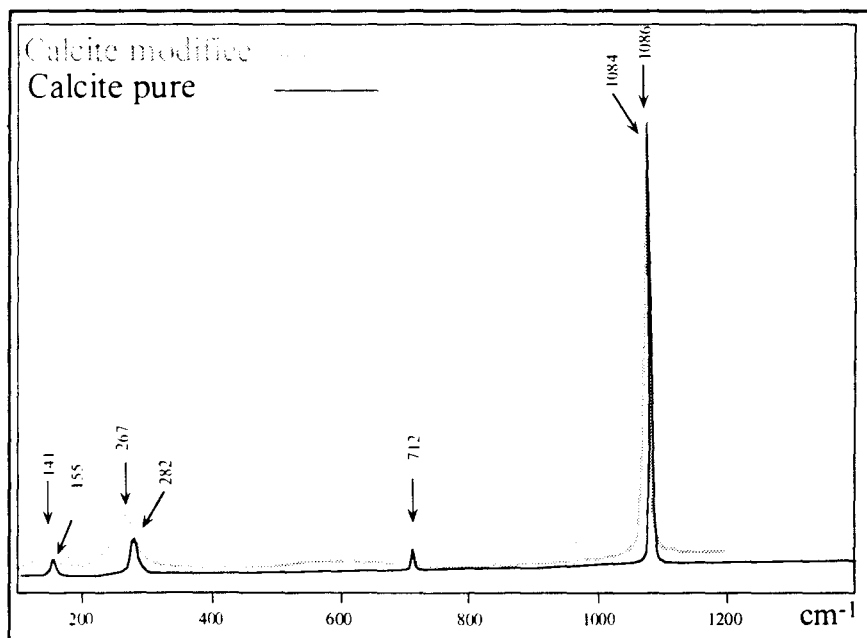


Figure 4.8 : Spectre de diffusion Raman du mélange calcite et β -PbO

3.1.2. ANALYSE PAR MICROSPECTROMETRIE RAMAN

3.1.2.1. Calcite

Le spectre Raman du carbonate de calcium est obtenu avec un très bon rapport signal/bruit et présenté sur la figure 4.6. L'étude détaillée du démantèlement et de l'attribution des modes sont disponibles dans la référence (Herman et al., 1987). Le mode interne de vibration (ν_1 d'élongation symétrique) de CO_3^{2-} se situe à 1086 cm^{-1} et correspond à la bande la plus intense. Les autres modes internes de vibration actifs en Raman sont les modes ν_4 à 712 et 1434 cm^{-1} . Les deux modes externes, respectivement à 155 et 282 cm^{-1} , correspondent aux translations des groupes CO_3^{2-} dans le réseau.

3.1.2.2. Calcite - PbO

D'après les analyses effectuées par microspectrométrie Raman sur le mélange obtenu, il se dégage deux types de phénomène : l'influence de la calcite sur l'oxyde de plomb dans l'eau, puis réciproquement, l'influence de PbO sur la calcite.

Dans le premier cas, plusieurs types de spectres sont observés selon les grains sélectionnés :

1- figure 4.7a : les bandes observées sont situées à 136 , 272 et 363 cm^{-1} , le spectre correspond à celui déjà observé dans le § 2.2.3, pour $\text{PbO}_x\text{H}_2\text{O}$. L'oxyde de plomb dans l'eau et en milieu basique (pH du milieu égal à 9) s'hydrate rapidement.

2- figure 4.7b : on identifie sur le spectre le composé PbO dont les raies caractéristiques se trouvent à 143 , 287 et 383 cm^{-1} . Des raies supplémentaires apparaissent à 1051 et 410 cm^{-1} témoignant de la présence d'un autre composé. Nous retrouvons ici les raies attribuées au § 2.2.3 à un carbonate basique de plomb.: l'hydroxycarbonate de type $x\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ dont la formation à la surface des grains d'oxyde de plomb est favorisée par le caractère basique de la calcite.

Pour observer l'influence de PbO sur la calcite nous focalisons le faisceau laser sur la surface des grains de calcite. Le spectre obtenu (figure 4.8) ne présente pas de bandes caractéristiques de PbO et les bandes de vibration de la calcite apparaissent à 1084 , 711 , 267 et 141 cm^{-1} . On remarque que seuls les modes externes de vibration, correspondant aux vibrations du réseau dans son ensemble, à 267 et 141 cm^{-1} , sont modifiés. Le décalage observé pour ces bandes est d'environ 15 cm^{-1} vers les plus bas nombres d'ondes, alors qu'il n'est que de 2 cm^{-1} pour les modes internes. De plus la largeur à mi-hauteur à quasiment doublée pour les modes externes. Elle est moins perturbée pour les raies à 1084 et 711 cm^{-1} correspondant aux modes internes des ions carbonatés.

Ces modifications du spectre de diffusion de la calcite témoignent d'une perturbation du réseau de CaCO_3 par Pb^{2+} . Cependant la nature de la perturbation (modification des modes externes) et le rayon cationique de Pb^{2+} ($r = 1.20 \text{ \AA}$) rendent improbable la substitution isomorphique de Ca^{2+} ($r = 0.99 \text{ \AA}$) par Pb^{2+} conduisant à la formation d'une solution solide. Toutefois, il faut noter qu'une certaine proportion de substitution de Ca^{2+} par Pb^{2+} a été mise en évidence par réflexion des rayons X (Sturcio, 1997).

Elkhatib et al. (1990) proposent par l'étude des isothermes d'adsorption, un mécanisme de fixation du plomb sur la calcite. Ils suggèrent que dans une première étape, le plomb s'adsorbe en surface de la calcite puis dans une seconde étape, le complexe de plomb adsorbé

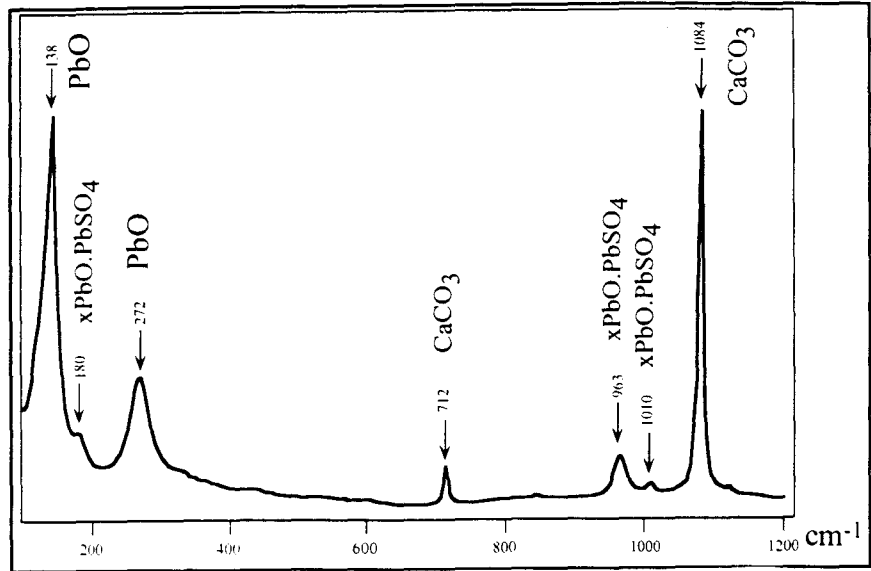


Figure 4.9 : Spectre de diffusion Raman du mélange calcite et PbS

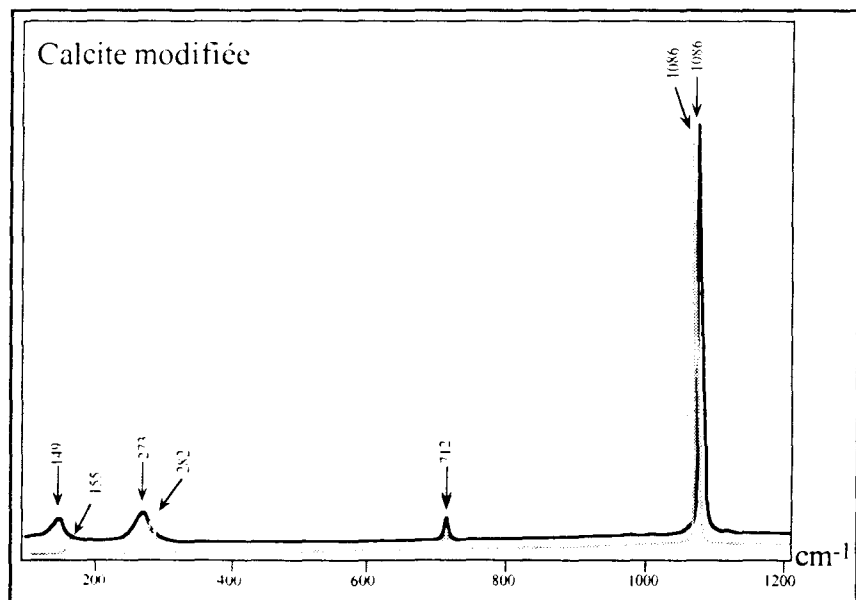


Figure 4.10 : Spectre de diffusion Raman du mélange calcite et PbS

polymérise en surface pour former le précipité. Ces phénomènes sont mis en évidence par les spectres Raman de PbO hydraté et d'hydroxycarbonate. Le spectre de calcite modifié correspond à une substitution du Ca^{2+} par Pb^{2+} dans une zone de calcite située à proximité de la surface. La mise en évidence de la modification des modes externes de vibration confirme les hypothèses d'adsorption et/ou de précipitation du plomb en surface de la calcite émises dans la littérature.

3.1.2.3. Calcite - PbS :

Dans cette expérience, comme dans l'expérience précédente, la microspectrométrie Raman permet de mettre en évidence deux phénomènes : l'influence de la calcite sur l'évolution de PbS et le phénomène d'interaction de la galène avec la calcite.

Le spectre de la figure 4.9 a été réalisé en pointant l'interface calcite/PbS. La calcite apparaît inchangée au vu des bandes caractéristiques à 1083, 711 et 282 cm^{-1} . Par contre, la galène dans l'eau, en présence de calcite, conduit rapidement à la formation d'un sulfate basique $x\text{PbO.PbSO}_4$, comme l'indiquent les bandes à 963 et 1010 cm^{-1} et de PbO (138 et 272 cm^{-1}). Il est difficile de savoir si PbS est toujours présent. Son unique bande située à 139 cm^{-1} possède une fréquence proche de celle de PbO. L'observation en microscopie optique de la particule ne nous permet pas de conclure.

En ce qui concerne l'interaction calcite-PbS, nous observons le même type de spectre que celui obtenu lors de l'expérience calcite-PbO. Le spectre de diffusion Raman obtenu en pointant la calcite (figure 4.10) présente des bandes de vibration à 1085, 712, 272 et 149 cm^{-1} . Les bandes de vibration des modes externes sont plus larges et déplacées vers les faibles nombres d'ondes. Le spectre de la galène n'est pas observé.

Ces observations nous permettent de supposer que le processus d'interaction est le même dans les deux cas, c'est à dire une adsorption de Pb^{2+} ou une précipitation de surface de complexe de plomb en surface de la calcite.

3.1.2.4. Microanalyse de l'association calcite - PbSO_4

Pour cet échantillon, nous avons observé trois types de spectres correspondant à trois types d'association calcite - PbSO_4 :

1- Figure 4.11a : formation d'un sulfate de plomb basique. Le spectre montre clairement les bandes des vibrations de SO_4^{2-} de la lanarkite (PbO.PbSO_4) dont les positions à 1070, 1052, 974, 604, 447, 438, 281 et 143 cm^{-1} sont en accord avec les valeurs données dans la littérature (Trettenhahn et al., 1993). Cette évolution du sulfate de plomb en sulfate basique a déjà été observée lors de l'étude de l'évolution de PbSO_4 dans l'eau (§ 2.2.2). Le caractère basique de la calcite accélère probablement le processus.

2- Figure 4.11b : formation de PbCO_3 . Sur cette figure le spectre de CaCO_3 est clairement identifié. Le second composé présent sur le spectre correspond au carbonate de plomb dont les bandes de vibration se situent à 1053, 838, 682, 216 et 147 cm^{-1} . La formation du carbonate de plomb à partir de sulfate à proximité de la calcite implique une dissolution partielle du sulfate. Etonnamment, nous n'avons pas observé la formation d'un hydroxycarbonate de plomb comme c'est le cas pour PbO en présence de calcite.

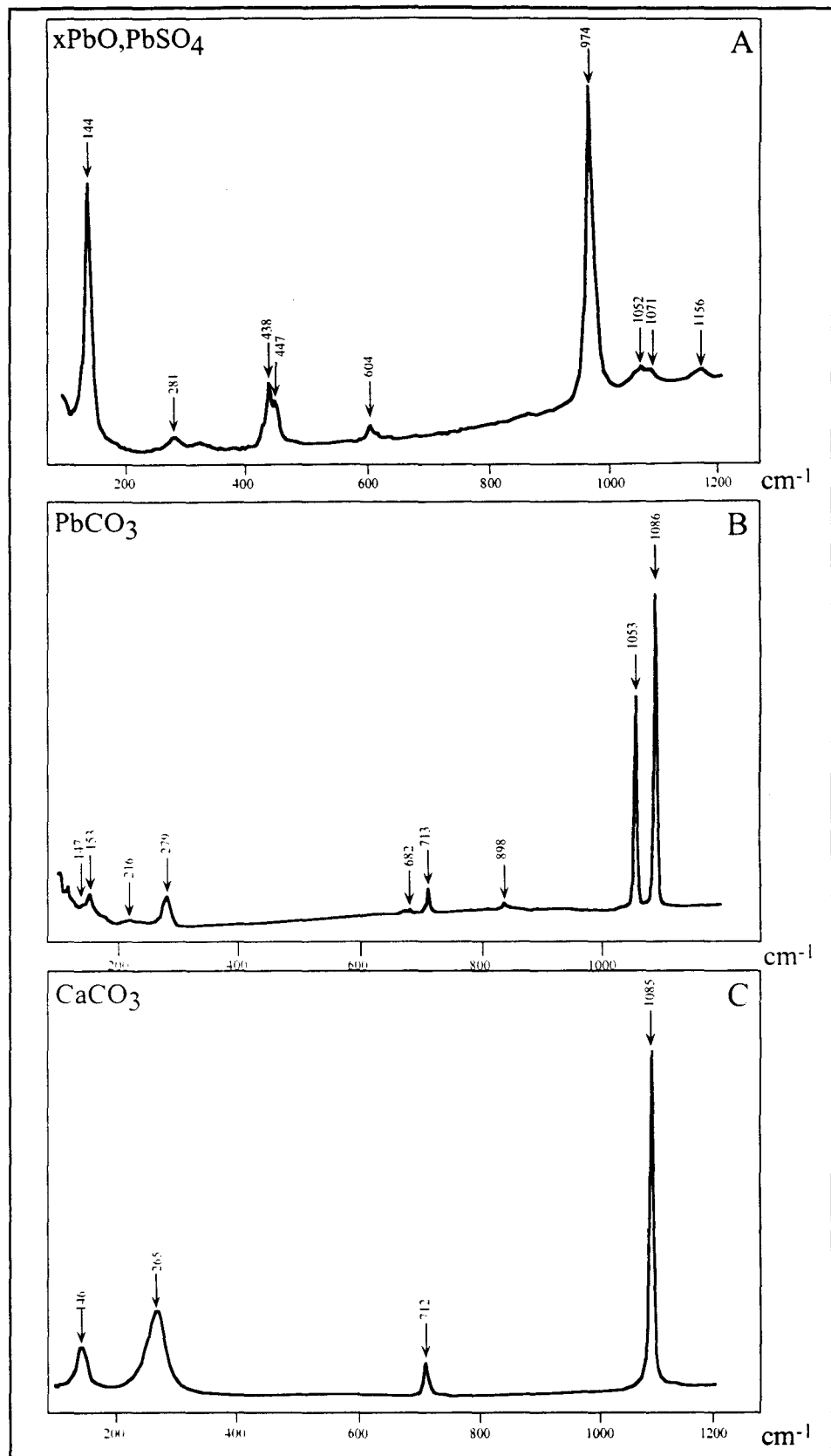


Figure 4.11 : Spectre de diffusion Raman du mélange calcite et PbSO_4 (a) sulfate basique ; (b) formation de PbCO_3 ; (c) calcite modifiée

3- Figure 4.11c : adsorption de Pb^{2+} . Le spectre présente des bandes de vibration caractéristiques de la calcite mais le spectre est modifié. Les fréquences observées sont à 1085, 711, 264 et 146 cm^{-1} . Les deux premiers modes de vibration sont attribuables aux modes internes de vibration du groupement CO_3^{2-} et sont apparemment inchangés par rapport à ceux de la calcite pure (1086 et 712 cm^{-1}). Par contre, les modes de vibrations externes, situés pour la calcite à 282 et 155 cm^{-1} se trouvent élargis et déplacés à 264 et 146 cm^{-1} .

Lors de cette étude de l'interaction de la calcite avec différents composés du plomb, nous avons mis en évidence par microspectrométrie Raman, l'influence du caractère basique de la calcite sur ces composés. Comme nous nous y attendions, il conduit selon les composés du plomb étudiés, à la formation de sulfates basiques ou d'hydroxycarbonates de plomb.

De plus, nous avons observé pour les trois composés du plomb, l'oxyde, le sulfure et le sulfate, une modification notable du spectre de diffusion Raman de la calcite. Les spectres des composés obtenus dans les trois cas possèdent les mêmes caractéristiques, c'est à dire un élargissement et le décalage des bandes des modes de vibration externes vers les plus faibles nombres d'ondes comme indiqué sur le tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Position des bandes de vibration de la calcite lors des interactions avec différents composés du plomb

Interaction calcite-X	Position des bandes de la calcite en cm^{-1}			
X = PbO	141	267	711	1084
X = PbS	149	272	712	1085
X = PbSO ₄	146	264	711	1085
calcite pure	155	281	712	1085

Ceci nous permet de supposer que le mécanisme de fixation du métal est identique quel que soit le produit de départ. Les expériences en microspectrométrie Raman ont montré que le réseau cristallin de la calcite était perturbé sur 1 μm^3 par la présence des composés du plomb. Une substitution de Ca^{2+} par Pb^{2+} en surface de la calcite est envisageable.

3.2. ETUDE DE L'ASSOCIATION PLOMB - OXYDES DE FER (HEMATITE ET GOETHITE)

3.2.1. SYNTHÈSE DES ÉCHANTILLONS

La première série de synthèse a été réalisée par adsorption en solution du cation Pb^{2+} sur l'oxyde solide. Les conditions de synthèse utilisées sont tirées de la littérature. Les auteurs (Forbes, 1976 ; Benjamin, 1981 ; McKenzie, 1980 ; Bakes, 1995) décrivent un maximum d'adsorption du plomb sur l'hématite et sur la goethite à pH = 8 pour des rapports Pb/Fe allant de 1/10 à 1/100 (en masse). Pour McKenzie (1980), il existe une compétition d'adsorption du plomb entre goethite et hématite. Lorsque le rapport Pb/Fe est supérieur à 1/50 (en masse) le plomb est adsorbé préférentiellement sur la goethite ; il est adsorbé sur l'hématite quand le rapport est supérieur à 1/50.

D'après ces données, les synthèses ont été réalisées dans les conditions suivantes :

100 mg d'oxyde de fer (goethite et hématite) sous forme de poudre sont mélangés à 20 ml d'une solution de nitrate de plomb à $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l dans une bouteille à centrifuger en téflon. Le pH est ajusté progressivement à 8 avec quelques gouttes de soude concentrée pour éviter les effets de dilution. Le mélange est placé sous agitation pendant environ 1 mois. Puis, après centrifugation, le solide est lavé à l'eau afin d'éliminer toutes traces de nitrate et de soude. La force ionique est fixée avec KNO_3 de concentration 10^{-2} mol/l.

A partir de ces données, les calculs des concentrations des espèces en présence (voir annexes) par MINTQA2 (Allison et al., 1991) montrent que Pb^{2+} précipite sous forme de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (concentration en solution de $\text{Pb}(\text{OH})_2 = 10^{-4}$ mol/l).

La seconde série de synthèses est réalisée par mélange de poudre d'oxydes et de composés du plomb selon le procédé suivant :

Les oxydes de fer (goethite ou hématite) sont intimement mélangés avec les composés purs du plomb PbO et PbSO_4 par broyage dans un mortier en agate dans les proportions $\text{Fe/Pb} = 1$. Le mélange est placé dans un verre de montre puis humidifié à l'eau distillée. Enfin cette préparation est laissée à l'air pendant un mois, en gardant le mélange humide par ajouts réguliers d'eau. En fin de réaction, le mélange est séché à l'air.

3.2.2. ETUDE DE L'ASSOCIATION PLOMB - HEMATITE

3.2.2.1. Microspectrométrie Raman de l'hématite

L'hématite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, est un solide rouge - brun, de la famille du corindon. Il cristallise dans une maille rhomboédrique dans un groupe d'espace $R\bar{3}c(D_{3d}^6)$ avec les paramètres de maille suivants : $a = 5.0356(1)$ Å et $c = 13.7489(7)$ Å. L'atome de fer occupe 2/3 des sites octaédriques de la maille. L'étude de la spectrométrie vibrationnelle de l'hématite montre que son spectre doit présenter 7 bandes : 2 modes d'espèce A_{1g} à 226 et 500 cm^{-1} , et 5 modes E_g à 245, 293, 298, 413 et 612 cm^{-1} (Beattie et Gilson, 1970). L'hématite est un composé antiferromagnétique et une bande intense et large est également décrite à 1320 cm^{-1} attribuable selon De Faria et al. (1997) aux interactions existant entre les mouvements de spins de sites voisins.

Les positions des bandes observées sur les spectres expérimentaux de Fe_2O_3 sont variables selon la puissance du laser utilisée et le temps d'acquisition du spectre. Les valeurs des fréquences (en cm^{-1}) sont reportées dans le tableau 4.3. Les bandes de vibration observées et non attribuées (vers 650 et 810 cm^{-1}) correspondent à des combinaisons de mode.

Tableau 4.3 : Position des bandes de vibration de l'hématite en fonction de la puissance du laser et du temps d'acquisition.

Puissance	temps	position des bandes en cm^{-1}							
1.8 mW	30s	224	243	292	409	493	610	656	813
1.8 mW	60s	224	243	290	405	493	608	661	812
1.8 mW	120s	221	240	287	404	488	604	657	815
0.18 mW	30s	227	245	292	411	497	611	662	818

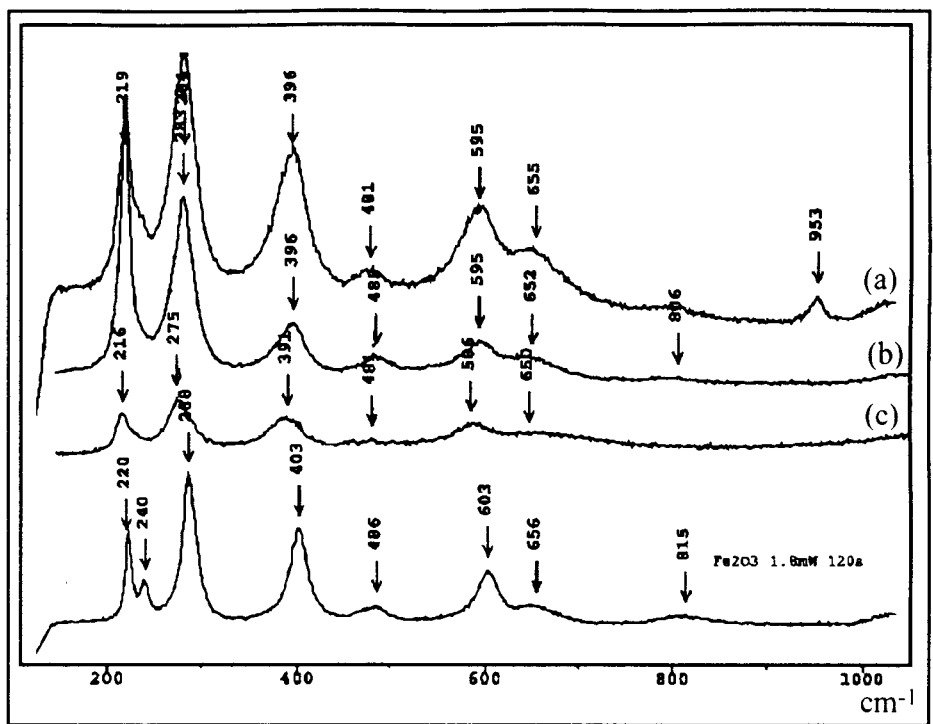


Figure 4.12 : Spectre de diffusion Raman de Fe₂O₃-Pb²⁺

Les valeurs reportées dans le tableau 4.3 montrent que les bandes de diffusion Raman se déplacent vers les plus faibles nombres d'ondes quand la puissance du laser ou le temps d'acquisition augmente. Ces résultats sont en accord avec ceux donnés par De Faria et al. (1997) pour l'hématite analysée en microspectrométrie Raman avec la radiation laser He-Ne (632.8 nm).

En conclusion, il est très important de comparer des spectres d'oxyde de fer réalisés dans les mêmes conditions expérimentales afin d'éviter les erreurs d'interprétation.

3.2.2.2. Microspectrométrie Raman de Fe_2O_3 - Pb^{2+}

Afin de vérifier la composition du solide obtenu après réaction, nous avons analysé ce dernier par diffraction des rayons X. Le diffractogramme obtenu est superposable à celui obtenu pour l'hématite pure. Pour nous assurer de la présence de plomb dans notre échantillon nous l'avons observé et analysé en MEB-EDS.

Les particules contenant du plomb ont une taille d'environ 2 μm , elles ne possèdent pas de forme géométrique particulière. Le pourcentage de plomb analysé varie selon les particules de 1 à 10% en masse. L'absence de l'élément azote sur les spectres EDS nous assure que les particules analysées correspondent bien à de l'hématite dopée et non à un dépôt de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en surface de l'oxyde de fer. De plus, nous remarquons que la distribution du plomb n'est pas uniforme sur l'ensemble de l'échantillon. Cette observation est en accord avec les calculs des espèces en présence à l'équilibre montrant que $\text{Pb}(\text{OH})_2$ précipite dans les conditions de synthèse. Il existe une forte concentration en métal sur certaines particules (jusqu'à 10% en masse) ce qui nous assure d'opérer dans des conditions optimum d'analyse en microspectrométrie Raman.

Selon les particules, la microanalyse moléculaire de l'échantillon nous permet d'identifier soit de l'hématite pure soit de l'hématite modifiée correspondant aux particules contenant du plomb identifiées en EDS.

Les spectres de diffusion Raman de ces particules sont toujours du même type (figure 4.12) : le spectre de diffusion Raman de l'hématite est identifiable, cependant on remarque un déplacement significatif des bandes de vibration des modes E_g externes (tableau 4.4). Les différences de glissement des bandes, plus ou moins importantes selon les spectres, sont probablement dues à la différence de teneur en plomb des particules analysées.

Tableau 4.4 : Position des bandes de vibration obtenues pour les interactions hématite- Pb^{2+}

figure	puissance	temps	position des bandes en cm^{-1}						
4.12 a	1.8 mW	120s	220	284	396	482	595	656	953
			<i>-1</i>	<i>-3</i>	<i>-8</i>	<i>-6</i>	<i>-9</i>	<i>-1</i>	
4.12 b	1.8 mW	60s	219	283	396	488	595	653	806
			<i>-5</i>	<i>-7</i>	<i>-9</i>	<i>-5</i>	<i>-13</i>	<i>-8</i>	<i>-6</i>
4.12 c	1.8 mW	120s	217	276	391	482	588	651	
			<i>-4</i>	<i>-11</i>	<i>-13</i>	<i>-6</i>	<i>-16</i>	<i>-6</i>	

(en italique sont indiquées les valeurs de décalages observées par rapport à de l'hématite pure analysée dans les mêmes conditions).

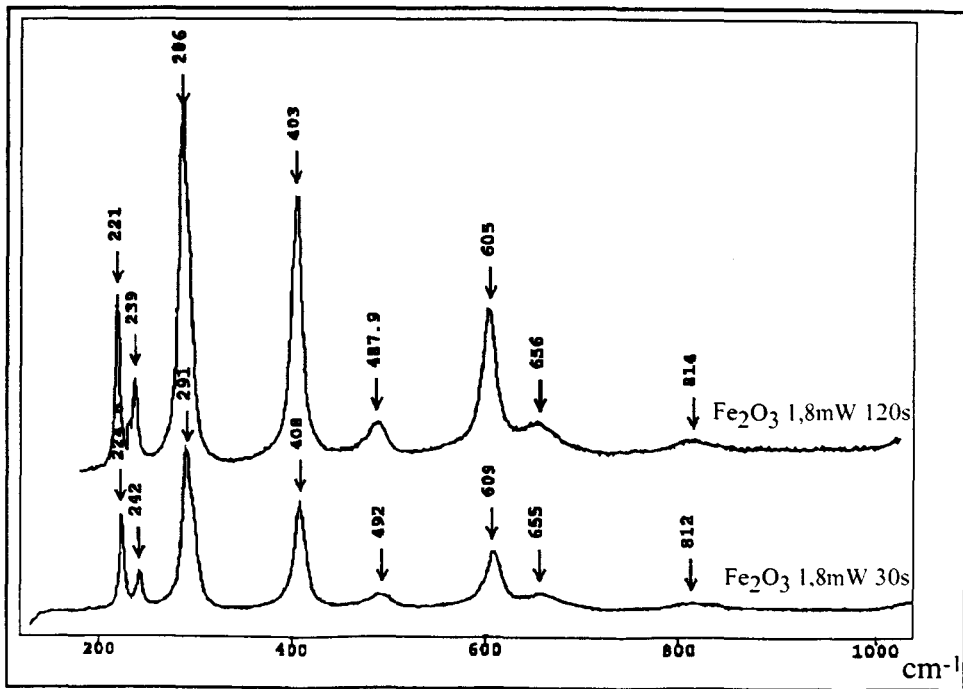


Figure 4.13 : Spectre de diffusion Raman de l'hématite pure aux temps d'acquisition 30s et 120s

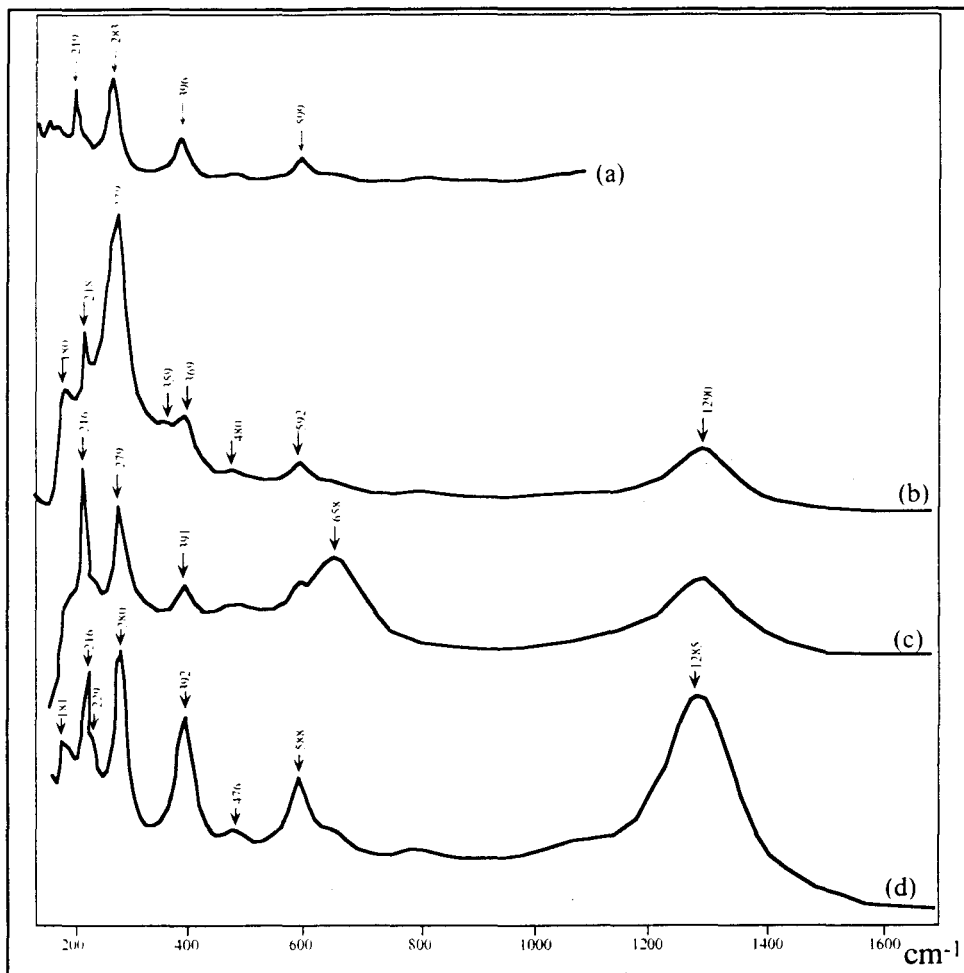


Figure 4.14 : Spectre de diffusion Raman du mélange hématite et $\beta\text{-PbO}$

La bande supplémentaire observée à 953 cm^{-1} sur le spectre a est due à une impureté.

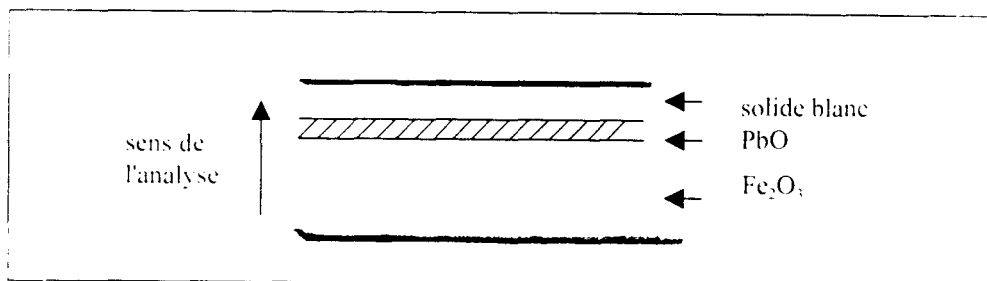
Les résultats obtenus par microspectrométrie Raman montrent que le réseau de l'hématite est modifié, les glissements des bandes observés témoignent d'une interaction entre l'oxyde de fer et le plomb. Une substitution isomorphique du fer par le plomb conduirait à la formation de ferrite de plomb. Or ce type de composés présentent un spectre de diffusion Raman différent de celui de l'hématite (Laureyns, 1973), ce qui n'est pas le cas ici. La modification du réseau de l'hématite par Pb^{2+} s'expliquerait par la formation de complexes de sphère interne en surface de l'oxyde. En effet, Farley et al. (1985) et Manceau et al. (1992 et 1996) suggèrent que les métaux dont le plomb réagissent en surface des oxydes de fer pour former des complexes de sphère interne. Boisset (1995) montre que Pb s'adsorbe majoritairement sur des sites de bordure en formant des liaisons avec les oxygènes ou les ions hydroxyles de surface. Nous avons vu que les conditions de synthèse de l'hématite dopée conduisait à la précipitation de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ et à la formation de complexes de type $(\text{PbOH})^+$ et $(\text{Pb}_2\text{OH})^{3+}$ en solution. Il est donc possible que ces espèces soient fixées en surface de l'hématite (précipitation ou adsorption). En effet, les bandes de vibration des groupements hydroxyles situés vers 1600 cm^{-1} pour les modes d'élongation et entre 3200 et 3600 cm^{-1} pour les modes de déformation, possèdent en spectrométrie Raman des intensités trop faibles pour pouvoir être aisément discriminés sur les spectres de diffusion Raman.

3.2.2.3. Analyse du mélange Fe_2O_3 - PbO

On observe après réaction que le mélange s'est transformé. Une pellicule blanche recouvre la surface du mélange. Nous avons vu précédemment que le PbO se carbonatit rapidement dans l'eau, conduisant à la formation d'un solide blanc.

Le diffractogramme réalisé sur l'échantillon Fe_2O_3 - PbO nous permet d'identifier, outre l'hématite et l'oxyde de plomb, le carbonate de fer (la sidérite) et l'hydroxycarbonate de plomb (l'hydrocérusite).

Les expériences de microanalyse moléculaire ont été réalisées sur le solide rouge (hématite + PbO), sur le solide blanc (hydrocérusite) et enfin à l'interface des deux solides, selon le schéma suivant :



Les particules analysées présentent selon les couches, des spectres de diffusion Raman différents :

1 - l'hématite pure (figure 4.13)

Fe_2O_3 est identifié sur le spectre de diffusion Raman de particules oranges réalisé à deux temps d'acquisition différents (30 et 120 s). Comme nous nous y attendions, les positions des

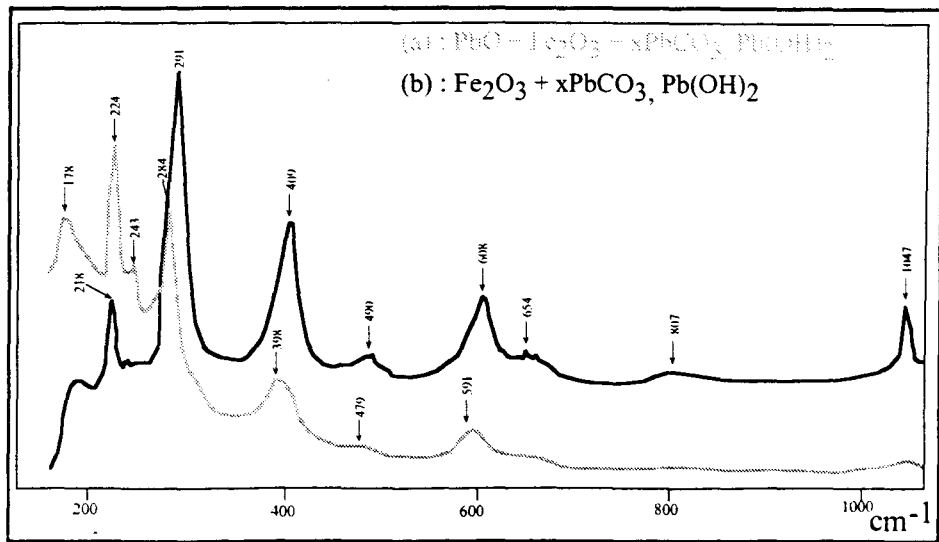


Figure 4.15 : Spectre de diffusion Raman du mélange hématite et β -PbO

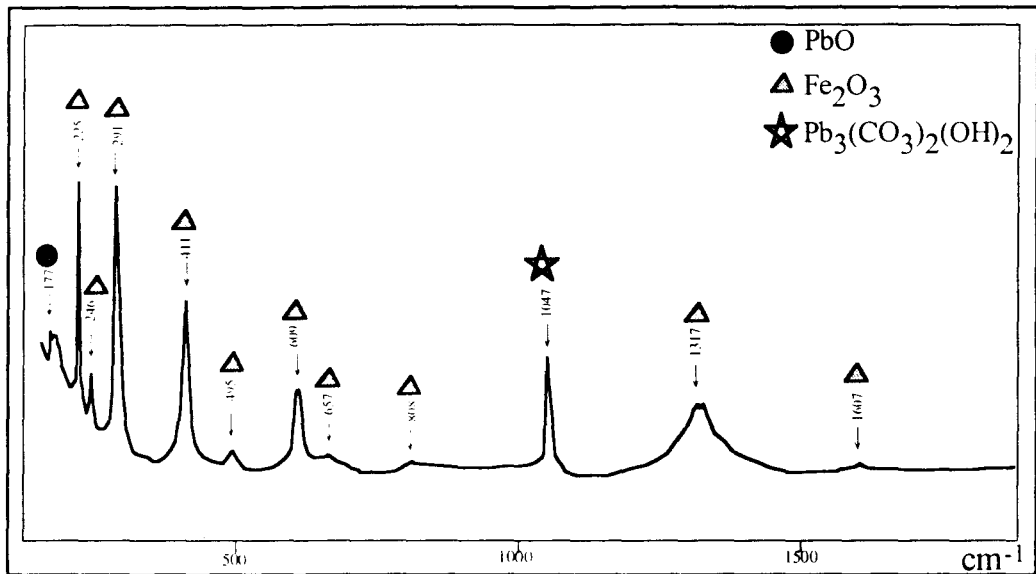


Figure 4.16 : Spectre de diffusion Raman du mélange hématite et β -PbO

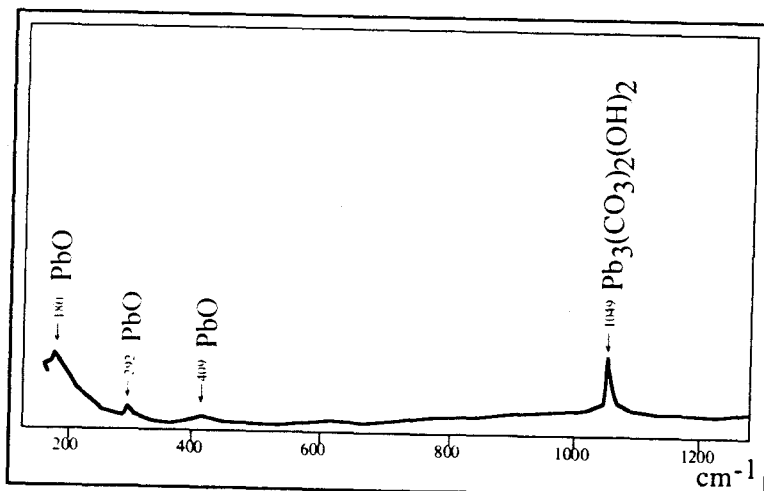


Figure 4.17 : Spectre de diffusion Raman du mélange hématite et β -PbO

bandes de vibration et les intensités obtenues sont les mêmes que celles observées précédemment (tableau 4.3).

2 - l'hématite seule dont le spectre de diffusion est modifié (figure 4.14)

La modification des spectres de diffusion de l'hématite, témoignant d'une interaction avec PbO, se manifeste de différentes manières. Nous présentons ici les spectres les plus fréquemment observés.

Sur le spectre a, les bandes de vibration de l'hématite sont reconnaissables, seule leur position est déplacée vers les plus faibles nombres d'ondes. Le déplacement est particulièrement marquant pour les modes d'espèce Eg. Ce spectre est tout à fait semblable à ceux observés précédemment lors de l'étude de l'interaction hématite - Pb²⁺.

Sur le spectre b, le spectre de diffusion de l'hématite est à peine identifiable. Les positions des bandes sont fortement décalées, de 6 à 19 cm⁻¹ (selon les bandes) vers les plus faibles nombres d'onde (voir tableau). Ce comportement rencontré dans les paragraphes précédents est caractéristique d'une interaction avec Pb. La bande de vibration à 279 cm⁻¹ s'est beaucoup élargie. Elle correspond au mode d'espèce Eg, mode doublement dégénéré. Or, il est possible que l'interaction de Fe₂O₃ avec le plomb entraîne une levée de dégénérescence conduisant à l'élargissement des bandes. Enfin, il apparaît deux bandes supplémentaires, à 180 et 359 cm⁻¹. La première est attribuable à PbO, la seconde n'est pas attribuée.

Sur le spectre c, outre le décalage important de l'ensemble du spectre vers les plus basses fréquences, il est à remarquer que la bande à 658 cm⁻¹, correspondant à une combinaison de modes, est très élargie et son intensité augmente.

Sur le spectre d, le décalage des bandes de vibration de l'hématite est très marqué pour l'ensemble du spectre, même pour les modes symétriques (A_{1g}) jusqu'ici peu affectés par l'interaction avec le plomb.

Dans ces exemples, nous avons vu que l'interaction hématite - PbO peut se manifester de manières différentes sur les spectres de diffusion Raman. Généralement, sur tous les exemples, on retrouve un décalage vers les plus basses fréquences supérieur à 10 cm⁻¹ de l'ensemble du spectre. Les différences observées s'expriment par des élargissements de certaines bandes, variant d'un spectre à l'autre, ou par l'apparition de bandes supplémentaires.

3 - les mélanges des différents composés avec interactions (figure 4.15)

Sur le spectre a, on identifie les bandes caractéristiques de vibration de PbO (177 cm⁻¹) et de l'hématite pour les composés majoritaires puis de l'hydrocérusite (1047 cm⁻¹) minoritaire. On remarque que le spectre de diffusion de Fe₂O₃ est déplacé vers les faibles nombres d'onde. Dans ce cas, nous ne sommes pas en présence d'un simple mélange de phase, mais le décalage du spectre de diffusion montre qu'il existe une interaction entre l'hématite et le ou les composés du plomb. Nous ne pouvons dire, d'après cette analyse, laquelle de ces espèces, Pb²⁺, PbO ou Pb₃(CO₃)₂(OH)₂, est associée à l'oxyde de fer. Toutefois, le phénomène d'interaction se traduit de la même manière que ceux observés précédemment. Le déplacement du spectre est du même ordre de grandeur (~10 cm⁻¹) : nous pouvons donc supposer que le mécanisme d'interaction mis en jeu est semblable.

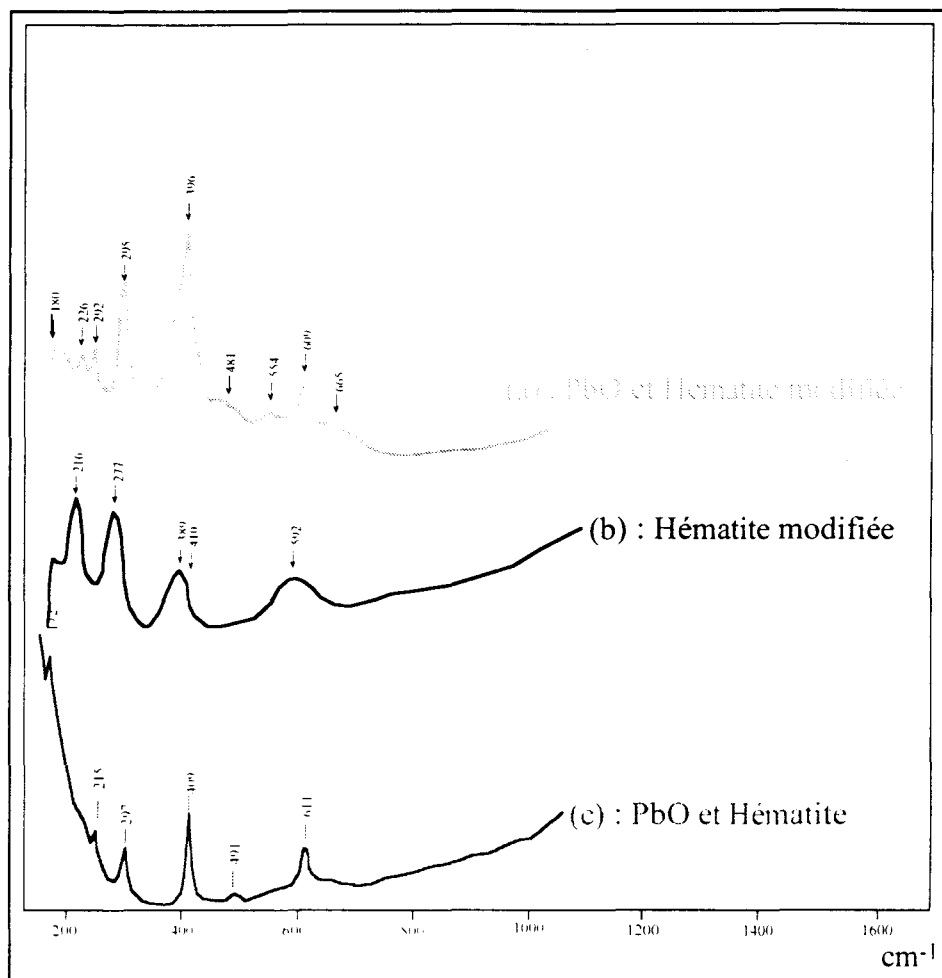


Figure 4.18 : Spectre de diffusion Raman du mélange hématite et PbSO_4

Sur le spectre b, nous identifions le mélange hématite et hydrocérusite. Outre le déplacement du spectre de diffusion de l'hématite, dans ce cas peu important ($\sim 5 \text{ cm}^{-1}$), nous observons l'élargissement des modes E_g à 291, 409 et 608 cm^{-1} traduisant une perturbation du réseau.

4 - les mélanges des différents composés sans interactions (figure 4.16)

Etonnamment, certaines particules contiennent, dans le volume analysé ($\sim 1 \mu\text{m}^3$), un mélange intime des composés hématite, oxyde de plomb et carbonate basique de plomb comme nous pouvons le constater sur le spectre de la figure 4.16. Dans ce cas, il n'existe apparemment aucune modification des spectres de diffusion des différents composés et par conséquent, aucune interaction entre ces composés.

5 - le mélange PbO et carbonate basique (figure 4.17)

Nous avons analysé une particule blanche. Comme dans le § 2.2.3, nous pouvons constater ici l'évolution de PbO dans l'eau en présence du CO_2 de l'air, conduisant à la formation du carbonate basique $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$.

Le tableau 4.5 récapitule la position des bandes de vibration de Fe_2O_3 observées sur les différents spectres.

Tableau 4.5 : Position des bandes de vibration obtenues lors de l'étude des interactions hématite – PbO

N° de spectre	position des bandes de vibration en cm^{-1}									
	A_{1g}	E_g	E_g	A_{1g}	E_g					
Fe_2O_3 (120s)	221	240	287	404	488	604	657	815		
Fe_2O_3 (30s)	224	243	292	409	493	610	656	813		
4.14a (30s)	219		283	396		599				
4.14b (30s)	180	218	279	359	480	592				1290
				396						
4.14c (120s)		216	279	390	480	592	658			1290
4.14d (120s)	181	216	229	281	392	475	588	653	810	1285
4.15a (30s)	177	223	242	284	398	480*	591	654		1047*
4.15b (120s)		218		291	409	490	608	654	807	1047
4.16 (120s)	177	225	246	291	410	495	608	657	808	1047
4.17 (120s)	180			291	409					1049

Remarque : les spectres ont tous été réalisés avec une puissance laser de 1.8 mW. Seul le temps d'acquisition change, il est donné entre parenthèses.

3.2.2.4. Analyse du mélange Fe_2O_3 - PbSO_4 :

L'analyse DRX sur poudre du mélange montre la présence de PbSO_4 , Fe_2O_3 et FeCO_3 pour les espèces cristallisées majoritaires, de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $3\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pour les composés minoritaires.

La microanalyse moléculaire du mélange conduit à trois types de spectre de diffusion présentés sur la figure 4.18. Le tableau 4.6 reporte la position des bandes de l'hématite observées sur les trois spectres.

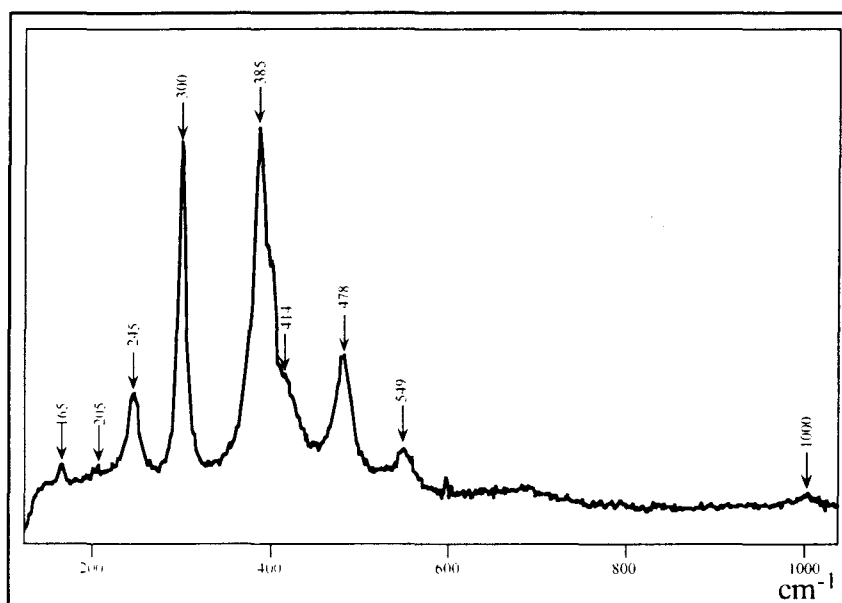


Figure 4.19 : Spectre de diffusion Raman de la goethite

Tableau 4.6 : Position des bandes de vibration obtenues lors de l'étude de l'interaction Fe₂O₃ - PbSO₄

N° de spectre	position des bandes de vibration en cm ⁻¹							
		A _{1g}	E _g	E _g	A _{1g}	E _g		
Fe ₂ O ₃ (120s)	221	240	287	404	488		604	657 815
4.17a	180	226	242	295	396	484	554	609 666
				410				
4.17b		216		277	389			592 1294
4.17c	172	215		297	409	491		610

Le spectre a, présente des bandes de vibration caractéristiques de PbO (180 cm⁻¹) et celles de l'hématite. Le spectre de Fe₂O₃ apparaît ici modifié, non pas dans les positions des bandes, qui restent sensiblement comparables à celles observées pour le produit pur, mais en largeur à mi-hauteur des modes d'espèce Eg et particulièrement celui à 410 cm⁻¹. En effet, on observe sur cette bande, en plus de l'élargissement, un épaulement à 396 cm⁻¹ pouvant traduire une levée de dégénérescence du mode Eg provoquée par une interaction du système avec une impureté. Il est peu probable que l'impureté soit le plomb ou un composé du plomb. En effet, nous avons vu précédemment que chaque interaction avec Pb entraînait un glissement du spectre de diffusion Raman de l'hématite vers les faibles nombres d'onde, ce qui n'est pas le cas ici.

Nous remarquons également sur le spectre l'apparition d'une bande supplémentaire large et peu intense à 554 cm⁻¹. Elle peut être attribuée au mode d'élongation symétrique, donc le mode le plus intense, de la liaison Fe-OH, décrite par Refait et Génin (1997) à 525 cm⁻¹, par Oh et al. (1997) à 550 cm⁻¹ et enfin par Simpson et Melendres (1996) à 544 cm⁻¹ dans le cas de la formation d'hydroxydes de fer. Schwertmann et al. (1989) indiquent que la mise en solution de l'hématite dans l'eau dans les conditions normales de température conduit à la formation de "gel" de type Fe(OH)_x^{3-x}. Ainsi, la présence de cette bande rendrait compte de l'hydratation de surface de l'hématite. Il est à remarquer que nous avons observé ce phénomène uniquement lors de cette expérience.

Le spectre b ressemble beaucoup aux spectres de diffusion Raman de l'hématite modifiée rencontrée lors des expériences précédentes. Le glissement de l'ensemble du spectre est de l'ordre de 10 à 15cm⁻¹; les bandes des modes Eg sont élargies.

Le spectre c a été obtenu à partir de la microanalyse moléculaire d'une particule cubique d'une taille de 2µm. La bande intense et large observée aux très faibles nombres d'ondes (172 cm⁻¹) correspond à PbO. Les bandes suivantes sont attribuables à l'hématite pure. Nous sommes ici en présence d'un mélange intime (1 µm³) d'oxyde de plomb et d'oxyde de fer.

En conclusion, nous pouvons dire que l'interaction hématite - composés du plomb se manifeste de manière identique quel que soit le composé plombifère employé. L'ensemble du spectre de diffusion Raman est décalé vers les plus basses fréquences, avec un glissement observé supérieur à 10 cm⁻¹. Dans la plupart des cas, ce glissement s'accompagne d'un élargissement des modes Eg, l'élargissement peut varier d'un spectre à l'autre. Ces observations sont en accord avec les mécanismes d'adsorption spécifique du plomb sur les oxydes de fer proposés dans la littérature.

Parfois, nous avons observé l'apparition de bandes supplémentaires, dans tous les cas attribuables à la formation de composés intermédiaires (hydrates, carbonates,...).

3.2.3. ETUDE DE L'ASSOCIATION GOETHITE - PLOMB

3.2.3.1. Microspectrométrie Raman de la goethite :

La goethite cristallise dans une maille orthorhombique (G S Pbnm) avec les paramètres :

$a = 4.608 \text{ \AA}$, $b = 9.956 \text{ \AA}$ et $c = 3.0215 \text{ \AA}$. Le fer occupe la moitié des sites octaédriques. Dans la structure de la goethite, les octaèdres $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ sont arrangés en une double chaîne suivant l'axe c . Ces octaèdres sont liés à leurs voisins, également en double chaîne, par des liaisons Fe-O-Fe et des liaisons hydrogènes conduisant à une structure bidimensionnelle.

Le spectre de diffusion Raman de la goethite présente 6 bandes situées à 245, 300, 385, 414, 478 et 548 cm^{-1} (figure 4.19).

Les analyses réalisées sur les différents mélanges (goethite / nitrate, goethite / PbO et goethite / PbSO_4) n'ont révélé que la présence de mélange des phases. Aucune interaction des composés du plomb avec la goethite n'a été identifiée. Certains auteurs (Jenne, 1968 et McKenzie, 1980) ont montrés que le plomb s'adsorbait préférentiellement sur l'hématite. L'interaction de Pb avec les hydroxydes de fer a largement été démontrée (Boisset, 1995 ; Manceau et al., 1992). Il est toutefois, à signaler que pour leurs expériences, les auteurs synthétisent leurs échantillons de goethite dopée au plomb par adsorption de sels métalliques sur des surfaces de goethite dans des conditions parfaitement contrôlées.

4. 4. CONCLUSION

A partir de deux minéraux des sols (calcite, hématite) bien connus pour leur aptitude à la rétention du plomb (II), nous avons établi un scénario possible de l'évolution de particules de PbS , PbO et de PbSO_4 issues de l'atmosphère au contact de ces minéraux dans des conditions hydriques et atmosphériques les plus proches de la réalité.

Le but principal de l'étude a été atteint et des spectres bien caractéristiques des évolutions chimiques de l'élément Pb dans ces conditions ont été obtenus : hydroxyde, hydroxysulfates, hydroxycarbonates de plomb (II) au voisinage immédiat de la surface des particules de minéraux.

De plus, des preuves de l'interaction interne des ions Pb^{2+} avec la calcite et l'hématite ont été apportées. D'une part, les ions Pb^{2+} peuvent se substituer aux ions Ca^{2+} de la calcite dans une faible proportion. D'autre part, le Pb^{2+} peut s'adsorber sur l'hématite et perturber ainsi le réseau cristallin de Fe_2O_3 . Les spectres Raman obtenus dans ces conditions seront une aide de première importance pour l'interprétation des spectres obtenus par microspectrométrie d'échantillons de sols pollués et de poussière atmosphérique. Notre démarche est analogue à celle effectuée pour interpréter des spectres d'absorption X (EXAFS). Toutefois, la spectrométrie Raman nécessite un couplage fort avec la spectrométrie EDX pour tirer avantage de la grande résolution spatiale.

CHAPITRE 5

SPECIATION DES METAUX DANS LES PARTICULES ISSUES DE PROCEDES DE RAFFINAGE DU PLOMB ET DU ZINC

CHAPITRE 5 : SPECIATION DES METAUX DANS LES PARTICULES ISSUES DE PROCEDES DE RAFFINAGE DU PLOMB ET DU ZINC

PARTIE 1 : ETUDE DES POUSSIERES ATMOSPHERIQUES	54
1. ETUDE DES POUSSIERES A L'EMISSION.....	54
1.1. Origine et composition du minerai.....	54
1.2. Description des unités de production	55
1.2.1. Le grillage	55
1.2.2. Le Four Water-jacket.....	56
1.2.3. L'unité de raffinage du zinc	56
1.3. Echantillonnage.....	56
1.3.1. Raffinage du plomb	57
1.3.1.1. Les prélèvements en masse avant les filtres (<i>Grill et Four1</i>).....	57
1.3.1.2. Les prélèvements après les filtres (<i>Gril2 et four2</i>).....	57
1.3.2. Raffinage du zinc	58
1.4. Caractérisation des échantillons de raffinage du Pb.....	58
1.4.1. Distribution en taille.....	58
1.4.2. composition élémentaire majeure des poussières.....	59
1.4.3. Analyse par Diffraction des Rayons-X des phases cristallisées majoritaires.....	60
1.5. Morphologie des particules et microanalyse des échantillons de raffinage du pb ...	62
1.5.1. Microscopie optique	62
1.5.2. Microscopie électronique à balayage et microanalyse-X.....	62
1.5.3. Microspectrométrie Raman	64
1.6. Caractérisation des échantillons issus de l'unité de raffinage du zinc.....	67
2. ETUDE DES RETOMBEES ATMOSPHERIQUES.....	69
2.1. Echantillonnage.....	69
2.2. Caractérisation des retombées atmosphériques.....	69
3. COMPARAISON DES POUSSIERES A L'EMISSION AVEC LES RETOMBEES ATMOSPHERIQUES	70
PARTIE 2 : ETUDE DES SCORIES.....	71
1. Echantillonnage et Caractérisation	71
2. Morphologie et microanalyse des scories	73
2.1. Observation en microscopie optique	73
2.2. Observations et Analyses au MEB-EDS	73
2.3. Microspectrométrie Raman	75
CONCLUSION.....	77

PARTIE 1 : ETUDE DES POUSSIÈRES ATMOSPHERIQUES

La caractérisation des poussières d'origine industrielle a pour objectif d'établir le lien entre la spéciation des métaux dans les particules émises par l'usine de Noyelle Godault et la spéciation des métaux dans les sols ayant été contaminés par ces poussières.

L'usine possède deux cheminées. La première d'une hauteur de 100 m rejette les émissions des ateliers de production du plomb et d'acide sulfurique. La seconde d'une hauteur de 30 m rejette les émissions provenant de l'atelier de production du zinc. Des mesures régulières de contrôle à l'émission sont réalisées sur ces deux cheminées par le bureau de contrôle de l'AINF. Ces mesures indiquent des rejets de poussière de l'ordre de 310 kg /semaine pour la grande cheminée, avec une teneur moyenne de 70% en Pb, 22% en Zn et 0.8% en Cd. On mesure pour la cheminée de 30 mètres, des quantités de l'ordre de 130 kg /semaine de poussières contenant 26% de Pb, et 21.9% de Zn. Ces données montrent que 90% du plomb et 40% du zinc émis par la fonderie proviennent de la grande cheminée. Par ailleurs, du fait de la hauteur d'émission (100m), les poussières vont être dispersées sur une large superficie.

Notre démarche a consisté à caractériser principalement les émissions provenant de la grande cheminée. Des prélèvements de poussières sont effectués en sortie de chaque atelier de production, avant les filtres de dépoussiérage, plutôt représentatives de la pollution ancienne, puis après les filtres, pour la pollution récente. La caractérisation morphologique et granulométrique des échantillons de poussière permettra d'évaluer l'activité des filtres au cours du temps en terme d'émission de poussières potentiellement dangereuse pour l'environnement. Les caractérisations physicochimiques élémentaires, microscopiques et moléculaires permettront d'identifier les phases tant majoritaires que minoritaires et de mettre en évidence les associations entre éléments ou entre phases. La synthèse de ces données de caractérisation seront comparées à une étude réalisée sur des retombées atmosphériques prélevées à 1 m de la surface d'un sol voisin de l'usine, ce qui nous permettra d'établir un cycle de l'évolution des émissions dans l'atmosphère avant leur retombée sur le sol.

Enfin, nous avons étudié les scories issues du procédé de fabrication du plomb afin de comparer leurs caractéristiques morphologiques et physicochimiques avec celles observées dans le sol étudié.

1. ETUDE DES POUSSIÈRES A L'EMISSION

1.1. ORIGINE ET COMPOSITION DU MINERAI

Le minerai enrichi provient de mines situées dans le monde entier. La composition du minerai peut varier en fonction de sa provenance (De Launey, 1933), et influencer sur la composition des poussières émises.

Les principaux minerais du plomb sont la galène (PbS), la cérusite ($PbCO_3$) et la pyromorphite ($Pb_3(PO_4)_3Cl$). Cette dernière est plus souvent rencontrée aux affleurements des gisements. Dans le milieu naturel, les composés du plomb sont très souvent associés aux composés du zinc et du fer. En effet, on trouve la galène avec des sulfures de zinc (ZnS) ou de fer (FeS_2 pyrite) et la cérusite avec des carbonates de zinc, de fer et de calcium. Il est

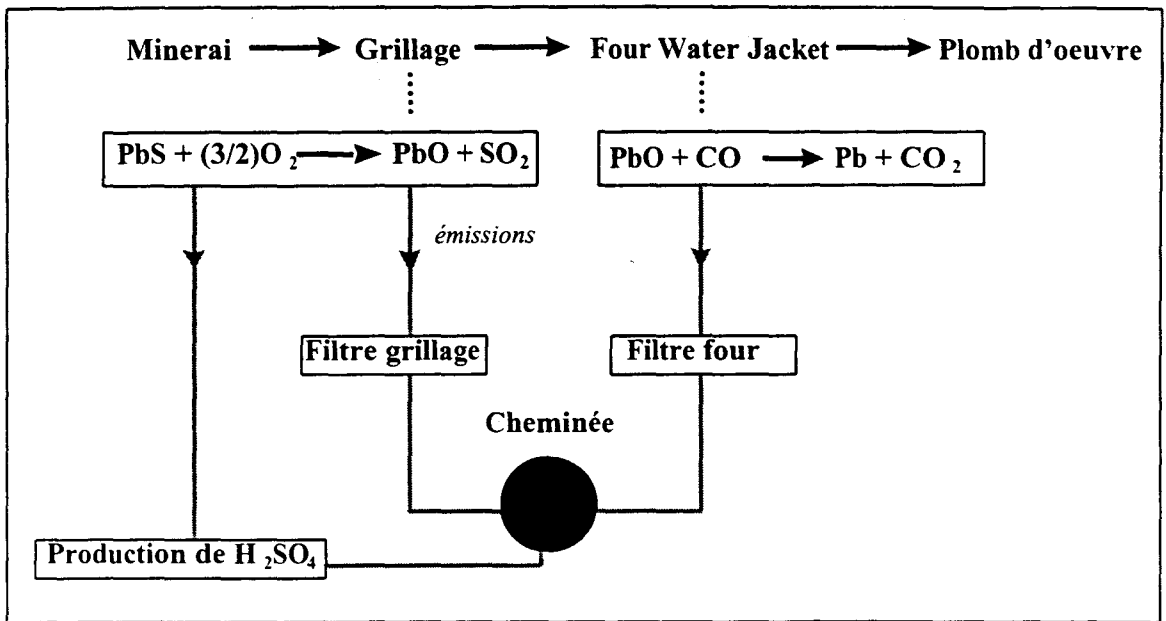


Figure 5.1.1 : Schéma général du procédé de raffinage du plomb

également très fréquent de trouver des impuretés à l'état de traces dans ces minerais. Les plus courantes sont le bismuth, l'arsenic, l'antimoine et le cuivre.

Selon l'industriel, le minerai contient :

- 60 à 75% de Plomb essentiellement sous forme PbS
- 3 à 10% de Zinc essentiellement sous forme ZnS
- 0.5 à 1% de Cuivre essentiellement sous forme CuS
- 0.1 à 0.3% de Bi, Cd, Sb, As et Sn

L'usine recycle également le plomb contenu dans des batteries usagées. Les batteries sont broyées, le sulfate de plomb est séparé par filtration et intégré au minerai grillé. Les proportions sont respectivement : 85% de minerai grillé pour 15% de batteries ; il est ainsi possible de retrouver environ 1% de PVC dans la charge.

1.2. DESCRIPTION DES UNITES DE PRODUCTION

L'usine comprend deux unités de production de métaux non ferreux, la première, la plus importante, produit du plomb, la seconde du zinc. Une troisième unité de production d'acide sulfurique découlant du procédé de raffinage est également présente sur le site. Seuls les ateliers de production de plomb et d'acide sont reliés à la grande cheminée de 100 m. L'atelier du zinc possède sa propre cheminée d'une hauteur de 30 m.

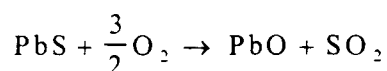
La production des métaux purs s'effectue en plusieurs étapes qui sont : le grillage du minerai, la fusion correspondant à une étape de séparation du plomb ou du zinc des autres composés du minerai (raffinage des minerais) et enfin les étapes de purification (désargentage, débismuthage, décuivrage...).

Les principales sources de poussières émises par la grande cheminée sont les unités de grillage et de fusion du plomb. Pour répondre aux normes relatives aux émissions atmosphériques, les tuyères alimentant cette cheminée ont été équipées dans les années 1970 de filtres destinés à diminuer la quantité de particules à l'émission. On voit sur le schéma général du processus de production du plomb (figure 5.1.1), les filtres à manches utilisés comme systèmes de dépoussiérage appelés ici " filtre grillage " et " filtre four ".

Nous allons donner ensuite le détail du processus de production de plomb au sein de l'usine ce qui nous permettra d'interpréter les résultats de l'étude.

1.2.1. LE GRILLAGE

L'opération de grillage (figure 5.1.2) est la première opération subie par le minerai. Elle consiste à griller à 1200°C le minerai riche en sulfure de plomb pour le transformer en oxyde selon la réaction d'oxydation suivante :



Le grillage doit fournir des charges désulfurées et agglomérées permettant d'optimiser la réduction ultérieure.

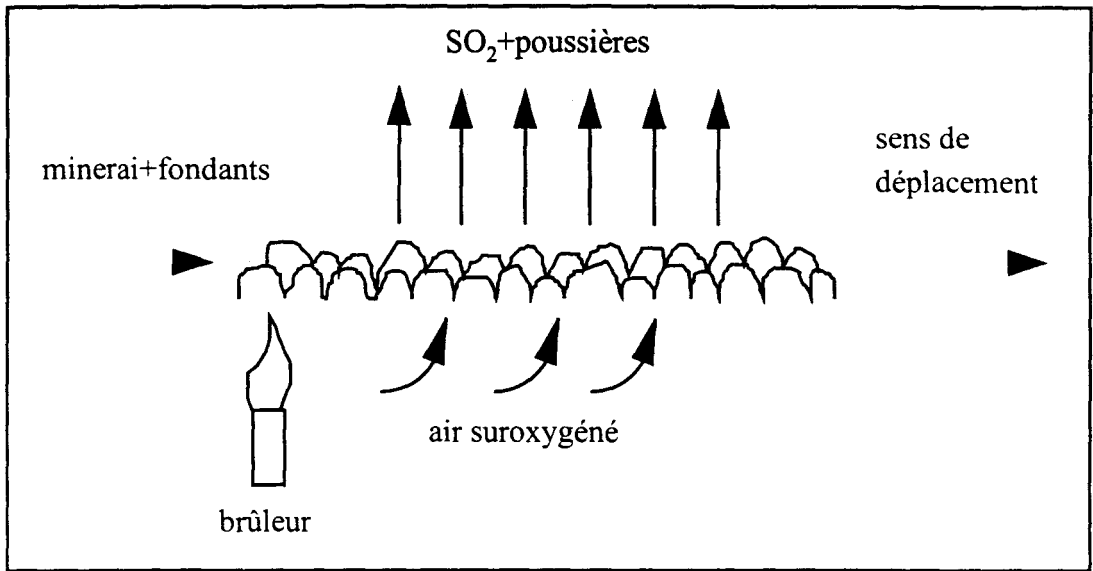


Figure 5.1.2 : Schéma de principe du grillage

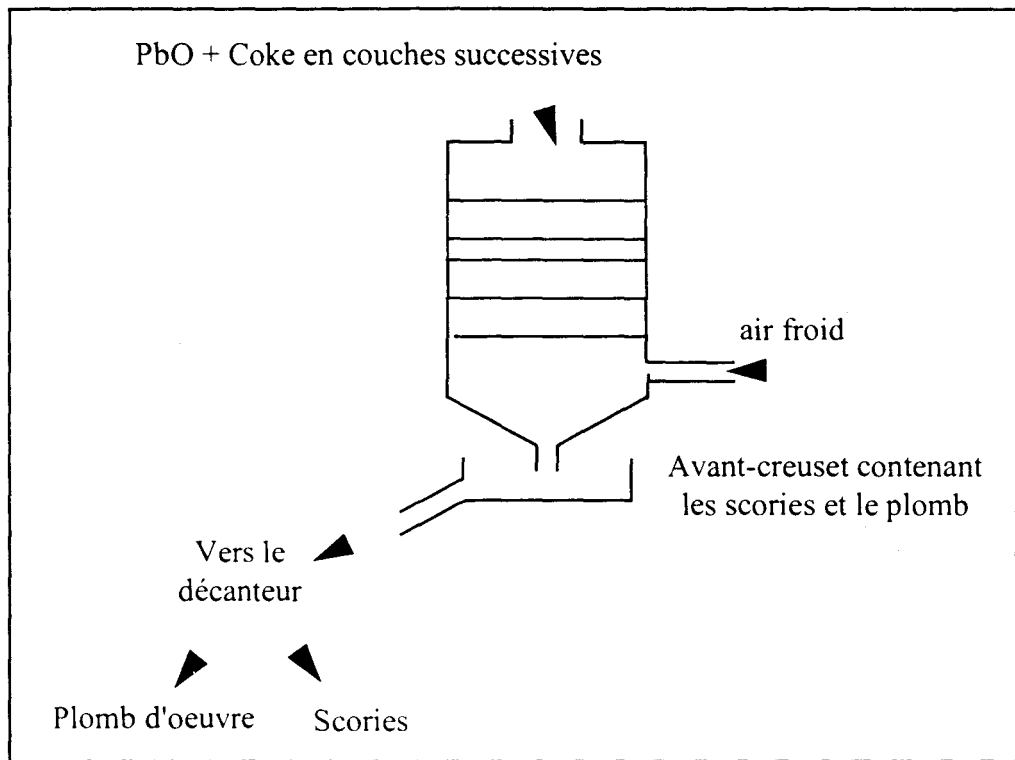


Figure 5.1.3 : Schéma de principe du four Water Jacket

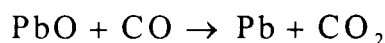
Durant cette étape du procédé, on ajoute plusieurs fondants (calcaire, sable et produits ferreux) permettant d'une part d'améliorer le rendement de la réaction, d'autre part de transformer la gangue qui accompagne le minerai en une scorie qui sera facilement séparée du plomb d'œuvre.

La charge contenant les agglomérats de PbO et les fondants issus de ce traitement sont ensuite envoyés vers l'atelier de fusion.

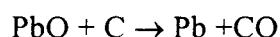
L'oxyde de soufre dégagé dans cette étape est récupéré puis recyclé en acide sulfurique.

1.2.2. LE FOUR WATER-JACKET

La fusion et la réduction des agglomérés de plomb sont assurées par des fours à cuve appelés water Jacket, leurs parois étant constituées par des caissons refroidis à l'eau (Lhéraud, 1974). Durant cette étape, les agglomérats de plomb oxydé (PbO) sont mélangés à du coke et réagissent dans le haut fourneau selon la réaction de réduction à partir de 500°C :



Le plomb liquide s'écoule vers le bas du four. Au delà de 1000°C, c'est à dire près de la zone des tuyères, la réduction du PbO est une réduction directe :



La charge fond sous l'effet de l'énergie fournie par la combustion du coke. Le zinc s'évapore ou s'associe avec les scories. Dans le creuset, le plomb se sépare des scories par décantation.

C'est à ce niveau que la charge de batterie à recycler est incorporée.

Le plomb d'œuvre et les scories sont récupérées en fin d'opération comme indiqué sur la figure 5.1.3.

1.2.3. L'UNITE DE RAFFINAGE DU ZINC

Le principe de l'extraction par voie thermique du zinc est basé sur la réduction de l'oxyde de zinc par CO à température élevée (950°C). La particularité de cette extraction repose sur le fait qu'à cette température le métal passe à l'état de vapeur. La réduction est effectuée dans un haut fourneau (ou Four ISP : Imperial Smelting Process). A la sortie du four les vapeurs de zinc sont rapidement condensées afin d'éviter leur réoxydation.

1.3. ECHANTILLONNAGE

Sur le site de l'usine, les prélèvements d'échantillons que nous avons réalisés sont localisés sur deux unités : au niveau de la production du plomb (cheminée de 100 m) et de l'unité de raffinage du zinc.

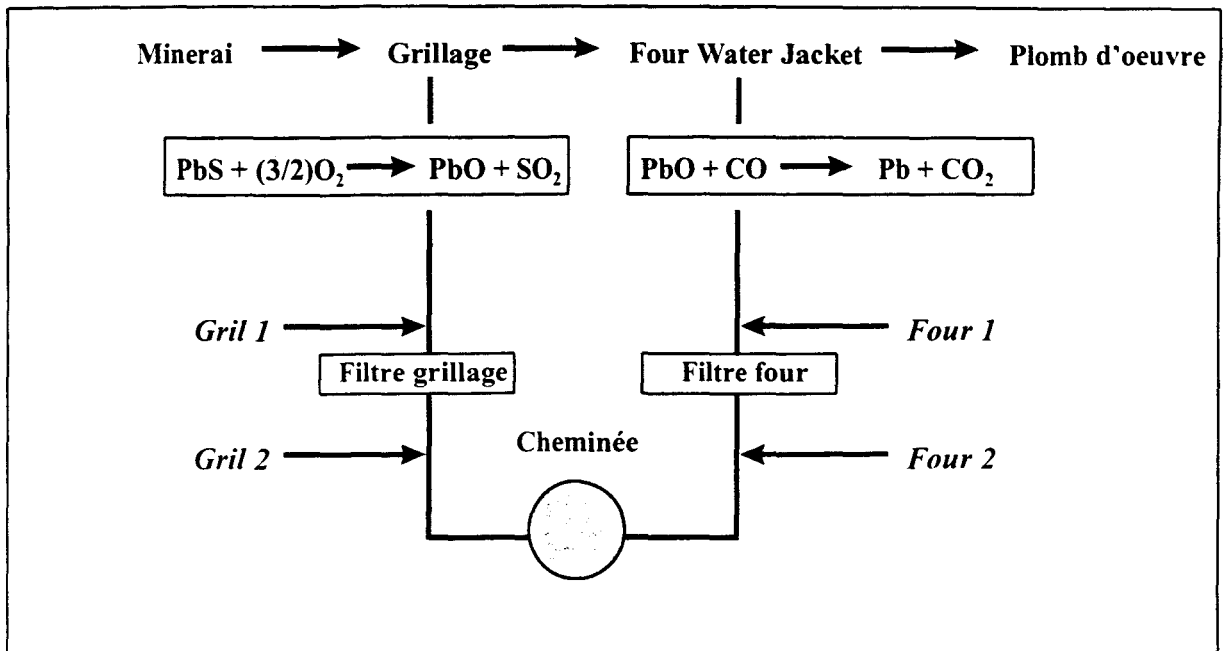


Figure 5.1.4 : schéma récapitulatif du procédé et des prélèvements

1.3.1. RAFFINAGE DU PLOMB :

Un schéma global de l'arrivée des tuyères à la cheminée avec l'emplacement des points de prélèvement des échantillons est présenté sur la figure 5.1.4.

1.3.1.1. LES PRELEVEMENTS EN MASSE AVANT LES FILTRES (*GRIL1 ET FOUR1*)

Les prélèvements ont été effectués directement dans les filtres à manches utilisés comme systèmes de dépoussiérage. Une partie du gâteau déposé sur les manches a été récupérée et conservée dans des pots en polyéthylène. L'échantillonnage massique nous a permis d'obtenir un échantillon représentatif des poussières.

Dénomination des différents échantillons :

GRIL 1 : prélèvement avant le filtre de dépoussiérage de la tuyère du grillage,

FOUR 1 : prélèvement avant le filtre de dépoussiérage de la tuyère du four.

1.3.1.2. LES PRELEVEMENTS APRES LES FILTRES (*GRIL2 ET FOUR2*)

Une première série d'échantillons a été prélevée en masse après les filtres de dépoussiérage : une poche a été installée dans chacune des tuyères. La dépression créée par un ventilateur pour pomper l'air à travers cette poche nous permet de récolter une quantité significative d'échantillon (~ 200 g de poussière). Le pompage a duré un mois et demi, ce qui nous a permis d'obtenir des échantillons que l'on supposera représentatifs des émissions annuelles.

Une seconde série de prélèvements a été effectuée par le bureau d'étude et de contrôle de l'AINF dans le cadre d'une campagne de contrôle des émissions polluantes suivant la norme NFX 44052, qui préconise des conditions de prélèvement isocinétiques. Six filtres en fibres de verre ont été disposés dans les différentes tuyères afin de déterminer la quantité de poussières rejetées par l'usine. Leur diamètre est de 10 cm. Les prélèvements ont consisté à pomper de l'air à travers le filtre durant moins d'une heure. Dans chaque cas, ils ont été effectués en double et posés systématiquement après les systèmes de dépoussiérage de l'usine. Ils sont représentatifs de l'émission actuelle de poussières sur un temps très court (20 à 30 minutes de prélèvement).

Pour les besoins de la campagne de contrôle, ces filtres n'ont subi aucun traitement et ont simplement été pesés par l'AINF. Ils sont donc parfaitement utilisables pour caractériser les particules prélevées à ce niveau du procédé. De plus, ce type de prélèvement nous permet d'obtenir une bonne dispersion des particules sur les filtres, indispensable pour une analyse particulaire.

Après avoir vérifié que les échantillons prélevés au même endroit sont identiques en taille et en composition quel que soit le mode de prélèvement (en masse ou sur filtre), les échantillons prélevés après les filtres auront indistinctement la même dénomination soit :

GRIL 2 : prélèvement en aval du dépoussiérage, dans la tuyère du grillage,

FOUR 2 : prélèvement en aval du dépoussiérage, dans la tuyère du four.

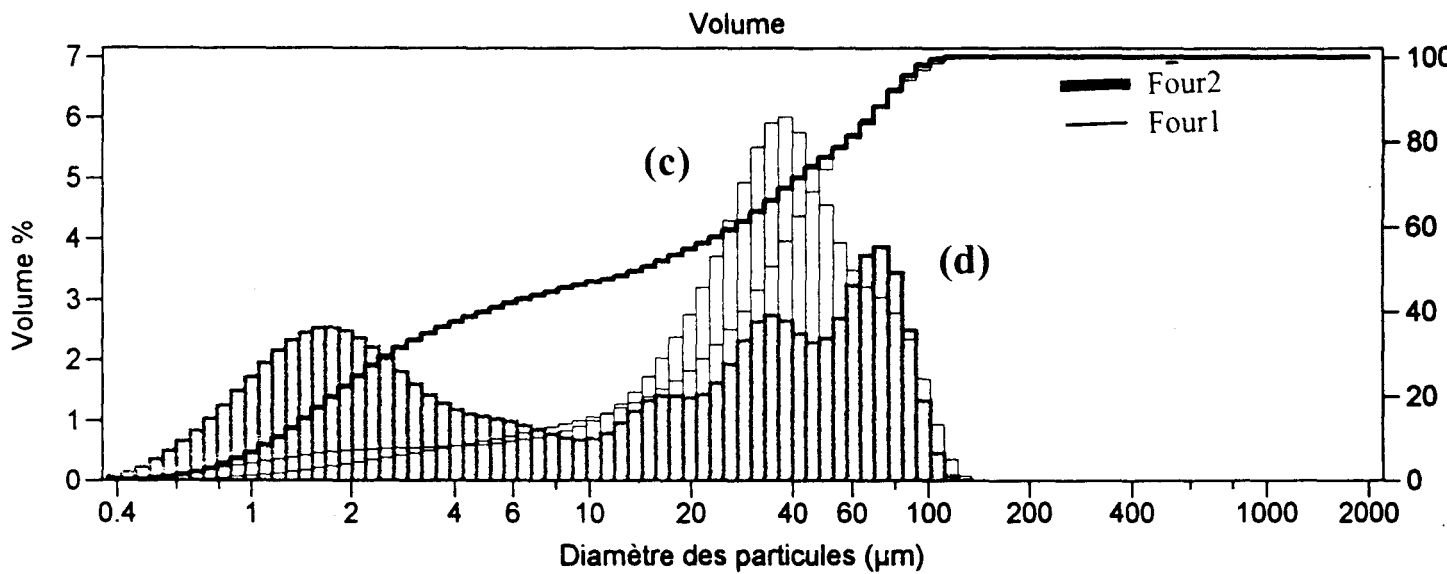
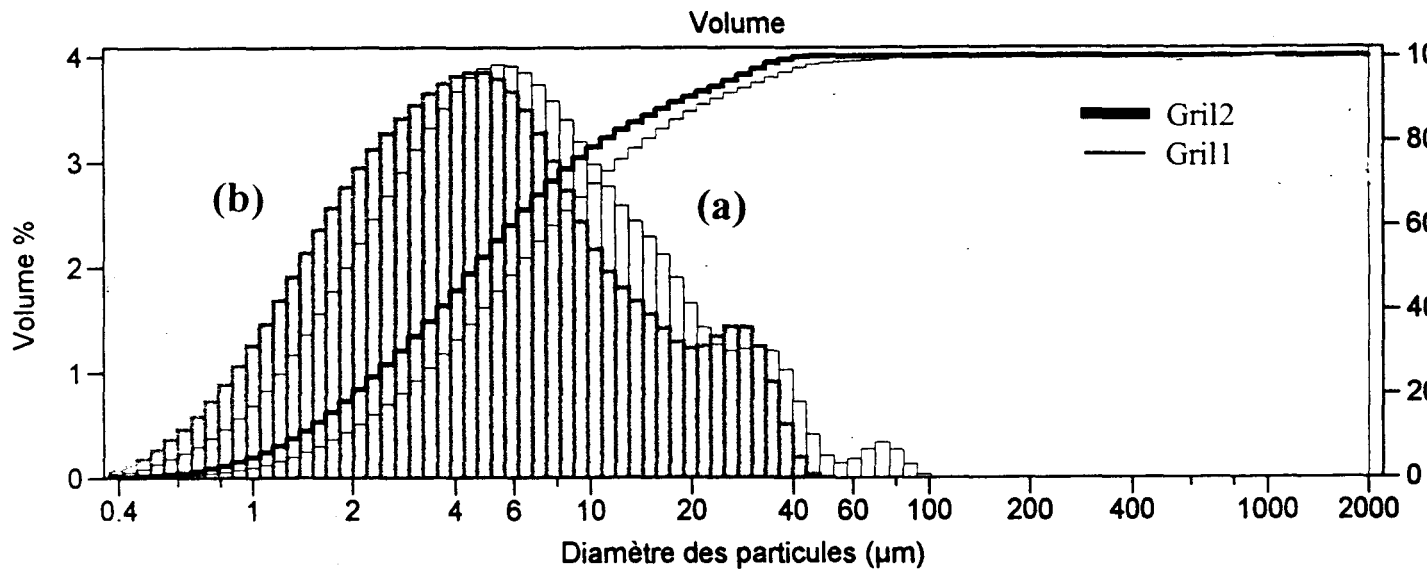


Figure 5.1.5 : Courbe de distribution de Gril1(a), Gril2 (b), Four1(c) et Four2(d)

1.3.2. RAFFINAGE DU ZINC :

Un seul type de prélèvement a été effectué au niveau de l'unité de raffinage du zinc, à la base de la cheminée de 30 m. Les poussières ont été collectées sur des filtres en fibre de verre par l'AINF dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment. Les échantillons sont nommés **Filtre Zn**.

1.4. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS DE RAFFINAGE DU Pb

1.4.1. DISTRIBUTION EN TAILLE

Les résultats obtenus par granulométrie laser sont présentés dans le tableau 5.1.1 et les courbes de distributions granulométriques sur la figure 5.1.5.

Tableau 5.1.1 : Distribution granulométrique des poussières (% en masse)

taille des particules	% de grill1	% de grill2	% de four1	% de four2
<1.0 µm	2.8	5.4	1.4	7.5
1.0-10.0 µm	67.8	73.6	14.0	39.6
10.0-50.0 µm	28.1	21	60.3	30.3
50.0-100.0 µm	1.5	0	22.8	22.0
total 0-100 µm	100.2 %	100 %	98.5 %	99.4 %

Les échantillons analysés présentent tous des particules de tailles inférieures à 100µm.

Les résultats obtenus sur **les échantillons du grillage** (figures 5.1.5a et 5.1.5b) montrent des répartitions granulométriques quasiment identiques avant et après dépoussiérage. Les courbes de distribution des tailles présentent deux classes de particules. La première largement majoritaire (80% d'après la courbe cumulative) s'étale de 0,4 à 20 µm. Il est à remarquer qu'environ 70 % des particules ont un diamètre inférieur à 10 µm (tableau 5.1.1). La seconde classe, de 20 à 100µm, ne représente que 20 % des particules.

Pour les poussières provenant **du four water-jacket** (figures 5.1.5c et 5.1.5d), nous avons obtenu deux courbes de répartition différentes avant et après filtre. Alors que 83 % de particules de Four1 sont supérieures à 10µm, la répartition granulométrique est bimodale pour Four 2 : de 0,4 à 10 µm (48%) et de 10 à 100µm (52%) pour l'échantillon prélevé après le filtre.

La production de poussières, en terme de taille, est différente dans les deux ateliers : l'unité de grillage produit des petites particules (< 10µm), alors que les particules provenant de l'atelier de fusion (Four) ont une taille supérieure.

La filtration agit essentiellement sur les grosses particules, il existe une ségrégation en taille à environ 15µm. Cette observation est clairement illustrée par les résultats obtenus pour les échantillons Four. En effet des petites particules inexistantes dans Four1 apparaissent dans Four2. Le phénomène est moins marqué mais également observable pour les échantillons de grillage.

D'après les contrôles réguliers de l'émission des particules, la pose des filtres de dépoussiérage a entraîné une diminution de la quantité globale de particules émises dans l'atmosphère (l'industriel parle d'une diminution de 90% par rapport à l'émission des années 70). Cependant, nous voyons ici que les particules émises à l'heure actuelle ont une taille < 10µm. Cette ségrégation en taille a pour conséquence de rendre les particules beaucoup plus dispersables et inhalables.

1.4.2. COMPOSITION ELEMENTAIRE MAJEURE DES POUSSIÈRES

Les résultats obtenus par ICP après attaque acide (total HF) sont récapitulés dans le tableau 5.1.2. Ils sont exprimés en % massique de l'élément dans les poussières :

Tableau 5.1.2 : Composition élémentaire des poussières en % massique

Elément	Grill1 en %	Grill2 en %	Four1 en %	Four2 en %
Pb	68.9	56.7	65.4	73.0
Zn	3.7	3.7	6.3	6.8
Cd	0.2	0.3	1.2	1.3
Cu	0.3	0.4	0.046	0.033
Fe	5.0	6.9	-	-
Mn	0.092	0.088	0.003	-
Ca	1.7	2.0	-	-
S	13.8	15.5	10.3	11.6
divers	6.3	14.4	8.3	7.3
total	100	100	100	100

Les échantillons de poussière contiennent essentiellement du plomb (environ 60%) et du soufre (10-15%). Le zinc et le cadmium sont présents en teneurs plus importantes dans les échantillons provenant du four (6-7% en Zn et ~ 1% en Cd). Par contre, les échantillons provenant du grillage sont enrichis en cuivre, fer, manganèse et calcium. Ces résultats sont expliqués d'une part par la présence d'impuretés dans le minerai (Mn et Cu), d'autre part par le processus de purification du plomb. En effet l'ajout d'oxyde de fer et de calcite lors de l'étape de grillage augmente les proportions de Ca et Fe dans les poussières de grillage, puis l'addition de batteries à la charge grillée dans le four explique la teneur en Cd issue de ce dernier.

Par ailleurs, l'analyse en XRF de ces échantillons révèle la présence de traces de chlore dans les échantillons Four1 et Four2 (pic K α 1 de faible intensité).

Les teneurs en moles des éléments et le calcul du rapport S/Zn+Pb (les polluants majeurs) sont donnés dans le tableau 5.1.3.

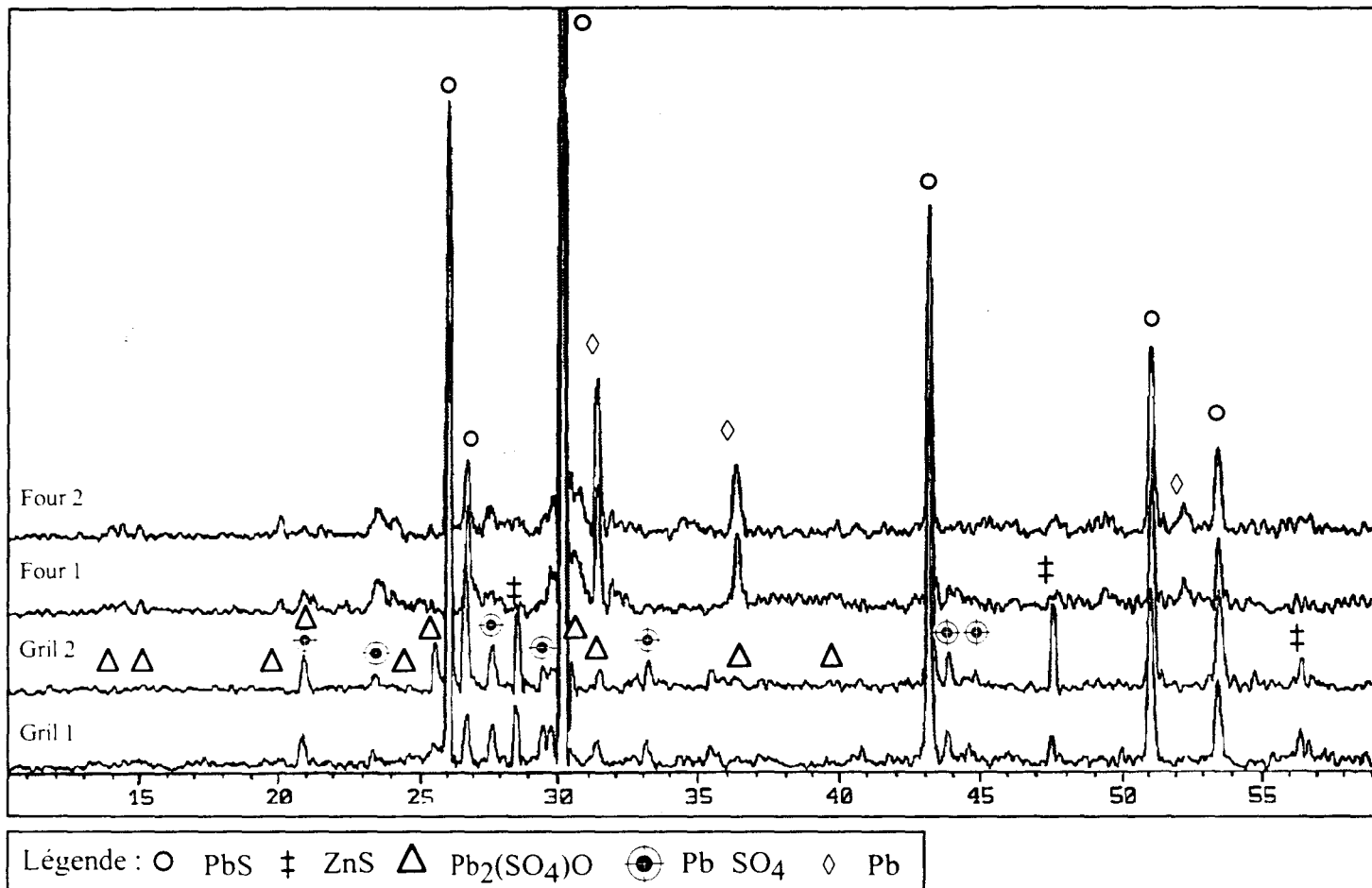


Figure 5.1.6 : Diffractogramme X de Gril1, Gril2, Four1 et Four2 phases majoritaires

Tableau 5.1.3 : Composition élémentaire des poussières en moles par kg d'échantillon

Eléments	Gril1 en moles	Gril2 en moles	Four1 en moles	Four2 en moles
Pb	3.32	2.74	3.15	3.52
Zn	0.6	0.6	0.96	1.04
Pb+Zn	3.92	3.34	4.11	4.56
S	4.31	4.84	3.21	3.62
S/Pb+Zn	1.1	1.45	0.78	0.79

Le calcul du rapport molaire S/Pb+Zn montre une valeur proche de 1 pour les quatre échantillons, nous pouvons en déduire que les métaux sont probablement présents principalement sous la forme de sulfures ou de sulfates.

Cependant, des différences existent entre les deux unités. On note en effet que les teneurs en (Pb + Zn) sont supérieures dans les poussières du four mais que le rapport S/(Pb+Zn) est < 1. Ces valeurs indiquent qu'une partie des métaux ne sont plus sous la forme soufrée mais probablement sous forme oxyde ou à l'état métallique.

Dans le cas des échantillons de grillage le rapport S/(Pb+Zn) supérieur à 1 indique la présence d'un excès de soufre dans cette unité. On peut penser qu'il existe d'autres composés soufrés. En effet le rapport S/métaux devenant S/(Pb+Zn+Fe) a une valeur égale à 0.90 pour Gril1 et 1.06 pour Gril2. Ce dernier résultat montre que le fer, un des éléments majeurs avec le plomb et le zinc dans les échantillons de grillage, est certainement présent sous forme soufrée.

1.4.3. ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS-X DES PHASES CRISTALLISEES MAJORITAIRES

La figure 5.1.6 présente les diffractogrammes des 4 échantillons Gril1, Gril2, Four1 et Four2. Nous constatons que les diffractogrammes obtenus sont de mauvaise qualité (un bruit de fond important), car représentatifs de phases dont on ne peut maîtriser la cristallinité. (mélange de phases mal cristallisées). L'exploitation qualitative des spectres n'est pas affectée, elle montre qu'il s'agit de mélanges comportant une dizaine de phases différentes. Dans ces conditions il est exclu de d'envisager une exploitation quantitative rigoureuse des spectres de diffraction X (par Rietveld par exemple). L'identification des phases majoritaires, basée su la comparaison de leurs raies caractéristiques les plus intenses est résumée dans le tableau 5.4.

Tableau 5.1.4 : Répartition des phases majoritaires des poussières (DRX)

échantillons	composés identifiés	abondance
gril1 et gril2	PbS	++++
	PbSO₄ + PbSO₄, PbO	++
	ZnS	++
	α -FeOOH + Fe ₂ O ₃ + Fe ₃ O ₄ + FeS ₂	+
four1 et Four2	PbS	++++
	PbSO₄ + Pb + PbSO₄, PbO	++
	ZnS + ZnO + CdS + CdSO₄ + Pb₂O₂Cl₂	++

en gras : composés prédominants (++++ très abondant, ++ peu abondant, + traces)

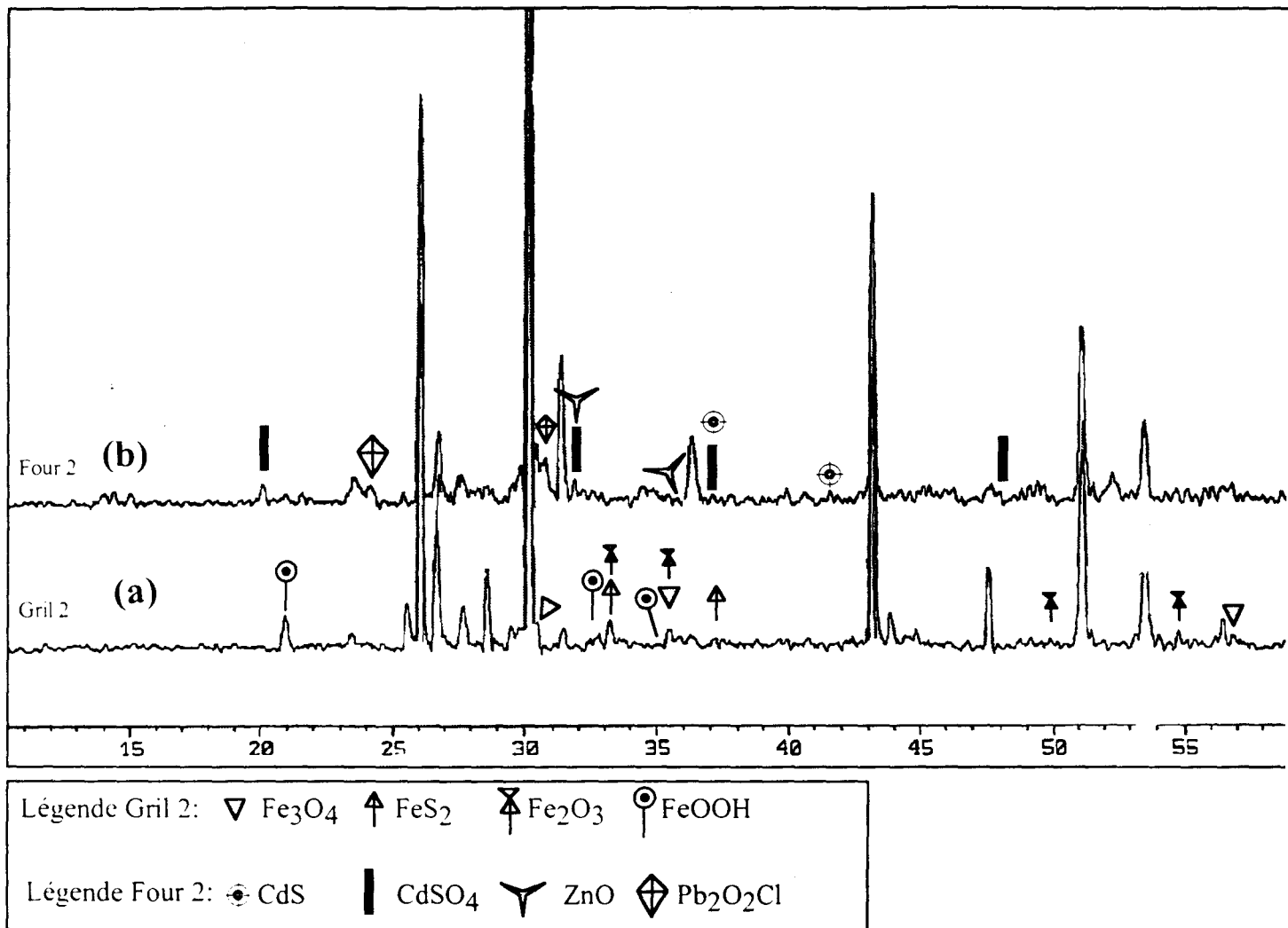


Figure 5.1.7 : Diffractogramme X de Gril1 (a) et Four1 (b) phases minoritaires

Les diffractogrammes avant et après filtres des deux séries d'échantillons sont superposables (figure 5.1.6).

Les phases majoritaires identifiées dans les échantillons de poussière sont des composés soufrés de plomb et de zinc : galène et sphalérite, et /ou les produits d'oxydation du sulfure de plomb : sulfates (anglésite) et oxysulfates (lanarkite).

Cependant, nous l'avons vu précédemment, des différences notables en teneurs élémentaires existent entre les échantillons provenant du grillage et ceux provenant du four. Ce résultat est confirmé par l'identification des phases minoritaires par DRX (figures 5.1.7a et 5.1.7b). En effet, Les poussières de grillage contiennent une teneur élevée en Fe principalement sous forme de pyrite, d'hématite, de magnétite et de goethite, alors que CdS, CdSO₄, ZnO et Pb₂O₂Cl₂ sont identifiés dans les échantillons du four.

Les principaux résultats de DRX confirment des études antérieures sur les poussières provenant de fonderies de plomb (Harrison et al., 1981 ; Foster et Lott, 1980), dans lesquelles les auteurs ont essentiellement identifié les métaux Zn et Pb sous forme de sulfures et sulfates.

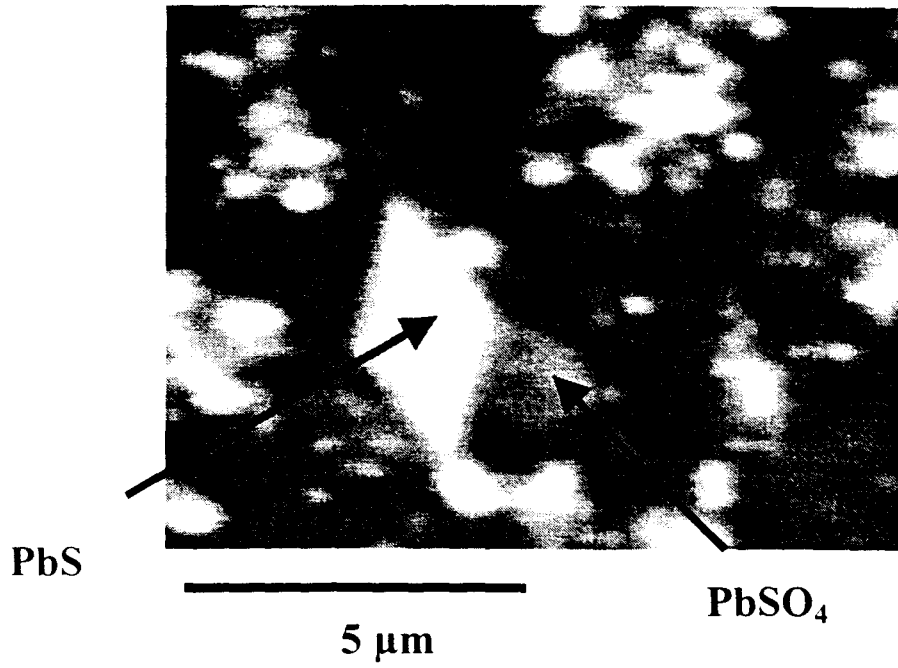
Les composés minoritaires sont estimés à environ 20% des phases cristallisées des échantillons du four. La faible intensité de leurs raies de diffraction ne permet pas leur quantification.

Dans le cas du grillage, bien que l'élément fer soit en proportion plus importante que le zinc dans l'échantillon, ZnS représente environ 15% des phases cristallisées alors que la proportion des composés du fer ne serait que de 5%. Ceci rend compte de la mauvaise cristallinité des phases ferrifères.

Ces résultats sont en total accord avec le procédé industriel. En effet, l'étape de grillage consiste à oxyder du minerai (figures 5.1.1 et 5.1.2) contenant essentiellement du zinc et du plomb sous forme de sulfures, en plus de nombreuses impuretés telles que des oxydes (de fer ou de manganèse, ..), des carbonates ... (De Launey, 1933). Les particules émises lors du grillage ont bien été identifiées en DRX comme étant essentiellement des sulfures ou des sulfates métalliques, (correspondant aux poussières de minerai envolées avant l'oxydation) et leurs produits d'oxydation (oxydes et oxysulfates). Les impuretés sont la pyrite, l'hématite, la goethite et la calcite, minéraux couramment présents dans les gangues de minerai de plomb, mais également ajoutés à la charge comme fondant. Malgré la présence de cuivre dans les analyses élémentaires des poussières de grillage, aucun composé de cuivre n'a été identifié en DRX. Le trop faible pourcentage et/ou la mauvaise cristallinité des échantillons ne permettent pas une identification par ce type de technique.

La seconde étape, correspondant à l'étape de purification du plomb, consiste à fondre les agrégats issus de l'atelier de grillage (figure 5.1.1). Il n'est donc pas étonnant de trouver dans les poussières provenant de cet atelier les éléments Pb et Zn sous forme de sulfures ou de produits d'oxydation divers (sulfates, oxysulfates, oxydes), mais également, la présence de plomb natif en quantité non négligeable (tableau 5.4). La présence de chlore détectée en XRF est expliquée par la décomposition du PVC des batteries usées. La DRX confirme cette hypothèse, le composé Pb₂O₂Cl₂ est probablement un produit de décomposition du polymère des batteries.

(a) Gril 2



(b) Four 2

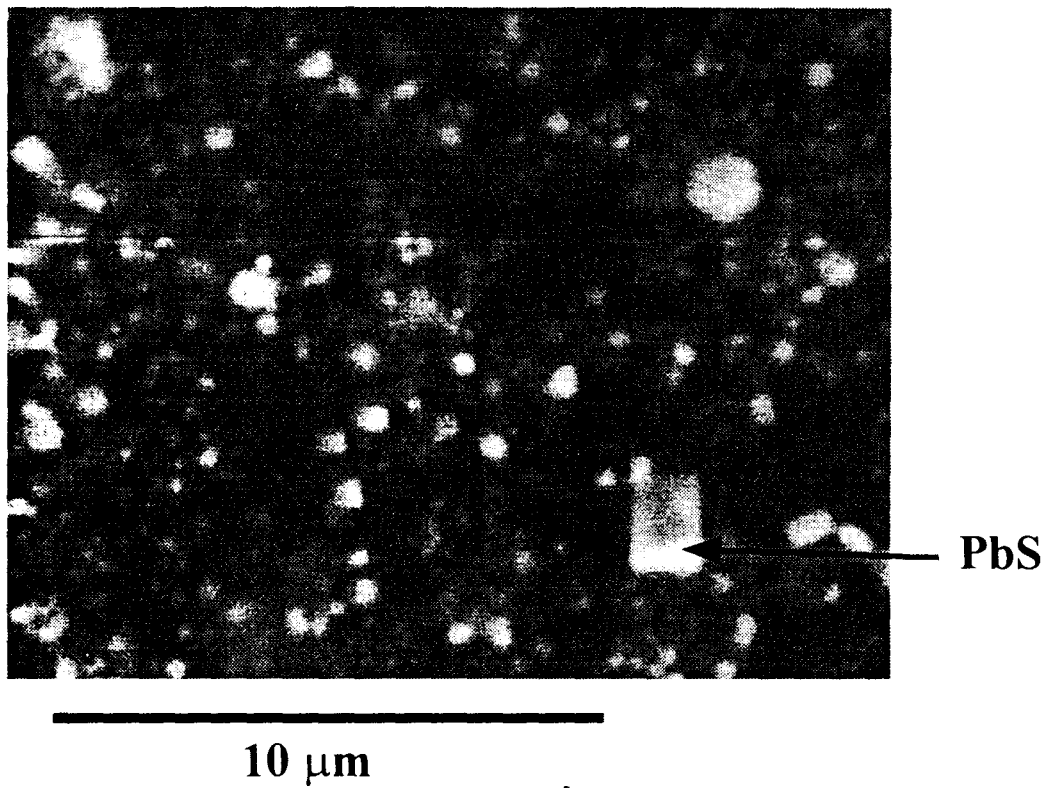


Figure 5.1.8 : Images en MEB des échantillons Gril2 (a) et Four2 (b)

1.5. MORPHOLOGIE DES PARTICULES ET MICROANALYSE DES ECHANTILLONS DE RAFFINAGE DU PLOMB

1.5.1. MICROSCOPIE OPTIQUE

L'observation au microscope optique montre d'importantes différences entre les échantillons provenant du four et ceux provenant du grillage. Les mêmes types de particules sont observés avant et après filtres, sur les filtres ou dans les prélèvements en masse pour les échantillons de grillage. Par contre la granulométrie des particules diffèrent entre les échantillons du four avant et après filtre.

Les particules issues de l'atelier de fusion (après filtre) sont noires ou grises de taille inférieure à 50 μm , elles sont assez homogènes en taille et en aspect. Au contraire, les particules de grillage sont assez variées en taille et en couleurs. Il existe des particules noires, grises, blanches, jaunes, oranges et rouges, elles ont une taille allant jusque 20 μm . Les particules ont une forme géométrique variée (ronde, carré, rectangle ou hexagonale) ou quelconque. Elles se présentent en amas ou sous forme de particules isolées.

1.5.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ET MICROANALYSE-X

Les analyses élémentaires et les résultats de DRX étant similaires pour les échantillons avant et après filtre, nous avons analysé uniquement les échantillons Grill et Four1. Les premières observations sur les deux échantillons ont montré des images de particules agrégées (des amas), des petites particules ($< 1\mu\text{m}$) et/ou des particules cristallisées de formes géométriques (cubique, parallépipédiques, ...) (figure 5.1.8). La taille des particules n'atteint pas 100 μm . Les plus grosses particules correspondent à des amas de plus fines. Ces résultats confirment ceux obtenus par granulométrie laser.

Afin d'avoir des analyses EDS représentatives de l'ensemble des particules, nous avons réalisé, préalablement aux analyses des particules individuelles, une cartographie élémentaire à faible grossissement. Cette démarche permet de repérer la distribution des éléments sur l'échantillon, pour aller pointer ensuite, à plus fort grossissement, sur les particules. Les spectres EDS de chacune de ces particules nous ont permis de confirmer une partie des résultats élémentaires obtenus en ICP. Globalement, nous avons obtenu les spectres d'émission des éléments Si, Ca, Fe, S, Pb, Zn et Cu pour les particules de l'échantillon Grill et Si, S, Cl, Pb, Zn, Cu et Cd pour Four1. Nous remarquons la présence de Si, non analysé en ICP et non détecté en DRX. Nous supposons que cet élément issu du procédé (ajouté comme fondant à la charge de grillage) est à l'état de trace dans les poussières.

L'image -X de la répartition des éléments de l'échantillon Four1 (figure 5.1.9) montre une distribution homogène de tous les éléments sur l'ensemble de la cartographie. Cette observation peut être expliquée par la taille des particules de l'échantillon Four1 analysées qui sont probablement inférieures au diamètre du faisceau d'électrons (ici environ 1 μm). Les particules observées (de taille proche de 10 μm) correspondraient à des amas de particules de petite taille ($< 1\mu\text{m}$) de composition chimique proche.

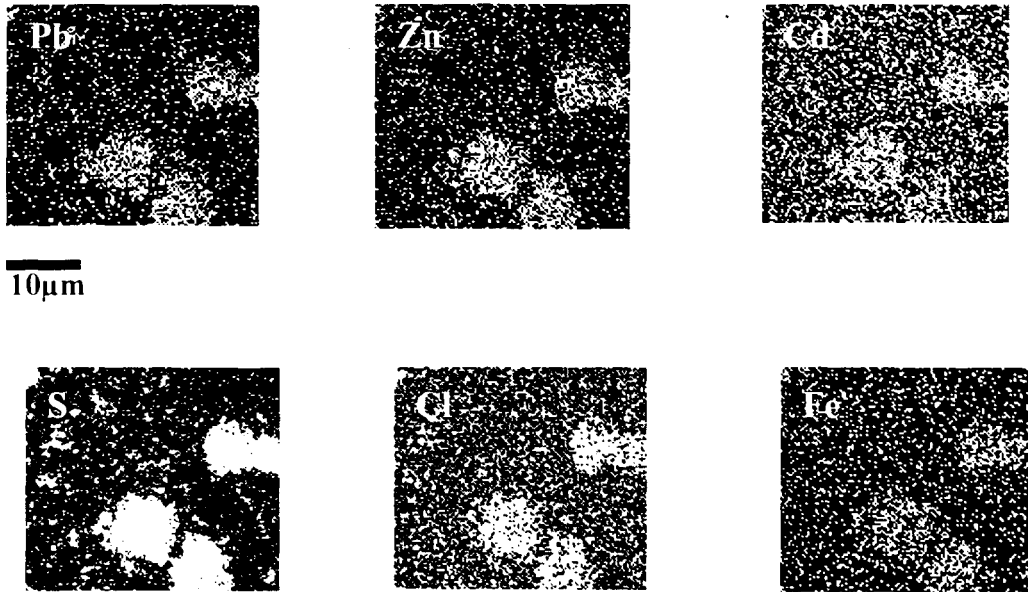


Figure 5.1.9 : Cartographie X de l'échantillon Four1

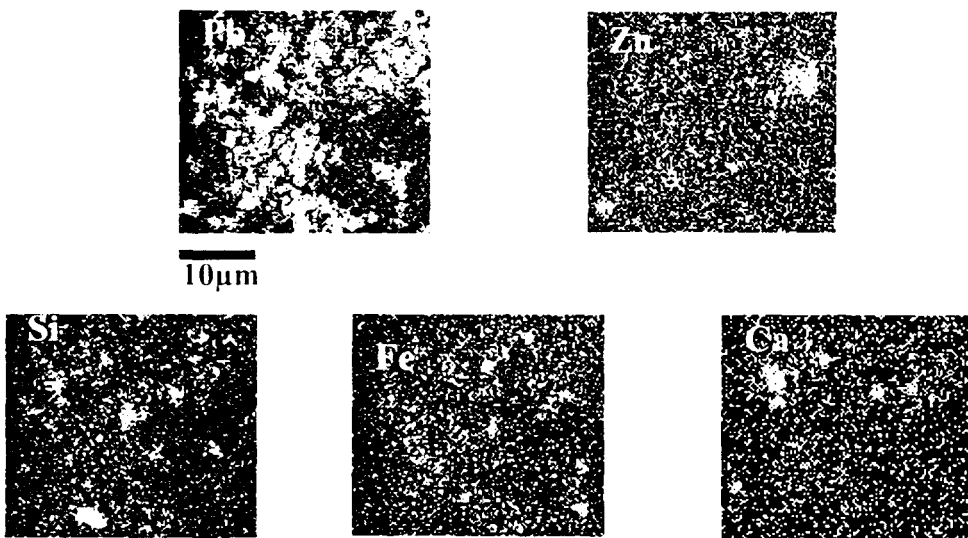


Figure 5.1.10 : Cartographie X de l'échantillon Grill

Au contraire les cartographies-X de l'échantillon Grill1 (figure 5.1.10) montrent une répartition hétérogène des éléments. Ainsi, nous observons des particules ou des amas de particules concentrés en calcium, en fer, en silicium ou bien en zinc. Le plomb est présent, en concentration variable, dans tous les grains observés. Les différentes analyses ponctuelles de ces particules montrent des corrélations inter éléments plomb/soufre, zinc/soufre, silicium/plomb, calcium/plomb et fer/plomb.

L'analyse élémentaire des particules de grillage concorde avec les observations morphologiques. En effet, la galène (PbS) cristallise dans un système cubique et croît généralement sous la forme de petits cubes (Sorell et al., 1980). Nous observons ce type de particules sur l'image (a) de la figure 5.1.8. Les micro analyses correspondantes montrent soit des associations Pb / S , soit Pb / S / Fe / Zn. Or d'après la littérature (De Launey, 1933 et Sorell, 1980) il n'est pas rare de trouver dans la nature des petits cubes de galène sur lesquels des petites cristallites de sphalérite (ZnS) et pyrite (FeS₂) se sont développées (figure 5.1.11). Sur l'image (b) de la figure 5.1.8, nous observons deux de ces particules de géométries différentes. La première a la forme d'un losange et l'analyse montre la présence de Pb, S, Zn et. Comme précédemment, nous observons un cristal de galène, beaucoup plus gros et vu sous un autre angle. Le zinc et le fer sont sous forme de sphalérite et de pyrite. La seconde particule est prismatique. Elle contient du plomb et du soufre et pourrait correspondre à de l'anglésite (PbSO₄) qui cristallise dans un système orthorhombique, et croît sous la forme d'un prisme.

Nous avons comparé ces résultats avec ceux de travaux relatifs à la spéciation par méthodes chimiques des métaux dans les poussières atmosphériques (Harrisson et al., 1981 ; Fergusson et Ryan, 1984 ; Biggins et Harrisson, 1980). Le plomb, le zinc et le cadmium sont principalement associés à la fraction des oxydes de fer/manganèse (25-60%) et la fraction des carbonates (30-60%).

Quant au cuivre et au cadmium, leurs proportions mesurées dans les poussières sont proches des limites de détection des techniques utilisées ; leur spéciation n'est donc pas envisageable.

En résumé, les particules issues du grillage sont inférieures à 10 µm et hétérogènes en forme, en couleur et en composition. Contrairement à certains résultats de la littérature (Michaud et al., 1996 ; Xhoffer, 1993 ; Harrisson et al., 1981), les métaux (Zn, Pb et Cd) sont également répartis dans toutes les fractions granulométriques. Nous n'avons pas observé de concentrations plus élevées dans les fractions fines dans les échantillons du grillage. Dans ces mêmes échantillons, la superposition des cartographies-X et l'interprétation des spectres d'analyse EDS en différents points nous permettent d'établir des associations préférentielles entre éléments qui sont Zn/S, Pb/S, Pb/Fe, Pb/Si et Pb/Ca.

Les particules issues du four sont comprises entre 1 et 50 µm et sont plutôt homogènes en forme et en composition. En revanche, l'analyse MEB-EDS n'apporte pas de renseignements supplémentaires sur les échantillons provenant du four de par l'homogénéité en éléments trouvée dans les échantillons. Au MEB, cette homogénéité semble s'expliquer par l'agglomération de fines particules (<1µm) de composition chimique voisine en amas de taille plus importante non décelables par granulométrie laser.

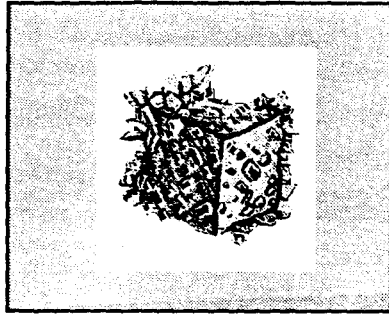


Figure 5.1.11 : Développement de cristallites de sphalérites (ZnS) et de pyrite (FeS_2) sur la galène (PbS)

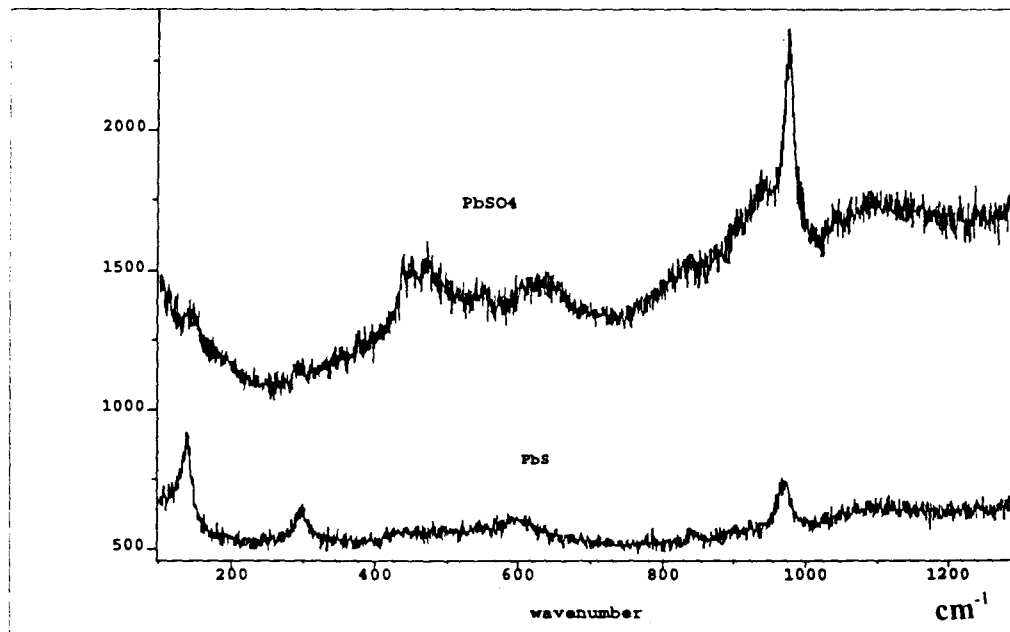


Figure 5.1.12 : Spectre de diffusion Raman de PbS et $PbSO_4$ dans l'échantillon de grillage

Tableau 5.1.5 : Espèces chimiques identifiées dans les poussières par microspectrométrie Raman

échantillons	description des particules	composés	position des bandes de vibration en cm ⁻¹	
			des composés analysés	des références
grill	black-grey	PbS	140/271/433/969	140/284/440/967
	black-grey	PbSO ₄	440/608/636/974/1153	182/436/446/602/639/ 974 /1057/1154
	black-grey	4PbO. PbSO ₄	271/434/602/656/963/1058	184/286/344/429/440/602/612/ 965 /1042/1084/1131
	orange	FeO	623/661	616/663
	orange	Fe ₃ O ₄	224/535/656	298/319/418/550/ 676 /1322
	red-light	FeS ₂	345/378	344/371
	red	Fe ₂ O ₃	159/223/285/290/403	227/245/ 293 /298/ 414 /501/612
	white	FeCO ₃	298/730/109	190/296/509/734/ 1089 /1443/1736
	white	CaCO ₃	280/713/1086	154/283/714/ 1087 /1438/1750
	white-grey	CaSO ₄ .2H ₂ O	178/413/492/613/668/1006/1134	183/415/495/623/671/ 1006 /1116/1132/1140
	black-diffuse	C	1353/1585	
	red	α-PbO	148/345	148/342
	yellow	β-PbO	145/294	144/288
	white	CdS	301/597	214/249/ 299/597
	ZnS	215/346/425/619	150/ 216 /322/335/428/ 470 /516/611/624	
fourl	black (5μm)	PbS	135/297/428/970	140/284/440/967
	black-grey	PbSO ₄	433/446/604/980	182/436/446/602/639/ 974 /1057/1154
	black-grey	PbO.PbSO ₄	301/342/373/974	184/ 282/332 /425/438/598/616/974/ 1053 /1069
	black-diffuse	C	1338/1600	
	orange	FeO	611/658	616/663
	yellow (10μm)	β-PbO	145/295	144/288
	black aggregate	CdS	301/601	214/249/ 299/597

en gras sont notées les bandes les plus intenses

1.5.3. MICROSPECTROMETRIE RAMAN

Les prélèvements sur filtres présentant une bonne dispersion des poussières, ils ont tout d'abord été choisis pour l'analyse en microspectrométrie Raman. Les échantillons "en masse" Four1 et Grill ont ensuite été analysés afin de confirmer les résultats obtenus.

Chaque particule de couleur et/ou de forme différente d'aspect homogène au microscope optique a été analysée dans la gamme de longueur d'onde allant de 2000 à 100 cm^{-1} . La fréquence de vibration (position des bandes de vibration) et l'intensité relative de chaque bande nous permet, par comparaison de ces spectres avec ceux obtenus sur des composés purs connus une identification précise des composés.

Les principaux résultats obtenus sont résumés dans le tableau 5.1.5.

ECHANTILLONS DU GRILLAGE :

L'association Pb/S a pu être caractérisée par spectrométrie Raman comme étant PbS et PbSO₄ déjà identifiés en DRX, mais également des oxysulfates PbO.PbSO₄ et 4PbO.PbSO₄.

En général les spectres de PbS ont un rapport signal / bruit très mauvais. L'identification de PbS a été réalisée par comparaison avec un spectre réalisé sur un composé pur (voir annexe).

Tous ces composés ont été identifiés sur la majeure partie des particules et/ou amas de particules analysés. Pour cet échantillon, le spectre de PbS a toujours été observé en présence de PbSO₄. La figure 5.1.12 montre le spectre Raman des particules de PbS et PbSO₄ purs dans l'échantillon de grillage, dont les bandes caractéristiques sont respectivement à 140/433/969 cm^{-1} et 440/608/636/974/1153 cm^{-1} , les valeurs des positions et des intensités sont en accord total avec la littérature (Koshino, 1994 ; Trettenhan et al., 1993). L'association PbS et PbSO₄ s'explique par le fait qu'en présence d'humidité et d'oxygène de l'air, la galène se recouvre très rapidement d'une pellicule de sulfate.

Nous avons remarqué que la fréquence de la bande principale de PbS varie selon les particules analysées de 130 à 140 cm^{-1} , tandis que la bande à 974 cm^{-1} de PbSO₄ augmente en intensité ; nous supposons que ce phénomène est fonction de l'avancement de l'oxydation en surface de la galène.

Les sulfates basiques PbO.PbSO₄ et 4PbO.PbSO₄ ont été identifiés et nous avons observé les spectres d'autres composés intermédiaires entre PbS et PbSO₄ de type xPbO.PbSO₄ avec $1 < x < 4$ (Figure 5.1.13). Ces produits ont pu être identifiés par la bande de vibration ν_1 de SO₄²⁻. En effet, nous observons sur certains spectres le déplacement de la position de cette bande à 968 cm^{-1} ou 963 cm^{-1} . Or, d'après la littérature, la fréquence de cette bande est à 974 cm^{-1} pour PbSO₄ et 965 cm^{-1} pour 4PbO.PbSO₄ (Trettenhan et al., 1993).

Par ailleurs, les expériences que nous avons réalisées sur des modèles chimiques ont montré que la formation des oxysulfates basiques s'effectuait en quelques jours (voir chapitre 4). Les spectres Raman de ces composés correspondent à ceux observés pour les poussières. Les glissements observés sur nos spectres témoignent bien de la présence des composés de ce type.

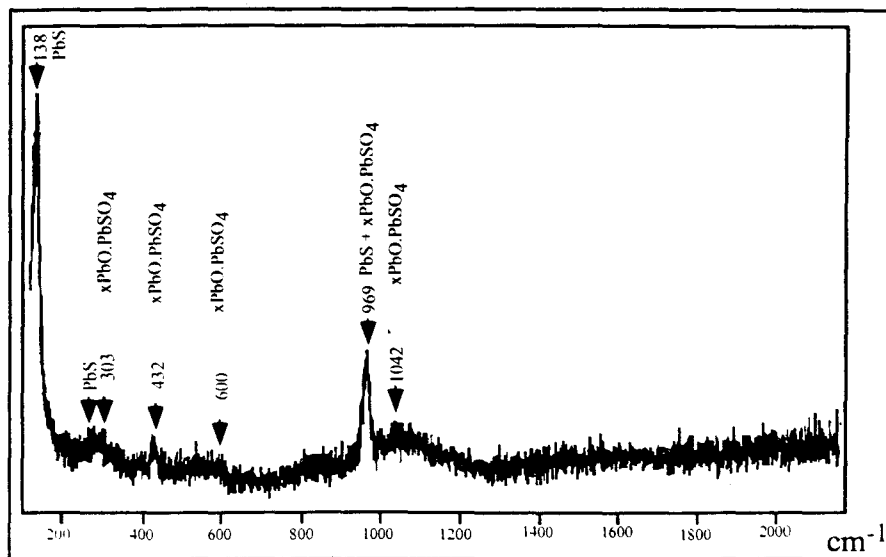


Figure 5.1.13 : Spectre de diffusion Raman de l'échantillon de grillage : mise en évidence de composés de type $x\text{PbO.PbSO}_4$

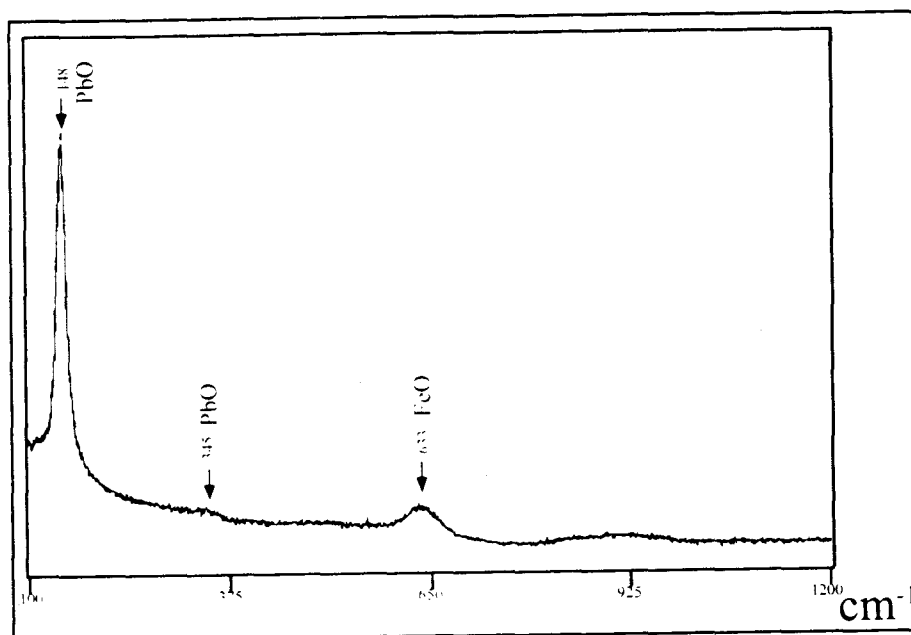


Figure 5.1.14 : Spectre de diffusion Raman de l'échantillon de grillage : mise en évidence du mélange des composés PbO/FeO

L'oxydation de la galène en anglésite et sulfates basiques en présence d'atmosphère humide est une première explication à la présence des composés $x\text{PbO.PbSO}_4$. La littérature en propose une seconde. La formation des oxydes basiques (Pascal, 1963) s'explique comme étant une attaque de PbS par SO_2 . Les composés connus de cette famille sont : PbO.PbSO_4 , 2PbO.PbSO_4 , 3PbO.PbSO_4 . Ce dernier est instable, il se transforme rapidement en son homologue hydraté $3\text{PbO.PbSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et enfin 4PbO.PbSO_4 .

Dans les conditions fortement oxydantes du grillage (excès de SO_2), la synthèse de composés de type $x\text{PbO.PbSO}_4$ par ce procédé est également possible.

L'oxyde de plomb β -PbO (jaune) a largement été identifié dans les particules inférieures à 3 μm . La couleur des particules est caractéristique de PbO jaune et les spectres Raman comparables à ceux répertoriés dans la littérature. Cependant nous avons systématiquement observé sur nos spectres de β -PbO une bande supplémentaire vers 630cm^{-1} (figure 5.1.14). Cette bande n'est pas signalée dans la littérature et n'existe pas lors de l'analyse de β -PbO dans nos conditions d'expérience. Nous l'avons donc attribuée à une impureté qui pourrait être du FeO, en effet ce composé possède deux bandes intenses de vibrations à 613 et 663cm^{-1} . La faible intensité de la bande observée sur les spectres expliquerait l'observation d'une large bande plutôt que de deux bandes distinctes et une attribution moyenne à 630cm^{-1} .

L'association Zn/S a été caractérisée par spectrométrie Raman comme étant de la sphalérite. Son produit d'oxydation, ZnSO_4 , n'a pas été détecté, mais Dreicer (1994) rapporte que ce dernier composé est instable à la température de grillage.

L'association Pb/Fe détectée en EDS sur des particules isolées est identifiée en Raman comme étant le mélange des composés PbO/FeO , $\text{PbO/Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{PbSO}_4/\text{PbO/FeO}$ (Figure 5.1.15). Il est à remarquer que PbS n'est pas identifié en présence des oxydes de fer. En effet la galène s'oxyde en présence des oxydes de fer ou de manganèse en libérant SO_2 (Pascal, 1963). Cependant aucun composé défini du système binaire $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$, rapporté dans la littérature (Thibeau et al., 1978) n'a été identifié.

Le mélange $\text{PbSO}_4/\text{PbO/FeO}$ est majoritaire pour l'association Pb/Fe. Nous observons sur les spectres Raman la modification de la position des fréquences de vibration uniquement pour le composé PbSO_4 . En effet la bande d'élongation symétrique ν_1 de SO_4^{2-} glisse de 974cm^{-1} pour le composé pur à 990cm^{-1} et une des deux bandes les plus intenses de déformation symétrique ν_2 de SO_4^{2-} à 436cm^{-1} disparaît. Seule une bande variant en position de 451 à 459cm^{-1} , selon les spectres, persiste. De plus, il apparaît systématiquement sur les spectres une raie intense à $904\text{-}907\text{cm}^{-1}$ (figure 5.1.15 - spectre b) que nous ne réussissons pas à attribuer. Ce type de comportement pourrait témoigner d'une interaction entre les différents composés en présence, mais plusieurs arguments vont à l'encontre de cette hypothèse : le spectre de FeO ne présente aucune modification, nous n'observons pas de bande vers 900cm^{-1} sur les spectres Raman des composés chimiques modèles $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PbO}$ et enfin, ce comportement n'est pas signalé dans la littérature.

L'association des éléments Ca et Pb sur les particules citées précédemment, a été identifiée comme étant un mélange de calcite et d'oxyde de plomb (figure 5.1.16). Étonnamment, la cérusite ou son homologue basique PbO.PbCO_3 n'ont pas été détectés à proximité de la calcite comme nous pouvions nous y attendre.

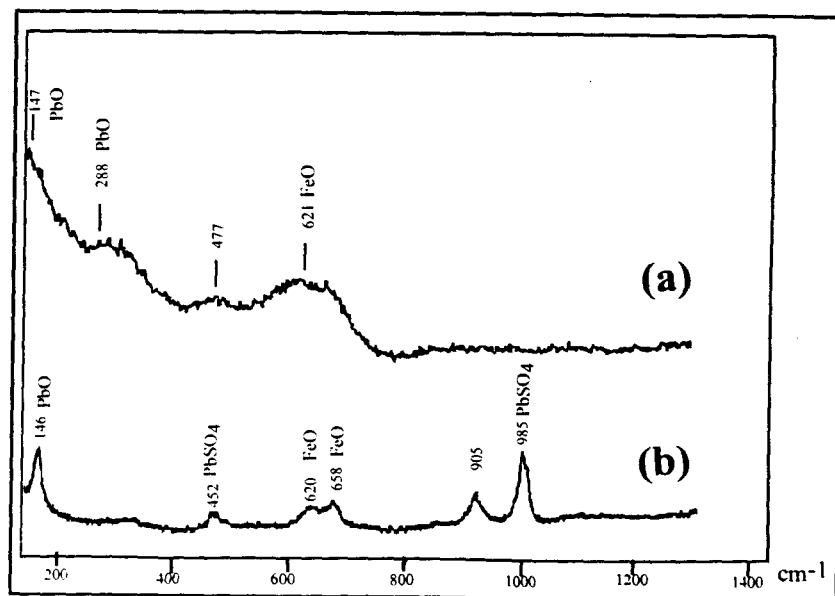


Figure 5.1.15 : Spectre de diffusion Raman de l'échantillon de grillage : mise en évidence du mélange des composés PbO/FeO (a) et $\text{PbSO}_4/\text{PbO}/\text{FeO}$

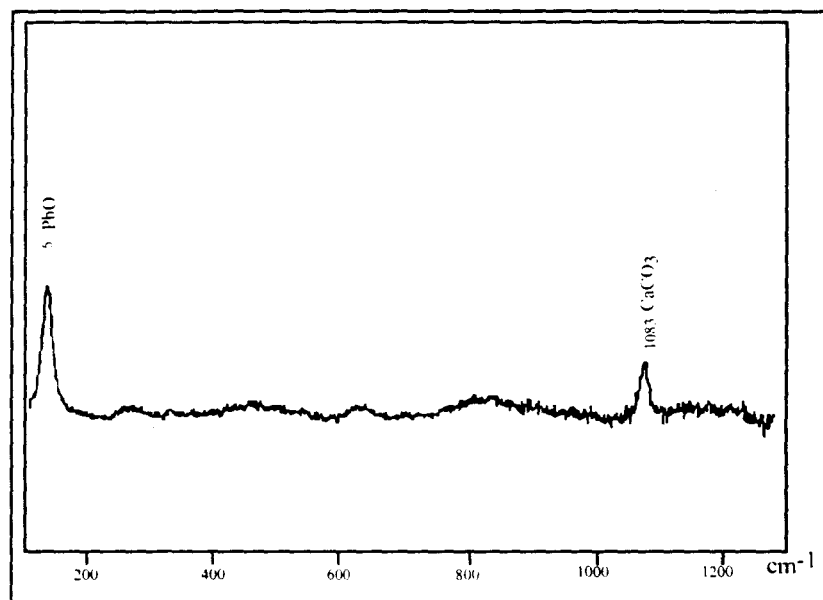


Figure 5.1.16 : Spectre de diffusion Raman de l'échantillon de grillage : mise en évidence du mélange des composés $\text{PbO}/\text{calcite}$

L'association Pb et Si n'a pu être identifiée : la section efficace des silicates en Raman est trop faible pour permettre une identification correcte. Cependant les faibles et larges bandes identifiées sur quelques spectres autour de 500, 800 et 1200 cm^{-1} peuvent être attribuées à des composés de types silicates ou silicates de plomb.

D'autres types de mélanges ont été identifiés en Raman dans cet échantillon. Ainsi nous avons observé les associations : PbS-CdS-FeS_2 et $\text{ZnS-FeCO}_3\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et enfin $\text{ZnS} + \text{CaCO}_3$.

Toutes ces associations de minéraux dans l'échantillon de grillage sont expliquées soit par le mélange initial présent dans la gangue, soit par l'ajout des fondants à la charge de grillage. Nous rappelons que dans les gangues de minerai de plomb, il est courant de trouver des minéraux tel que des carbonates, de la pyrite, des oxydes ou oxyhydroxydes de fer, ... minéraux identifiés en DRX (§ 3.3 de ce chapitre) et Raman (§3.5 de ce chapitre), mais également de la galène ou de la sphalérite incluses dans des silicates.

Nous avons remarqué la présence de cuivre sur les spectres EDS de Grill1 et Grill2, mais aucun composé ni association n'a pu être identifié (§ 3.3 et 3.5). La trop faible proportion de Cu (0.3 à 0.4 % en masse) ne nous permet pas de l'identifier en DRX, et conduit à une faible probabilité de l'analyser en microspectrométrie Raman (analyse ponctuelle de 1 μm).

ECHANTILLONS DU FOUR :

L'analyse des particules du four par microspectrométrie Raman permet de confirmer la présence des composés majoritaires identifiés en DRX, mais également de mettre en évidence la présence de composés supplémentaires non détectés à cause de leur très faible pourcentage massique dans l'échantillon et/ou de leur faible cristallinité. Ces composés sont : PbO , FeO , Fe_3O_4 , $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et CaCO_3 . Au contraire de l'analyse EDS, le micro Raman a conduit à l'identification du carbone dans les poussières.

De plus, nous avons observé sur certains spectres des bandes attribuables à plusieurs composés, ce qui montre soit une hétérogénéité de la particule observée (quand la position des bandes de chaque composé reste inchangée), soit une interaction entre espèces (si la position et/ou l'intensité des bandes de vibrations changent).

Ainsi, 2 types d'associations ont été identifiés comme des mélanges de composés $\text{PbSO}_4\text{-PbS}$ et PbS-CdS (figure 5.1.17) ; les autres particules analysées correspondent à des produits purs déjà identifiés par DRX (tableau 5.1.4). Dans le cas où les composés sont parfaitement identifiés par leurs fréquences et l'intensité relative des signaux, la détermination des espèces par microspectrométrie Raman est immédiate : PbSO_4 , PbO.PbSO_4 , PbO jaune ...

Par contre, comme dans le cas des échantillons de grillage, les spectres indiquent l'existence de composés non identifiés où figurent les caractéristiques vibrationnelles de PbS et PbSO_4 . Nous retrouvons le même phénomène que celui décrit précédemment, conduisant à l'identification des oxysulfates basiques de type xPbO.PbSO_4 .

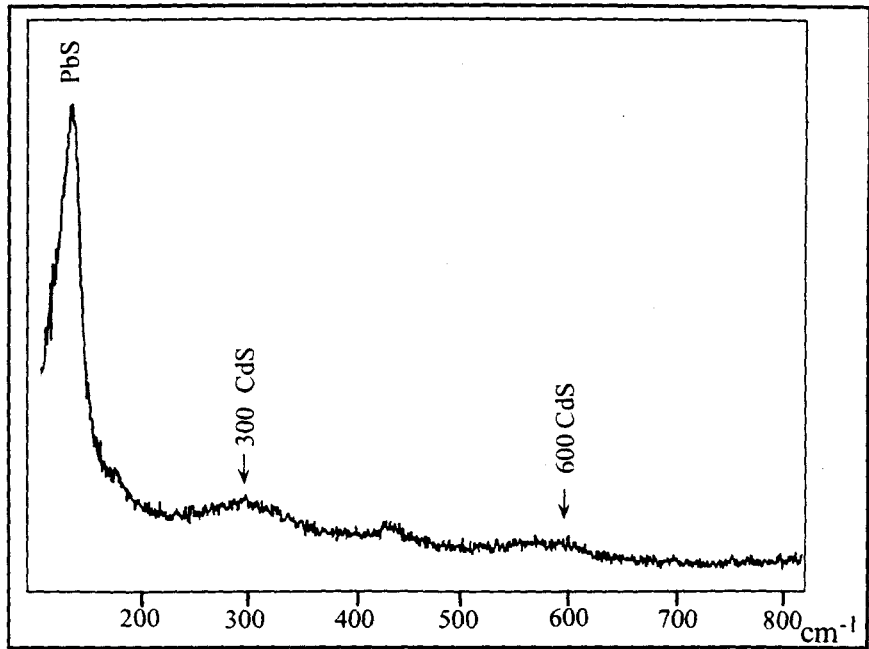


Figure 5.1.17 : Spectre de diffusion Raman de l'échantillon de fusion : mise en évidence du mélange des composés CdS/PbS

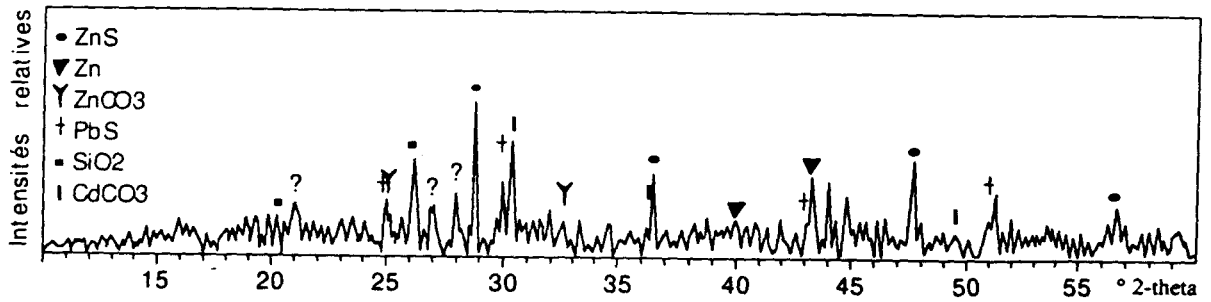


Figure 5.1.18 : Diffractogramme X de l'échantillon de raffinage du zinc : filtre Zn

1.6. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS ISSUS DE L'UNITE DE RAFFINAGE DU ZINC

La faible quantité de poussières (~ 30mg) déposée sur les filtres ne permet pas de réaliser une analyse quantitative par ICP. Par contre, il est possible d'analyser les filtres par spectroscopie de fluorescence X afin d'obtenir une analyse qualitative des éléments présents dans les échantillons. Les éléments identifiés sont :

Ca, Cd, Cl, Fe, K, P, Pb, S, Sn, **Zn** (en gras : éléments majoritaires)

L'analyse par diffraction des rayons X des poussières déposées sur le filtre, montre un spectre de très mauvaise qualité (figure 5.1.18). Par conséquent, seuls les composés majoritaires ont pu être identifiés :

Composés identifiés (n° de fiche JCPDS)	
sphalérite : ZnS (5-0566)	galène : PbS (5-0592)
smithonite : ZnCO ₃ (8-0449)	octavite : CdCO ₃ (42-1342)
zinc métallique : Zn (4-0831)	quartz (11-0252)

On note sur le spectre un décalage systématique des raies de diffraction de la sphalérite et de la galène. La décalage s'explique par la quantité insuffisante d'échantillon analysée.

Les analyses en microspectrométrie Raman, résumées dans le tableau 5.1.6, confirment les identifications obtenues par DRX sauf pur le zinc métallique. La faible section efficace de ce composé en diffusion Raman ne permet de l'identifier par cette technique. Les composés majoritaires identifiés sont la sphalérite et la galène. On note sur les spectres de diffusion Raman des bandes peu intenses et larges qui témoigneraient d'une mauvaise cristallinité de ces composés. Toutefois, la faible section efficace du zinc en Raman participe à la mauvaise qualité des spectres. Les composés supplémentaires identifiés sont CdS, ZnO et α -Fe₂O₃.

Certains spectres indiquent la présence de plusieurs composés pour la même analyse. Ainsi, on peut mettre en évidence les associations ZnS et oxydes de fer, ZnS et ZnCO₃ en proximité témoignant d'une carbonatation du sulfure en présence du CO₂ de l'air et PbS avec PbSO₄ témoignant d'une oxydation.

Les oxydes de fer sont identifiés grâce à la large bande de diffusion Raman située autour de 600 cm⁻¹. Plusieurs composés du fer présentent une bande de diffusion à cette fréquence : la magnétite, la maghémite et la wuestite. Il est donc difficile de distinguer lequel des trois est présent. Ces composés sont en théorie instables sous le faisceau laser (De Faria et al., 1997) : ils se transforment en hématite. Ici ce n'est pas le cas, puisque qu'aucune bande de diffusion caractéristique de Fe₂O₃ à 220 et 290 cm⁻¹ n'apparaît.

La stabilisation des oxydes de fer sous le faisceau indique la présence d'une impureté dans le réseau cristallin. De plus on remarque que les oxydes de fer ne sont jamais identifiés seuls, mais en présence de ZnS. Ces observations témoigneraient d'un mélange intime entre les composés en présence voire d'une interaction.

La présence des oxydes de fer dans les échantillons provient probablement de l'ajout de fondant dans le process du grillage.

Tableau 5.1.6 : Espèces chimiques identifiées dans les poussières issues de l'atelier de production de zinc par microspectrométrie Raman

description des particules	identification	fréquences de vibration en cm-1
particule noire / rouge	ZnS/oxyde Fe	157/176/296/327/350/658L
particule noire / blanche	PbS/PbSO ₄	136/299L/333/437/633L/966
grain marron / noir	ZnS/ZnCO ₃ / oxyde de fer	(151-217)/290/321L/341/560-635/1098L
grain marron / orange	ZnS / oxyde fer	156/171/216/294/327/401L/581L/646L
grain marron / vert	ZnO/???	195/319/423/500-584/1102
particule noire	CdS	297/594
grain rouge	α -Fe ₂ O ₃	225/293/412

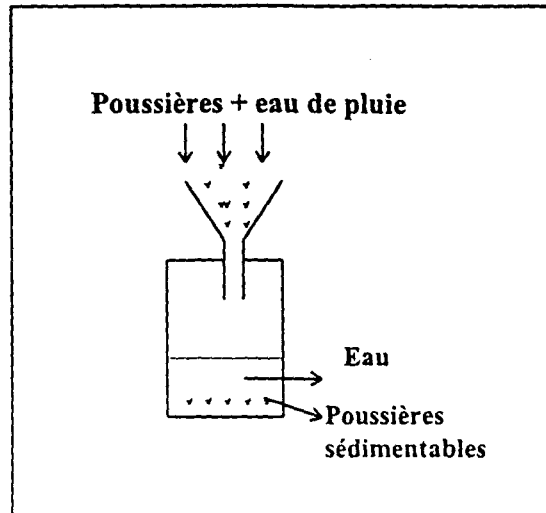


Figure 5.19 : Schéma d'une jauge Owen

2. ETUDE DES RETOMBÉES ATMOSPHERIQUES

Les résultats obtenus sur les poussières émises ont été comparés à ceux des analyses des retombées atmosphériques étudiées par F. Deschamps en Laboratoire (Mines de Douai) au cours de son DEA. Ses résultats sont résumés dans son mémoire et nous n'y ferons ici que référence. Les mêmes techniques d'investigation ont été employées.

2.1. ECHANTILLONNAGE

Les retombées atmosphériques ont été prélevées à l'aide d'un collecteur de type jauge Owen captant toutes les retombées atmosphériques (poussières, pluie, ...) comme décrit sur la figure 5.1.19. Le collecteur est situé à 1.5Km au Nord-Est des installations de l'usine sous les vents dominants. Le contenu de la jauge est filtré. On prélève ainsi les poussières insolubles dans l'eau de pluie et susceptibles de retomber sur le sol. La quantité analysée représente 11 mois de prélèvement.

2.2. CARACTERISATION DES RETOMBÉES ATMOSPHERIQUES

L'étude de la distribution granulométrique des particules provenant des échantillons des retombées montre que 17% des particules ont une taille inférieure à 10 μ m, 65% sont comprises entre 10 et 100 μ m et 19.6% ont une taille supérieure à 100 μ m.

La composition élémentaire déterminée par ICP des échantillons est de 33 % (en masse) de Si, 8 % de Ca, 7 % de Fe, 6 % en Al, 3% de traces (Cu, Ni, Mg, Na, ...) et seulement 1% de Pb, 2 % de Zn et 1 % de S, les 39 % restant correspondent à la matière organique (feuilles,...).

Les composés identifiés en DRX sont essentiellement le quartz (SiO₂), la calcite (CaCO₃), la goethite (α -FeOOH), et en ce qui concerne les polluants, ici minoritaires, la galène (PbS), PbO et la wurtzite (ZnS). Aucun sulfate, oxysulfate, oxychlorure ni composés du cadmium n'a pu être identifié. Ce résultat est dû au faible pourcentage massique des éléments polluants dans ces poussières qui rend difficile la détection par DRX (limite de détection de 1 à 3% en masse). Les résultats de semi-quantification des phases en présence donnent 45% de quartz, 40% de calcite et 15% pour les composés minoritaires dont font partie la goethite et les polluants. Donc seuls les principaux composés polluants sont ici identifiés.

Les microanalyses élémentaires (MEB-EDS) confirment les analyses ICP. Les éléments identifiés par EDS sont S, Si, Al, Ca, K, P, Na, Fe, Pb, Zn et Cu. Les cartographies X de chaque éléments indiquent que les particules sont hétérogènes et mettent en évidence des associations entre Pb et S, Pb et Fe, Pb et Si et Pb et Ca.

Enfin, comme pour les échantillons de poussières émises, des investigations en microspectrométrie Raman ont été entreprises sur les retombées, malheureusement les résultats n'ont pas été très concluants car la forte teneur des échantillons en matière organique conduit à une forte émission de fluorescence qui rend difficile les analyses. Ces résultats sont présentés dans le tableau 5.1.7. Ils ne montrent rien de plus que l'identification des composés obtenus en DRX.

Tableau 5.1.7 : Composés identifiés par microspectrométrie Raman

échantillon	description des particules	composé	position des bandes de diffusion Raman (cm ⁻¹)
retombées atmosphériques	blanc-gris	SiO ₂	128/354/400/465
	blanc-gris	CaCO ₃	280/712/1086
	rouge	FeOOH	296/400/678
	jaune	ZnO	330/440/570

3. COMPARAISON DES POUSSIÈRES A L'EMISSION AVEC LES RETOMBEES ATMOSPHERIQUES

La comparaison des résultats de spéciation des métaux obtenus par MEB-EDS sur les poussières émises et sur les retombées est présentée dans le tableau 5.1.8. Les analyses montrent clairement une similitude de spéciation entre les poussières provenant de la jauge Owen et celles issues du grillage.

Tableau 5.1.8 : Spéciation des métaux dans les poussières (MEB-EDS)

	grillage	four	retombées atmosphériques
Eléments	Si, Ca, Fe, S, Pb, Zn, Cu	Si, S, Cl, Pb, Zn, Cu, Cd	Si, Ca, Al, K, P, Na, Fe, Pb, Zn, Cu
distribution des éléments	particules hétérogènes	particules homogènes	particules hétérogènes
Associations	Pb-S Zn-S Pb-Fe Pb-Si Pb-Ca	pas d'associations évidentes	Pb-S Pb-Fe Pb-Si Pb-Ca

Cette comparaison entre les poussières émises et les retombées dans les eaux de pluie nous donne une première approche de l'évolution des poussières à partir de l'émission jusqu'à leur dépôt sur le sol. Dans les deux types d'échantillons les métaux (Zn et Pb) ont été identifiés sous forme de sulfures et/ou de leurs composés d'oxydation (sulfates ou/et oxydes). Les associations entre les différents composés semblent identiques (tableau 5.8), mais des investigations supplémentaires en microspectrométrie Raman seraient à envisager sur les échantillons des poussières provenant des retombées atmosphériques afin de les confirmer.

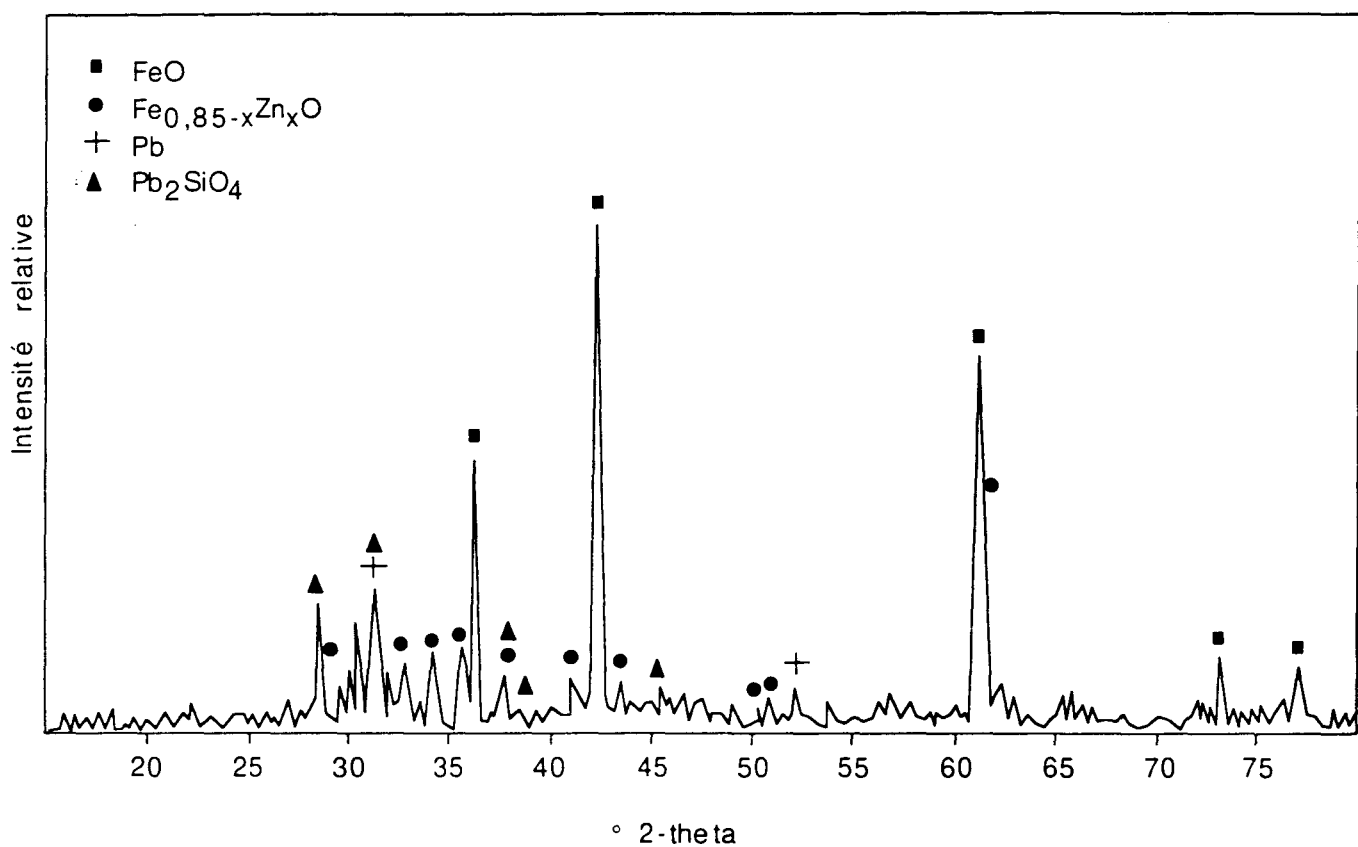


Figure 5.2.1 : Diffractogramme X de l'échantillon de scories broyées

PARTIE 2 : ETUDE DES SCORIES

Les scories sont des particules issues de l'atelier de fusion : la charge de minerai et de fondant fond sous l'effet de l'énergie, conduisant à la formation du plomb d'œuvre et de scories. Ces particules riches en métaux sont stockées sur un terril situé dans l'enceinte de l'usine et sont susceptibles de s'envoler. En effet, une observation des sols alentour indique la présence de ces scories dans les horizons de surface. Les scories étant une source potentielle de pollution, leur caractérisation a été entreprise. Les résultats seront comparés avec ceux obtenus lors de l'étude des sols pollués.

1. ECHANTILLONNAGE ET CARACTERISATION

Les scories ont été prélevées en sortie du four (figure 5.3). Nous rappelons que les "fondants" ajoutés à la charge de grillage (calcaire, sable siliceux et produits ferreux) ont pour but de favoriser la réaction et transforment la gangue qui accompagne le minerai en une scorie. Les particules prélevées ont des formes queleconques avec une taille moyenne comprise entre 0.5 et 2mm. elles sont de couleur noir.

L'analyse par ICP après attaque acide a été effectuée. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.2.1 :

Tableau 5.2.1 : Composition élémentaire des scories (ICP)

	Zn	Pb	FeO	SiO ₂	Mn	Mg	Cu	Al ₂ O ₃	CaO
Analyse par ICP des scories prélevées en sortie de four									
°o masse	12.7	0.5	36	1.5	0.6	1.2	0.2	4.3	21
Analyse moyenne d'une scorie donnée par l'industrie									
°o masse	10	2	32	23	-	-	-	2	21
Analyse type d'une scorie d'après la littérature ("que sais je" Le Plomb Pb)									
°o masse	8 à 17	1 à 3	28 à 35	20 à 25	-	-	-	-	15 à 20

Nos résultats d'analyses montrent un pourcentage en Fe, Ca, Pb et Zn conforme aux valeurs citées dans la littérature. Par contre le faible pourcentage en silicium obtenu est expliqué par la méthode de minéralisation des échantillons. En effet, l'attaque acide est insuffisante pour dissoudre complètement les composés contenant du silicium, tels que la silice ou les silicates.

L'analyse par diffraction des rayons-X (figure 5.2.1) nous a permis d'identifier les principaux composés cristallisés de notre échantillon. Cependant, le diffractogramme obtenu est de mauvaise qualité et ne nous permet d'identifier que les composés cristallisés majoritaires. L'intensité élevée du bruit de fond indique que l'échantillon est très mal cristallisé et possède probablement une part non négligeable de composés amorphes. Les résultats de l'identification des produits sont résumés dans le tableau 5.2.2.

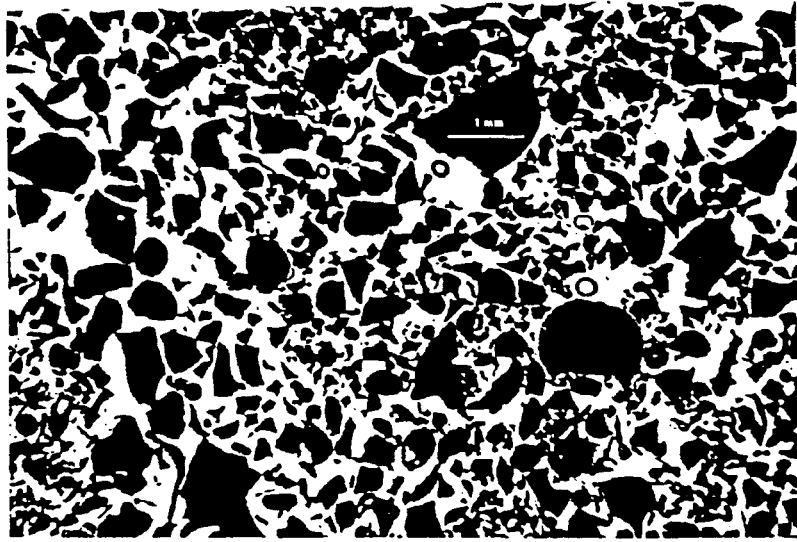


Figure 5.2.2 : Image optique des scories

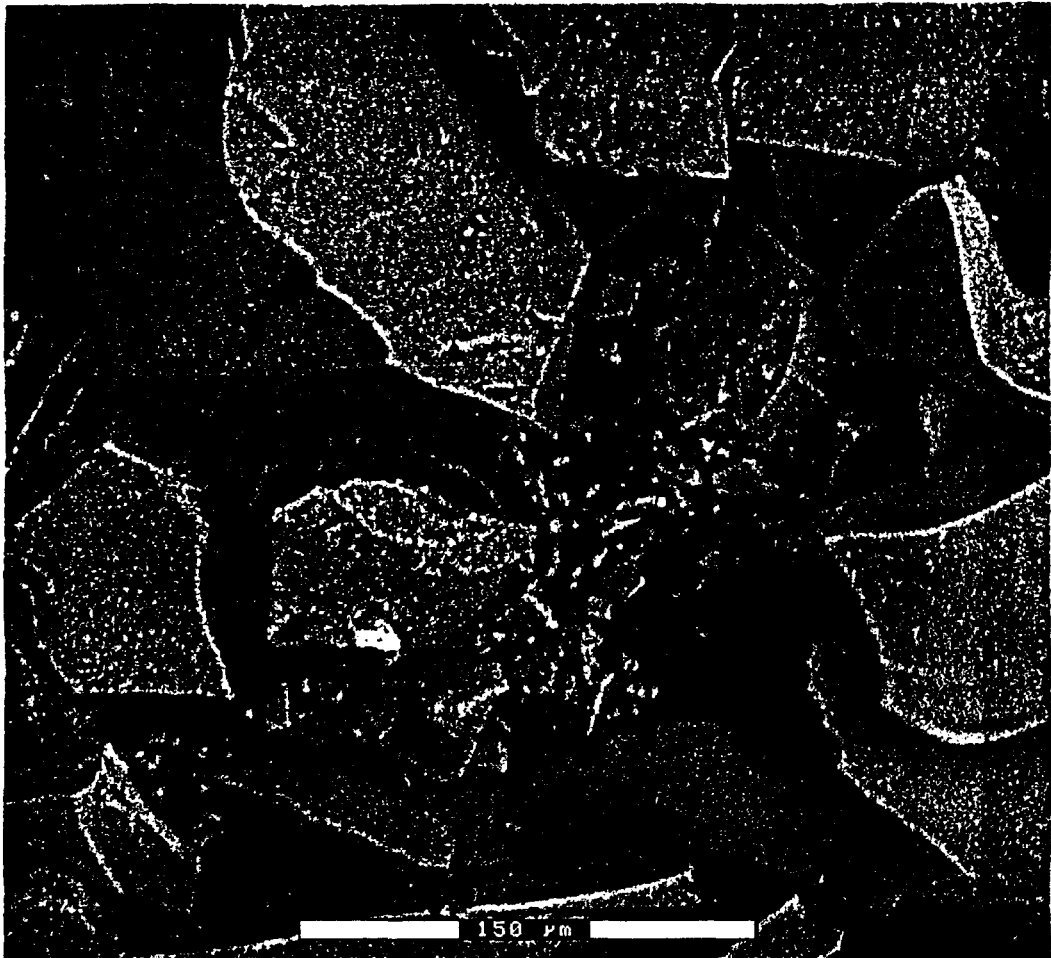


Figure 5.2.3 : Image en MEB (électrons rétrodiffusés) des scories. X 265

Tableau 5.2.2 : Phases cristallisées des scories (DRX)

Composés identifiés	références JCPDS
FeO*	46-1312
Fe _{0.85-x} Zn _x O*	34-1127
Pb*	4-0686
Pb ₂ SiO ₄	37-0203

* composés cristallisés majoritaires

Compte tenu de l'intensité des raies de diffraction, la wuestite est le composé ferrifère cristallisé majoritaire dans les scories. Étonnamment, les oxydes de fer hématite et magnétite n'ont pas été mis en évidence.

Le plomb est identifié dans les scories à l'état natif. Le silicate de plomb Pb₂SiO₄ a également été identifié, mais uniquement par ses trois raies les plus intenses qui se superposent avec les raies d'autres composés. Sa présence sous forme cristalline est possible mais non certaine.

Le composé du zinc identifié est l'oxyde mixte de fer et de zinc Fe_{0.85-x}Zn_xO, (avec 0.085 < x < 0.170).

Ce composé a été identifié par Claude (1978) lors de l'étude sur la répartition du zinc et du plomb dans les poussières secondaires de hauts fourneaux. Cette phase se situe dans le système Fe-Zn-O, à l'intérieur du domaine ZnO-Fe_{1-x}O-Fe₃O₄. Le composé est non stoechiométrique. Il cristallise dans le système cubique (groupe spatial Pn3m) avec a = 12.836(2) Å ; ce paramètre ne varie pas de façon sensible avec la teneur en zinc. Le fer est au degré d'oxydation mixte +2 et +3 et possède des lacunes cationiques et anioniques. La formule du composé peut alors s'écrire : [Fe²⁺_{1-3y-x}Fe³⁺_{0.3□_y}]Zn_xO_{1-x□_x} (0.085 < x < 0.170). En théorie, la synthèse de ce composé est difficile. Elle s'effectue par une réaction solide-solide du mélange Fe₂O₃ - ZnO - Fe_{métal} dans les proportions stoechiométriques à 900°C pendant 24 h sous une pression de 10⁻⁵ torr. De plus, la phase obtenue est décrite comme étant métastable. Un refroidissement lent (30°C/h) conduit à un mélange des phases spinelle Fe₃O₄ substitué par le zinc et wuestite (CFC) également substituée. Cependant, il n'existe pas d'ambiguïté sur le composé identifié en DRX. Le cliché de poudre s'indexe bien dans la maille cubique. Les intensités et les distances inter réticulaires mesurées correspondent sans aucun doute au composé n° 34-1127 du fichier JCPDS.

L'atmosphère réductrice de l'atelier de fusion explique l'état d'oxydation +2 du fer trouvé en majorité dans les composés identifiés. Une étude sur les scories et leur évolution (Hamade, thèse en cours), a montré que l'analyse DRX type d'une scorie en sortie de four d'une usine de production de plomb est la suivante : FeO, Pb, Fe_{0.85-x}Zn_xO, Fe₃O₄ et SiO₂. Ces résultats confirment les nôtres.

Nous remarquons qu'aucun composé contenant Ca et Si n'a été identifié. Nous pouvons supposer que ces éléments entrent dans la composition d'un matériau vitreux formant la matrice de la scorie. La composition moyenne d'une scorie (d'après les données de l'industriel : tableau 5.2.1), dans le diagramme de phase SiO₂ - CaO - FeO (en annexe) se situe à la limite des domaines de stabilité de la wuestite, de la lamite et de l'olivine (pôle forstérite). La cristallisation préférentielle de la wuestite dans le solide final permettrait de supposer que le

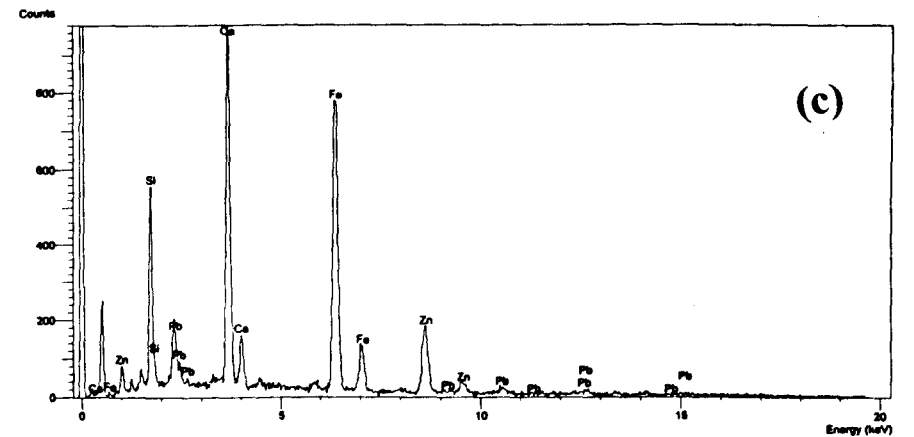
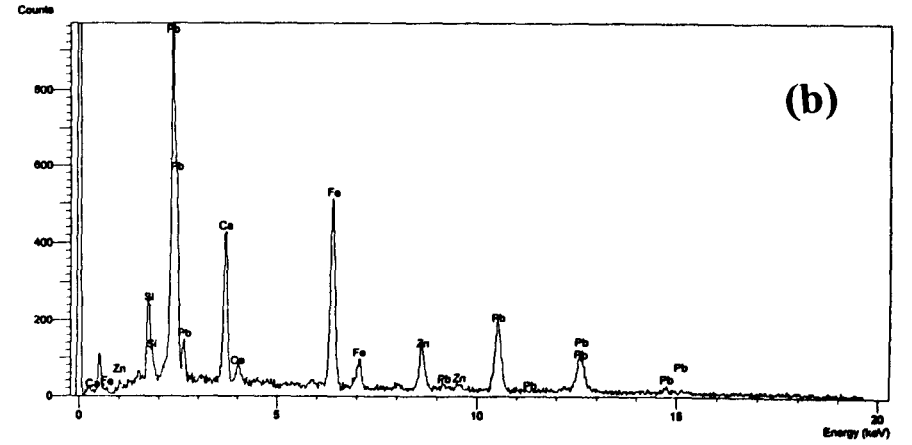
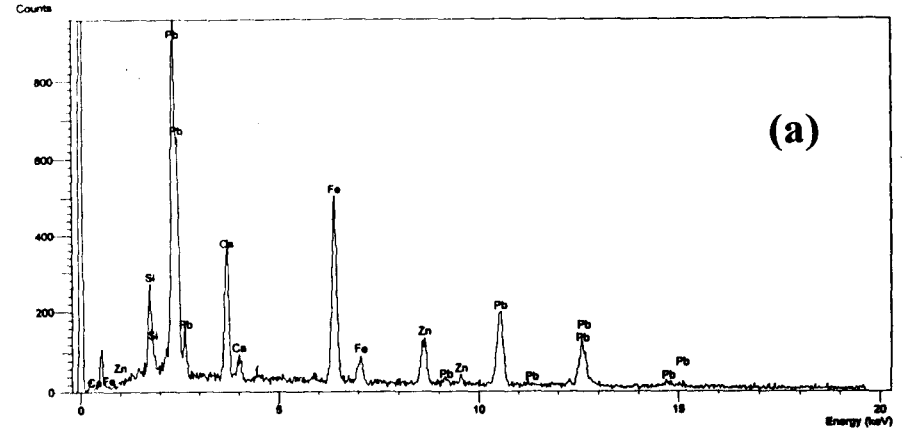
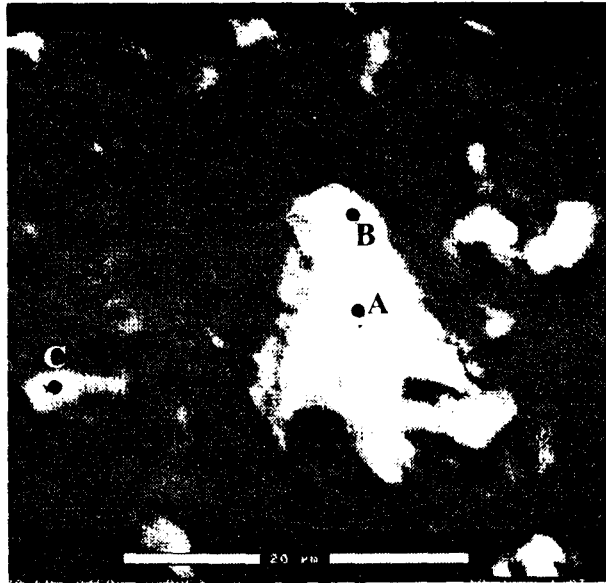


Figure 5.2.4 : Image en MEB (électrons rétrodiffusés) des scories
Spectre d'analyse EDS aux points A, B et C (30 kV)

verre serait formé, d'après le diagramme, d'un mélange CaO-FeO-SiO_2 / 2CaO-SiO_2 / 2FeO-SiO_2 .

L'analyse DRX des scories d'aciérie issues de fonte d'hématite (Spannagel, 1997) présentant des teneurs en Si, Ca et Fe similaires à celles analysées, montre la présence de 23% de wuestite, de 27% d'une ferrite de calcium de type brownmillérite (Ca_2FeO_5) et enfin de 46% d'un silicate de type larnite ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$).

Nous pouvons supposer à partir de ces résultats bibliographiques que la matrice "vitreuse" de la scorie est composée de silicates non cristallisés, ce qui expliquerait le mauvais rapport signal / bruit des spectres obtenus pour nos échantillons.

2. MORPHOLOGIE ET MICROANALYSE DES SCORIES

2.1. OBSERVATION EN MICROSCOPIE OPTIQUE

Des lames minces ont été réalisées à partir des échantillons de scories issues du four. Deux lames ont été préparées, la première avec les particules les plus grosses, possédant une taille moyenne de 1 mm, la seconde avec des particules inférieures à $500\mu\text{m}$. L'observation en lumière polarisée non analysée (LPNA) indique le même type de particules. L'image présentée sur la figure 5.2.2 montre la présence de grains de tailles et de formes diverses. Nous observons nettement sur cette image des particules rondes, nous remarquons également la présence d'éclats de couleur brune. Globalement, les grains sont compacts, nous n'observons pas de porosité. L'observation en lumière polarisée analysée (LPA), montre que ces grains sont amorphes, les sections sont toujours éteintes en LPA. Les éclats observés en LPNA sont également amorphes. Néanmoins, nous avons remarqué quelques grains brillants correspondant à des grains de quartz.

2.2. OBSERVATIONS ET ANALYSES AU MEB-EDS

Globalement, les particules ont un aspect plutôt géométrique avec des arêtes brutes comme nous l'avons observé au microscope optique (figure 5.2.3). Leur taille varie de $20\mu\text{m}$ à 2 mm. D'une façon générale, l'observation des particules à plus fort grossissement en électrons retrodiffusés nous permet de localiser les composés contenant des métaux de numéro atomique élevé tels que Zn, Fe et Pb soit sous forme de particules homogènes isolées soit sous forme de particules hétérogènes.

Cette technique nous a permis d'identifier deux types de particules contenant des métaux de numéro atomique élevé.

Le premier type de particules rencontré correspond à des dépôts blancs d'aspect floconneux présents en surface de la scorie. Leur taille varie de $20\mu\text{m}$ à $1\mu\text{m}$ (figure 5.2.4). La microanalyse de la particule au centre de l'image nous permet de mettre en évidence les éléments Pb/Fe/Ca/Si/Zn (spectre A), avec une forte proportion en Pb. L'analyse élémentaire de la scorie, particule support, montre la présence de Ca, Fe, Si et Zn (spectre B). Les pics d'émission du plomb ont quasiment disparu. D'après ces analyses nous pouvons supposer que le plomb précipite en surface de la scorie dont la matrice est un mélange de silicates de calcium et d'oxydes mixtes de fer et de zinc identifiés en DRX.

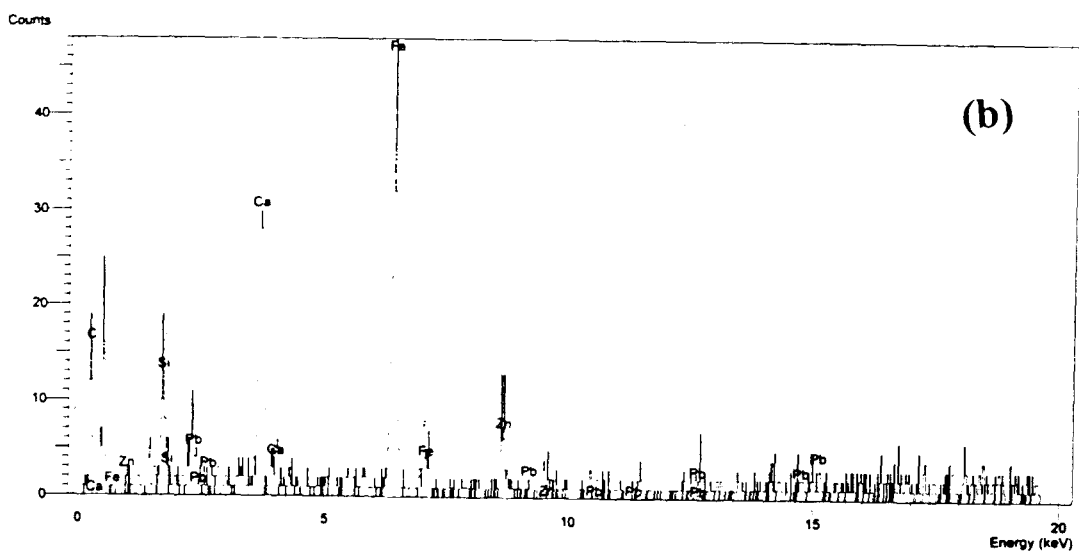
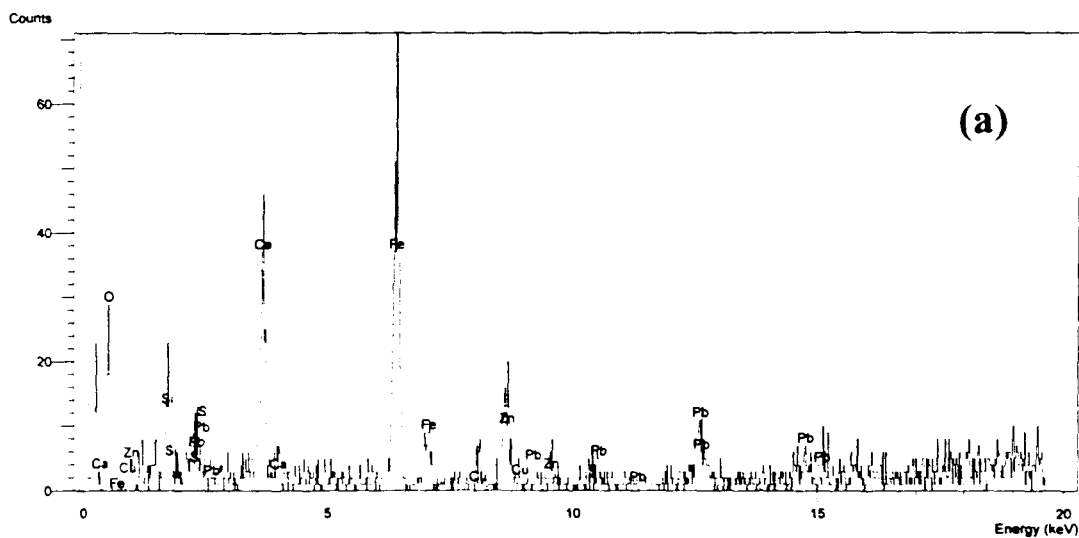
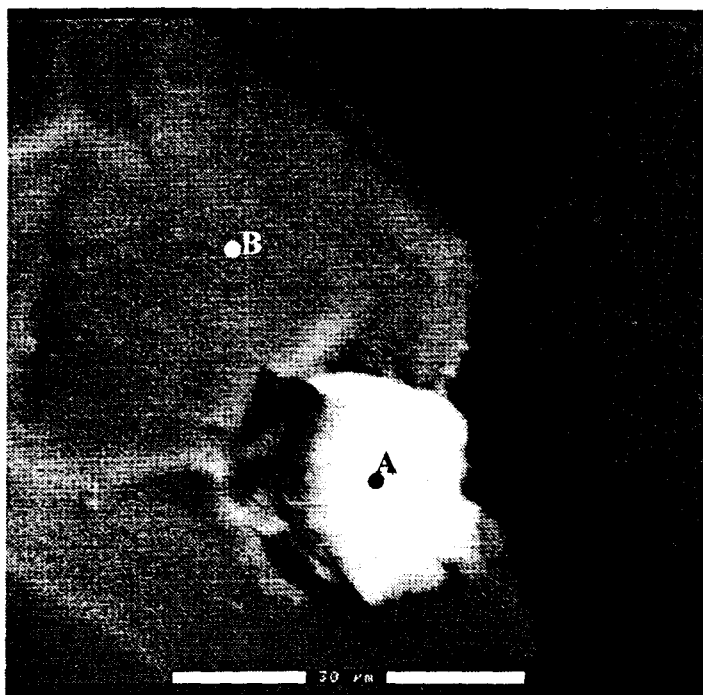


Figure 5.2.5 : Image en MEB (électrons rétrodiffusés) des scories
Spectre d'analyse EDS aux points A et B (30 kV)

La présence des éléments de la matrice Fe/Ca/Si sur les analyses des particules contenant du plomb s'explique soit par la présence de ces éléments dans les précipités de plomb, soit par l'analyse de la matrice. Cette dernière est possible si le diamètre du faisceau d'analyse est supérieur au diamètre de la particule analysée ou si le faisceau traverse la particule et excite les éléments du support.

En effet, pour des raisons de qualité d'image, nos analyses ont été réalisées avec une tension d'accélération de 30 kV. Nous pouvons à partir de la formule (I) calculer la distance de pénétrations des électrons pour chacun des éléments analysés (tableau 5.2.3).

$$(I) : R = (0.049/\rho) * E^{1.65}$$

(techniques de l'ingénieur – Microscopie électronique à Balayage)

avec : R = pénétration en μm

E = énergie des électrons primaires en keV

ρ = densité d'absorption des éléments en g/cm^3

Tableau 5.2.3 : Distance de pénétration des électrons pour chaque élément analysé

éléments	ρ en g/cm^3	R en μm
Ca	1.53	9
Si	2.33	6
Fe	7.87	2
Zn	7.13	2
Pb	11.36	1.2

Ainsi nous remarquons que la pénétration des électrons est de l'ordre de 10 μm pour les éléments légers et de 1 à 2 μm pour les éléments plus lourds. Si le plomb est précipité en surface de la particule, comme nous l'avons supposé, le faisceau d'électrons traversera ce précipité si son épaisseur est inférieure à 1.2 μm . Ceci peut expliquer la présence des pics d'émission des éléments de la matrice sur nos spectres.

L'analyse d'une particule plus petite (figure 5.2.4 spectre C) montre toujours le pic du plomb mais en proportion moindre, alors que les pics des éléments Si, Ca et Fe sont d'intensité beaucoup plus importante que précédemment. Ceci indique que le diamètre du faisceau est probablement supérieur à 2 μm . C'est un inconvénient de la technique du MEB environnemental.

Par ailleurs, nous remarquons une variation d'intensité des pics du fer entre la matrice et les particules de plomb (voir spectres A, B et C). En effet, le pic de Fe est d'intensité plus importante que celui du calcium sur les spectres d'analyse au point A riche en plomb alors qu'il est inférieur sur les spectres de la matrice. Cela indiquerait que le fer serait en proportion plus importante en ces points d'analyse, nous pouvons supposer que le fer coprécipite avec le plomb en surface des scories.

Le second type de particules rencontrées correspond à des particules isolées soit dans des pores de scories comme dans le cas présenté sur l'image de la figure 5.2.5, soit situées entre des grains de compositions différentes (figure 5.2.6).

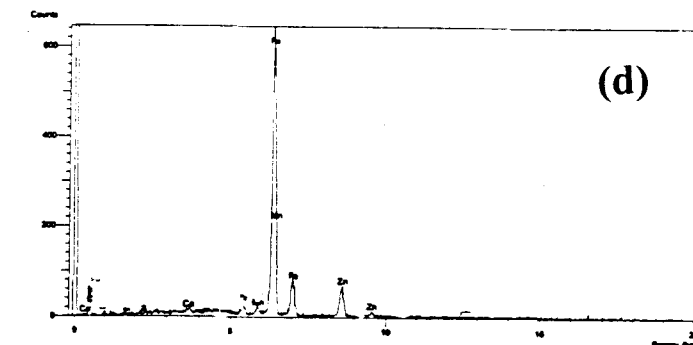
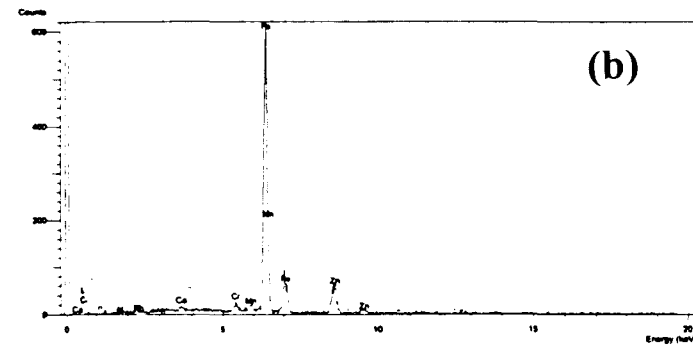
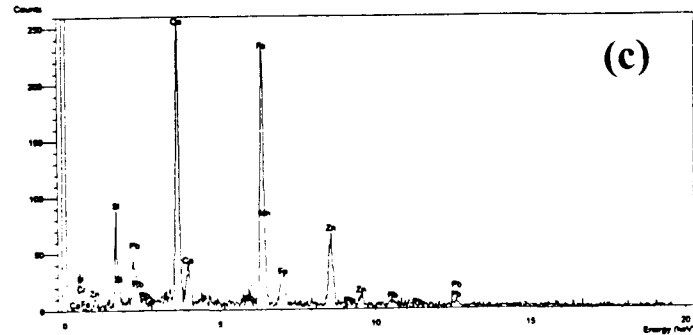
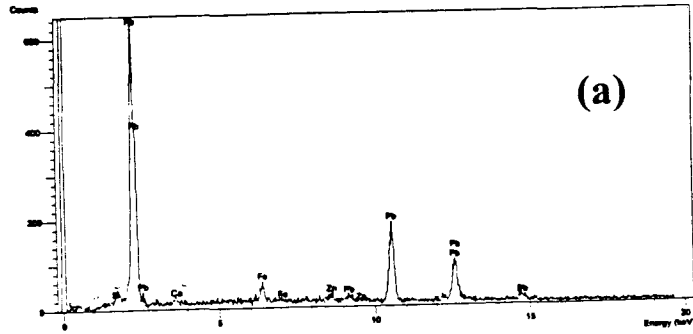
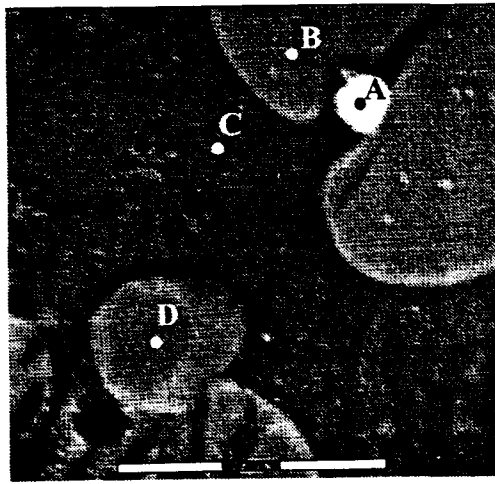


Figure 5.2.6 : Image en MEB (électrons rétrodiffusés) des scories
Spectre d'analyse EDS aux points A, B, C et D (30 kV)

L'image de la figure 5.2.5 montre une particule d'aspect "floconneux" de 20 μm de long sur 12 μm de large et 3 μm d'épaisseur. La microanalyse de cette particule (spectre A) montre la présence de Pb mais également celle des autres éléments Ca, Si, Fe et Zn. L'analyse de la matrice (spectre B) montre uniquement la présence de Si, Ca, Fe et Zn. Nous sommes donc ici certainement en présence d'une particule de plomb à l'état natif incluse dans un pore de scorie.

L'image de la figure 5.2.6 montre une particule sphérique de diamètre de 6.5 μm située entre deux autres particules demi sphériques. La microanalyse de la sphère montre la présence de Pb uniquement (spectre A). Les particules demi sphériques sont composées de fer et de zinc (spectre B), avec Fe largement majoritaire. Nous pouvons supposer que nous sommes en présence du composé mixte Fe/Zn du type $\text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O}$ identifié en DRX. Sur la même image, l'analyse de la particule D (voir spectre D), montre une composition similaire à celle donnée pour la particule B. L'analyse de la matrice est voisine de celles observées précédemment pour les autres particules (voir spectre C) : Ca, Fe, Si et Zn. Sur l'image on remarque la présence d'un trou de diamètre comparable à celui de la particule de plomb, ce qui laisserait supposer que la particule s'est détachée de son support.

Notons également l'observation de dendrites en surface des scories (image 5.2.6). L'analyse EDS de ces dendrites montre la présence des éléments Fe, Ca, Zn et Si, dans l'ordre croissant d'importance. Une étude de scories métallurgiques de compositions voisines (Mahé-Le Carlier, 1997) a montré la présence en surface des particules de dendrites de wuestite ou de spinelles. Nos conditions d'analyse ne nous ont pas permis de mettre en évidence de tels résultats.

En résumé, le zinc est présent à l'état d'oxyde mixte de fer et de zinc soit dans la matrice de la scorie en mélange de phases avec les silicates de calcium, soit sous forme de grosses particules isolées déposées en surface des scories. Quant au plomb, nous le retrouvons soit à l'état natif sous forme de petits grains sphériques, soit en mélange avec les oxydes de fer, précipité en surface de scorie.

Nous remarquons qu'aucun composé de type silicate de plomb n'a été clairement mis en évidence. La présence de ce composé décelé en DRX n'est pas confirmée.

2.3. MICROSPECTROMETRIE RAMAN

L'analyse par microspectrométrie Raman des particules conduit dans la plupart des cas à un phénomène de fluorescence très important ne permettant pas d'obtenir un spectre exploitable. Toutefois, quelques spectres ont pu être enregistrés. Ils sont de mauvaise qualité avec un rapport signal / bruit très important et des bandes très larges, rendant l'attribution des bandes approximative. La mauvaise qualité des spectres est expliquée par la présence d'aluminosilicates amorphes dans la matrice, car ces composés possèdent une section efficace faible en Raman.

Les spectres sont présentés sur les figures 5.2.7 à 5.2.8 Les composés identifiés sont essentiellement FeO, également identifié en DRX, Fe_3O_4 et Fe_2O_3 .

La figure 5.2.9 présente les spectres de wuestite et de magnétite. La distinction entre FeO et Fe_3O_4 n'est pas facile, mais, malgré la ressemblance des spectres, la distinction entre les deux

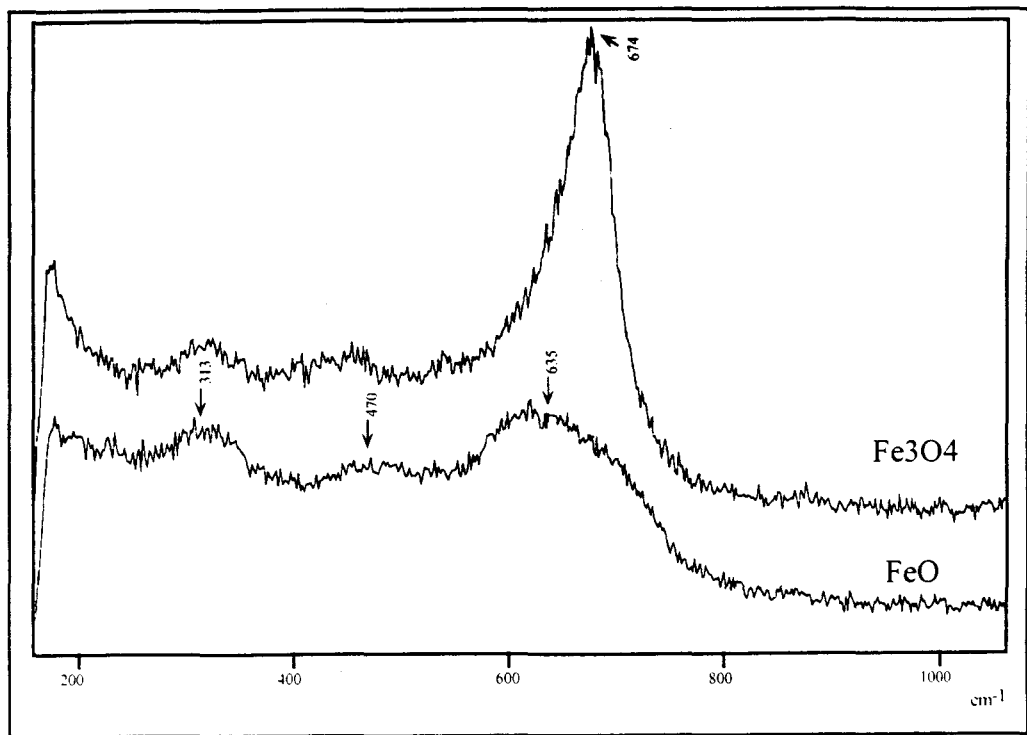


Figure 5.2.7 : Spectre de diffusion Raman des Scories : mise en évidence de Fe₃O₄ et FeO

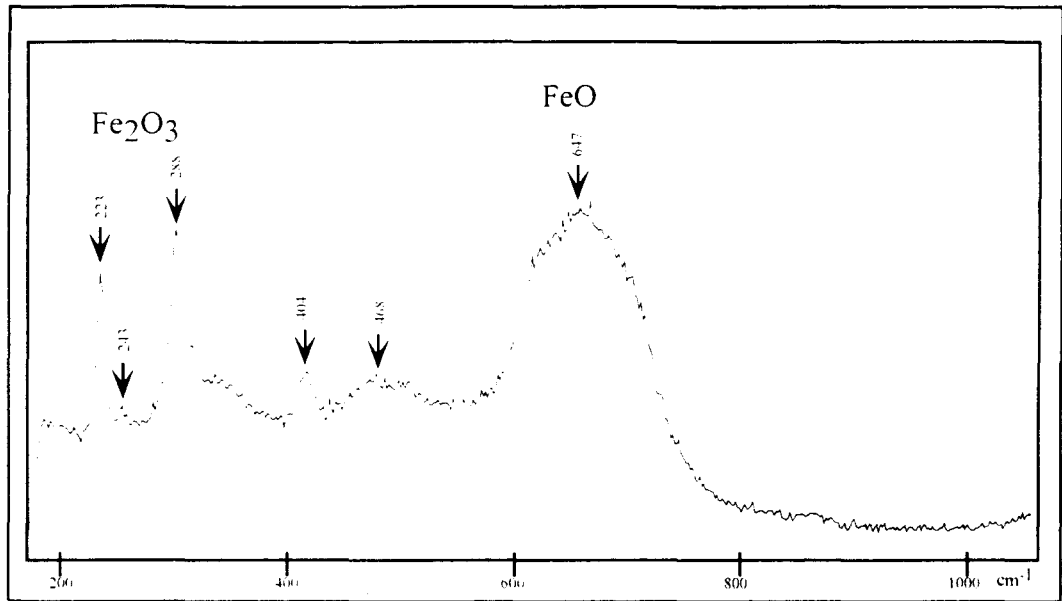


Figure 5.2.8 : Spectre de diffusion Raman des Scories : mise en évidence de Fe₂O₃ et FeO

composés est possible. Généralement, les bandes de vibration de la magnétite sont intenses et "pointues" alors que celles correspondant à la wuestite sont larges et peu intenses. De Faria et al. (1997) remarquent que la distinction peut se faire à partir de la bande la plus intense autour de 660 cm^{-1} mais aussi grâce aux bandes à 300 et 532 cm^{-1} présentes sur les spectres de Fe_3O_4 . La mauvaise qualité de nos spectres ne nous permet pas d'utiliser ce dernier critère pour distinguer les deux composés. Nous nous baserons donc sur la position de la bande la plus intense, qui, pour la magnétite varie de 663 à 680 cm^{-1} , alors que dans le cas de FeO , la position est décrite autour de 650 cm^{-1} .

Sur la figure 5.2.6, la bande de FeO est positionnée à 630 cm^{-1} au lieu de 650 cm^{-1} . Ce glissement peut être expliqué par la mauvaise cristallinité du composé. Par ailleurs, la stabilisation sous le faisceau de Fe_3O_4 et FeO indiquerait la présence d'une impureté dans le réseau cristallin évitant ainsi la transformation des composés en hématite. Cette impureté pourrait être du zinc, puisque les analyses EDS et DRX montrent la présence d'un oxyde mixte de fer et zinc. Cependant, ce type de composé est difficile à identifier en Raman à cause de la faible section efficace du zinc. De plus, il n'existe pas de références sur le sujet dans la littérature.

Sur le spectre (a) de la figure 5.2.8, FeO est identifié avec l'hématite. La bande la plus intense de FeO est large et située ici à 650 cm^{-1} . Les bandes de vibration de l'hématite sont identifiées à 223 , 240 , 290 , 400 , et 470 cm^{-1} . Ces valeurs sont en accord avec la littérature (De Faria et al., 1997), et montrent la transformation de FeO sous le faisceau.

Par contre, sur la figure 5.2.8 (b), le spectre est différent. Le produit identifié est probablement de l'hématite mais les positions des bandes de vibration sont différentes. Les bandes de Fe_2O_3 glissent de 223 à 215 cm^{-1} , de 290 à 270 , de 400 à 381 et de 600 à 590 cm^{-1} . Compte tenu de la faible intensité du spectre, les bandes à 470 et 490 cm^{-1} ne sont pas visibles. Ce glissement de bandes peut s'expliquer par la présence d'une impureté dans le réseau dont le numéro atomique est supérieur à celui du fer. Nous pouvons supposer ici, comme dans le cas des modèles étudiés dans le chapitre 4, la possibilité de dopage par le plomb, les spectres obtenus sont similaires.

La figure 5.2.9 présente le spectre de la wuestite, le dédoublement de la bande à 650 cm^{-1} à 675 et 620 cm^{-1} témoigne de la présence d'un composé mieux cristallisé que ceux identifiés sur la figure 5.2.7.

Enfin, la figure 5.2.10 montre la présence de FeO (bande déplacée à 620 cm^{-1}) et les bandes caractéristiques de vibration de PbO (147 et 288 cm^{-1}).

La microspectrométrie Raman nous a permis de confirmer la présence de la wuestite également identifiée en DRX, mais également d'identifier des composés minoritaires ou non cristallisés tels que la magnétite et l'oxyde de plomb. Cette approche nous a permis d'attribuer l'association Fe /Zn détectée en EDS comme étant de la wuestite substituée au zinc confirmant l'identification de $\text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O}$ en DRX. Enfin, nous avons pu montrer l'association entre le plomb et l'hématite, le plomb et la wuestite qui correspondraient aux associations Fe/Pb identifiées en EDS sous la forme de précipités en surface des particules.

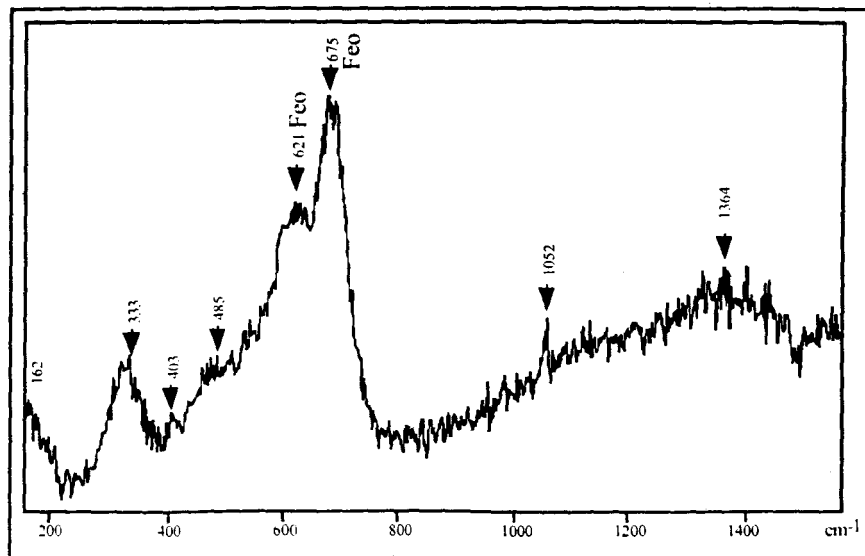


Figure 5.2.9 : Spectre de diffusion Raman des Scories : mise en évidence de la wuestite mieux cristallisée

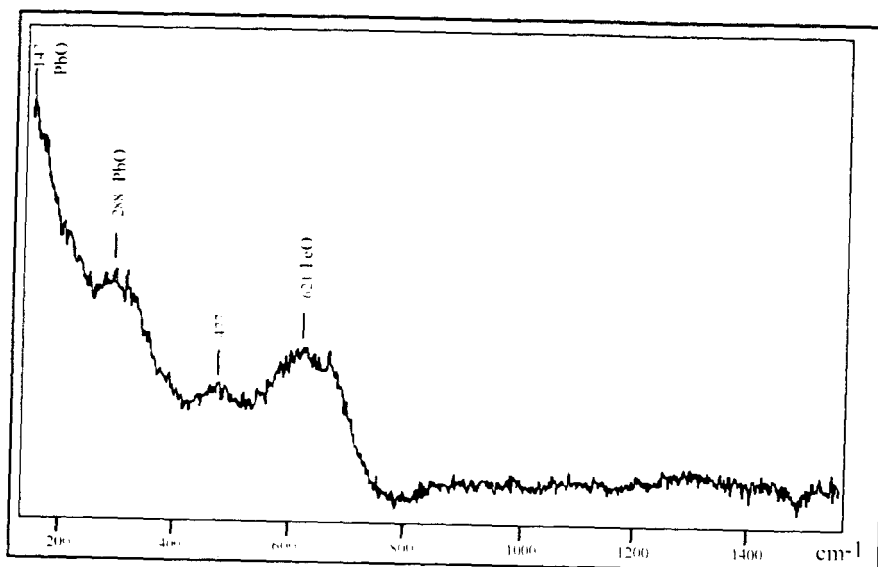


Figure 5.2.10 : Spectre de diffusion Raman des Scories : mise en évidence du mélange PbO et FeO

CONCLUSION

La caractérisation des particules anthropiques émises par les procédés de métallurgie du plomb a permis d'étudier le cycle de la pollution atmosphérique de l'émission jusqu'aux retombées sur le sol. Une étude aussi complète que possible a été conduite avec les techniques appropriées dans les étapes suivantes :

- 1/ poussières prélevées à la base de la cheminée d'émission avant les filtres, représentatives de la pollution ancienne (avant la pose des filtres en 1970)
- 2/ poussières prélevées après les filtres, représentatives des pollutions actuelles
- 3/ poussières prélevées après leur parcours dans l'atmosphère
- 4/ scories prélevées en sortie de l'atelier de fusion rendant compte de la pollution provenant des envols du crassier.

En ce qui concerne les poussières :

Les filtres de dépoussiérage permettent de faire une ségrégation en taille, mais les répartitions en composition sont très analogues entre les échantillons prélevés avant et après ces filtres. Environ 60% de la pollution métallique émise est due au sulfure de plomb (PbS), 20% au sulfate et oxysulfate de plomb (PbSO₄ et Pb₂OSO₄) et 15% au sulfure de zinc (ZnS). Les oxydes PbO et ZnO sont minoritaires. Les associations des métaux avec les éléments autres que le soufre, mis en évidence dans les poussières, sont Pb-Si, Pb-Ca, Pb-Fe et Zn-Fe. Bien que minoritaires, nous remarquons que ces associations sont identiques à celles que nous pouvons retrouver dans un sol pollué du secteur étudié. Les travaux sur la spéciation du plomb et du zinc dans les sols pollués (Harrisson et al., 1981 ; Dreicer, 1994 ; Yarlaggadda et al., 1995 ; Lafite, 1995 ; Alloway, 1995 et Gommy, 1997) montrent que ces métaux sont principalement fixés par les oxydes de fer et/ou manganèse et les carbonates présents dans le sol.

Après leur passage dans l'atmosphère les poussières subissent, en contact avec l'eau de pluie et l'air, des transformations chimiques et se déposent au sol avec les poussières d'origine naturelle, organique et minérales (calcite, silice et oxydes de fer).

Les composés soufrés du plomb sont des composés théoriquement très peu solubles dans l'eau comme le montrent les valeurs de produits de solubilité (Ks) présentées dans le tableau 5.2.4.

Tableau 5.2.4 : Valeurs de Ks des principaux composés du plomb et du zinc

composés	produits de solubilité
PbS	$4.2 \cdot 10^{-28}$ (18°C)
PbSO ₄	$1.5 \cdot 10^{-8}$ (25°C)
PbCO ₃	$3.3 \cdot 10^{-14}$ (18°C)
Pb(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$ (25°C)
ZnS	$2.75 \cdot 10^{-18}$ (18°C)

La solubilité des composés du plomb en fonction des conditions de pH et Eh est donnée sur la figure 5.2.11.

Figure 5.3.1 : Evolution des composés du plomb (d'après Pascal, 1963)

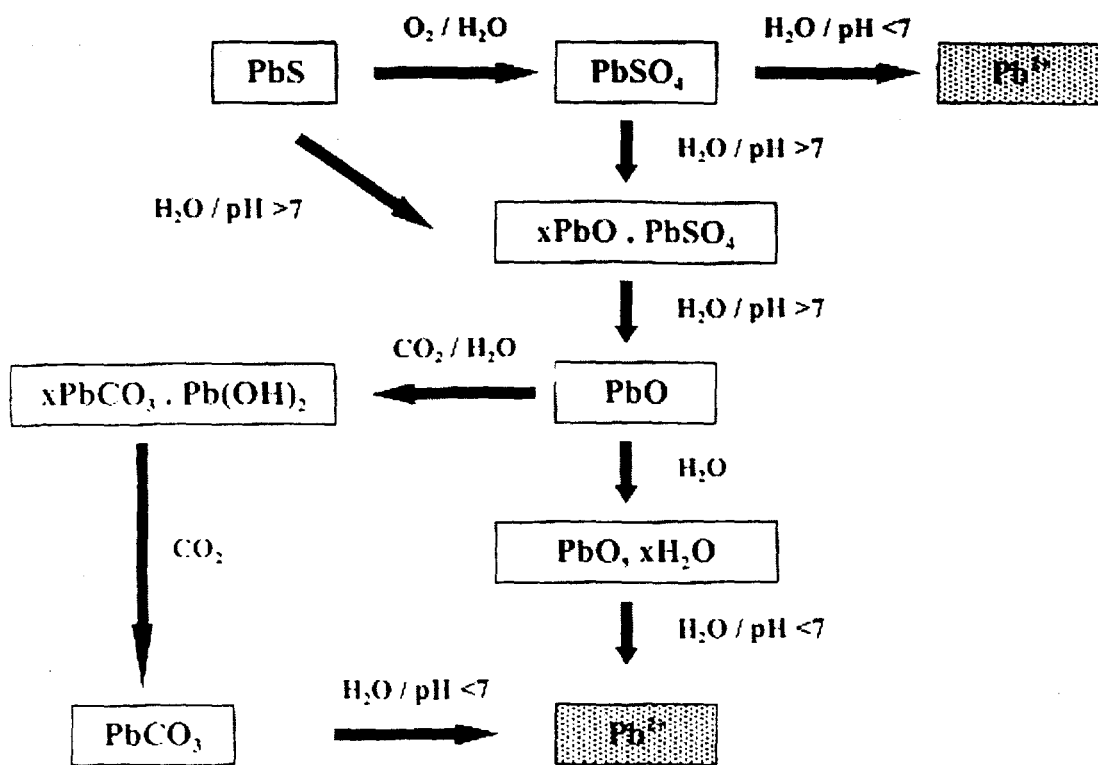
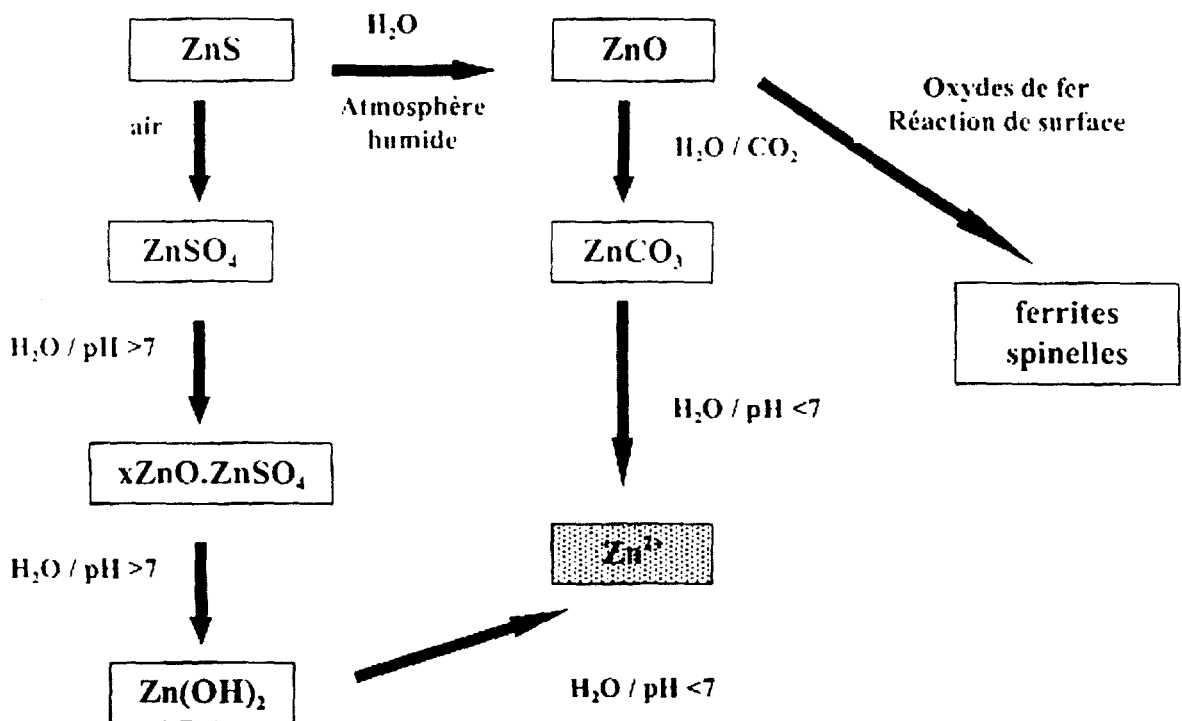


Figure 5.3.2 : Evolution des composés du zinc (d'après Pascal, 1963)



L'évolution chimique de ces composés dans différentes conditions physico-chimiques est schématisée sur les figures 5.2.12 et 5.2.13. On a représenté ici les conditions physico-chimiques de l'environnement dans lesquelles les poussières vont évoluer (atmosphère et pluie).

D'après ce schéma, il est vraisemblable que les sulfures de plomb et de zinc évoluent en sulfates et/ou oxysulfates, puis se transforment en carbonates et hydroxycarbonates. Il reste à démontrer que ces modèles de laboratoire sont représentatifs de ce qui se passe dans le milieu naturel.

En ce qui concerne les scories :

Elles sont constituées d'une matrice vitreuse de silicate de calcium contenant ou non du fer, englobant des particules d'oxydes de fer. Le zinc est toujours associé au fer : il forme des solutions solides avec les oxydes de fer et particulièrement avec la wuestite. Le plomb est à l'état natif physiquement associé à la matrice et forme des précipités de Pb ou Pb/Fe en surface des scories. Les associations Pb/Fe peuvent également être identifiées par microspectrométrie Raman comme de l'hématite dopée au plomb.

En ce qui concerne l'évolution chimique des scories et des métaux dans les scories, Hensch (1978) décrit les verres de silice comme des composés plus ou moins solubles selon les conditions de pH. En effet, dans des conditions extrêmes de pH (en proximité de racines par exemple le pH peut être proche de 1), le verre se dissout en surface pour former un gel qui devient réactif avec le système environnant. Une étude de l'altération naturelle et expérimentale de scories de métallurgie ancienne montre que cette altération quoique lente est possible (Mahé-Le Carlier, 1997). L'auteur observe une altération de surface des scories polymétalliques qui devient significative dans des conditions acide ou faiblement acide, la présence de matière organique favoriserait également cette altération. Il existerait un appauvrissement en surface des éléments Si et Ca tandis que la couche d'altération s'enrichirait en Fe et Pb. Les vitesses d'altération estimées dans le cas des scories polymétalliques vont de 20 à 60 μm pour 1000 ans.

Quant aux oxydes de fer contenant des métaux, nous pouvons imaginer que des conditions réductrices et l'activité microbiologique peuvent aisément modifier l'état d'oxydation du fer (III) en fer (II) et ainsi libérer les cations Zn^{2+} contenus dans la structure. Le plomb à l'état natif s'oxyde rapidement à l'air, et va donc rejoindre le cycle chimique du plomb décrit précédemment. L'étude des scories présentes dans le sol est présentée plus loin et nous permettra de conclure quant à leur évolution.

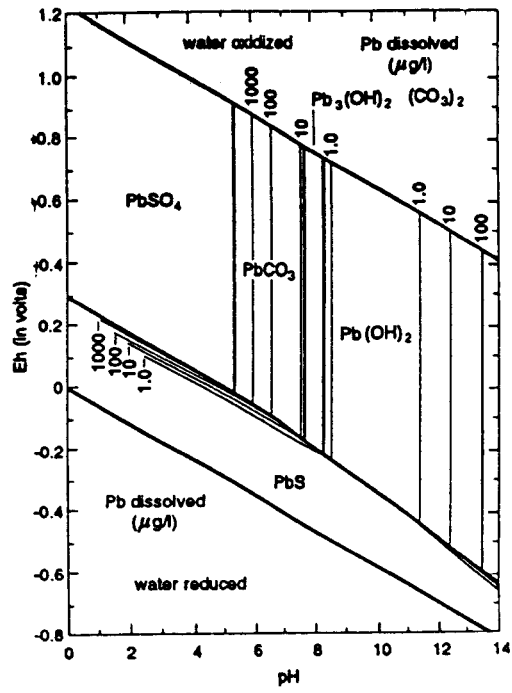


Figure 5.3.3 : Diagramme pH/Eh des composés du plomb

CHAPITRE 6

ETUDE DE LA SPECIATION DU PLOMB ET DU ZINC DANS UN SOL POLLUE

CHAPITRE 6 : ETUDE DE LA SPECIATION DU PLOMB ET DU ZINC DANS UN SOL POLLUE

INTRODUCTION..... 81

PARTIE 1 : ANALYSE QUANTITATIVE DES METAUX DANS LES COMPARTIMENTS ACCUMULATEURS ET COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE SPECIATION CHIMIQUE

1 ANALYSE QUANTITATIVE DANS LES FRATIONS GRANULOMETRIQUES..... 82
2. ANALYSE QUANTITATIVE DANS LES FRACTIONS GROSSIERES TRIEES PAR COULEUR :..... 84
3 ANALYSE QUANTITATIVE DANS LES FRACTIONS LOURDE ET MAGNETIQUE :86
4 COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE SPECIATION CHIMIQUE 87
5. CONCLUSION 88

PARTIE 2 : ETUDE DE LA FRACTION < 2µm

1. FRACTIONNEMENT PHYSIQUE ET CHIMIQUE DE LA FRACTION < 2µM..... 89
1.1. Séparation granulométrique et dispersion des argiles 90
1.2. Fractionnement chimique : élimination des carbonates et des oxydes de fer..... 90
1.3. Concentration des oxydes de fer : 91
1.4 Discussion et conclusion 92
2. IDENTIFICATION DES MINERAUX DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS PAR DIFFRACTION DES RAYONS X ET ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE..... 93
2.1. Etude de la fraction < 2µm brute..... 93
2.2. Etude de la fraction < 0.1µm 94
2.3. Etude de la fraction traitée par NaCl 95
2.4. Etude du résidu de l'extraction par NH₂OH..... 95
2.5. Etude du résidu de l'extraction par NaOH 96
2.6. Conclusion..... 96
3. OBSERVATION ET ANALYSE DES MINERAUX DES FRACTIONS < 2µM PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE 97
3.1. Observations en microscopie a balayage et microanalyses : 97
3.1.1 Etude de la fraction <2µm : 97
3.1.2 Etude de la fraction traitée par NaCl : 98
3.2. Analyse par microsonde électronique de la fraction < 2µm brute 99
3.3. Observations en microscopie électronique a transmission et microanalyses 100
3.3.1 Etude de la fraction < 2µm 100
3.3.2 Etude de la fraction < 0.1µm 101
4. SPECIATION DES METAUX DANS LA FRACTION < 2 µm 101

PARTIE 3 : ETUDE DES FRACTIONS DE DIFFERENTES COULEURS

1. OBSERVATION PAR MICROSCOPIE OPTIQUE DES LAMES MINCES 103
2. ETUDE DES FRACTIONS COLOREES EN DIFFRACTION DES RAYONS-X..... 104
3. OBSERVATIONS ET ANALYSES EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE..... 104
4 TRAITEMENT STATISTIQUE DES DONNEES MICROSONDE..... 107
5. ANALYSE EN MICROSPECTROMETRIE RAMAN 108

6. SPECIATION DES METAUX DANS LES FRACTIONS COLOREES.....	110
<i>PARTIE 4 : ETUDE DES FRACTIONS MAGNETIQUES ET LOURDES RICHES EN FER</i>	
1. ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS-X.....	111
2. ETUDE EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ET MICROANALYSE-X.....	112
2.1 Etude de la fraction magnétique.....	112
2.2 Etude de la fraction lourde.....	114
3. ETUDE EN MICROSPECTROMETRIE RAMAN.....	114
3.1 Etude de la fraction magnétique.....	114
3.2 Etude de la fraction lourde.....	116
4. SPECIATION DES METAUX DANS LES FRACTIONS LOURDES ET MAGNETIQUES RICHES EN FER.....	117
<i>CONCLUSION.....</i>	<i>118</i>

INTRODUCTION

Le but de l'étude consiste à déterminer la spéciation des métaux zinc et plomb dans un sol pollué et plus particulièrement de mettre en évidence les associations métaux-minéraux du sol afin de connaître sous quelles formes chimiques le plomb et le zinc sont fixés par les minéraux du sol, avec le souci d'évaluer les risques de transfert et/ou de biodisponibilité pour l'environnement par une modification des conditions physicochimiques : pH, hydrométrie, conditions rédox en particulier. Nous nous focaliserons sur l'étude de la phase minérale du sol, la fraction organique faisant l'objet d'une étude complète réalisée par l'INRA de Versailles (Ducaroir et Lamy, 1997).

Les travaux présentés ici sont relatifs à un seul sol. Nous avons dans un premier temps mis au point la méthodologie avant de l'appliquer à d'autres sols.

Les techniques de spéciation dites chimiques ont été utilisées dans le cadre de la thèse de Caroline Gommy (Gommy, 1997), qui a travaillé dans le programme PRC sur le même sol, en parallèle de ce travail. Dans cette étude, nous utiliserons, des techniques physiques telles que la diffraction des rayons X, la Microscopie Electronique et la microspectrométrie Raman. Les deux approches de spéciation seront comparées.

L'identification, par les méthodes spectroscopiques, des espèces chimiques avec lesquels les polluants sont fixés dans les sols nécessite la concentration des métaux dans les fractions accumulatrices. Notre démarche sera de fractionner le sol en fractions granulométriques, densimétriques, magnétiques et de couleurs. La composition élémentaire de chaque fraction sera déterminée, ce qui permettra de calculer un facteur d'enrichissement en métaux et ainsi de choisir les fractions à analyser. Le schéma de caractérisation des fractions les plus riches consiste en l'identification morphologique par observation en microscopie optique des particules les constituant, puis en une analyse des phases cristallisées majoritaires. Les observations au MEB-EDS puis les analyses par microsonde électronique conduiront à la localisation des métaux sur/dans les particules. Enfin, la microspectrométrie Raman qui donne en principe une identification des composés cristallisés et amorphes permet une étude grain par grain sur une taille d'échantillon de l'ordre du micron et donnera une information moléculaire de la spéciation.

**Tableau 6.1.1 : Composition élémentaire des fractions granulométriques en ppm
et en % d'élément rapporté au sol total**

fractions	% dans le sol	Zn	Pb	Cd	Cu	Mn	Fe	Ca	Mg	Al
totale (T) (35° C)**		965	1060	17	42	350	51300	24400	5060	41000
2000-1000 µm	0,8	739	892	44	44	1052	112919	126997	4165	77100
°o		0,6	0,7	2	0,8	2,5	2	4	0,7	1,5
1000-500 µm	0,9	1160	1092	40	60	798	83554	120845	4456	70100
°o		1	1	2	1	2	1,5	4,5	0,8	1,5
500-200 µm	2,3	815	1043	28	51	430	26750	43448	3285	11217
°o		2	2	4	3	3	1	4	1,5	0,6
200-50 µm	6	1034	1245	31	61	441	21100	40767	4463	13550
°o		6	7	11	9	7	2,5	10	5	2
50-20 µm	28,9	529	394	6	16	121	17580	16353	2989	29980
°o		16	11	10	11	10	10	19	17	21
20-2 µm	26,6	1209	1136	35	61	340	60250	18348	7026	55248
°o		33	28	55	39	26	31	20	37	36
< 2 µm	34,8*	2053	1841	40	44	566	107960	17575	7940	85700
°o		73	60	81	36	56	73	25	55	73
cumul des fractions	100	1286	1172	28	42	374	62210	21270	5910	55500
écart en %		33%	10%	65%	0%	7%	21%	13%	17%	35%
% sables (2000 à 50 µm)	9,7*	9,6	10,7	19	13,6	14,5	7	22,5	8	5,6
% limons (50 à 20 µm)	55,5*	49	39	65	49,9	36	41	44	54	57
% argiles (< 2µm)	34,8*	73	60	81	36,8	56	73	25	55	73
total °o	100	131,6	109,7	165	99,3	106,5	121	91,5	117	135,6

* Données INRA (rapport PRC) ** Données Gommy (1997)

PARTIE 1 : ANALYSE QUANTITATIVE DES METAUX DANS LES COMPARTIMENTS ACCUMULATEURS ET COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE SPECIATION CHIMIQUE

1 ANALYSE QUANTITATIVE DANS LES FRATIONS GRANULOMETRIQUES

Les résultats de dosage par ICP des métaux dans chacune des fractions granulométriques sont résumés dans le tableau 6.1.1. La première ligne indique la teneur du sol global, séché à 35°C, en chacun des éléments (en mg par kg de sol sec ou ppm). On trouve ensuite pour chaque classe granulométrique, les concentrations en mg d'éléments par kg de fraction, puis le pourcentage que représente cette concentration dans le sol. Le pourcentage est calculé selon la formule suivante : $\% = C \times P_{\text{classe}} / T$

C = concentration (en ppm) en élément dans une classe considérée

P_{classe} = % que représente cette classe granulométrique dans le sol

T = teneur totale en élément dans le sol (soit calculé à partir du cumul des fractions, soit mesuré)

La ligne "cumul des fractions" correspond en ppm à la somme des teneurs élémentaires dans chacune des fractions rapportées au sol total. En principe cette valeur doit être proche de la valeur mesurée dans le sol global. Le pourcentage d'erreur correspondant à l'écart entre les deux valeurs est indiqué dans la ligne suivante. On remarque que ce pourcentage va de 0% pour Cu à 65% pour Cd. Les écarts entre ces deux valeurs sont supérieurs à 10%. Ce mauvais accord s'explique par le cumul des erreurs effectuées lors de l'expérimentation (imprécisions de pesée, de dosage...) effectuée sur chaque fraction.

Enfin, les dernières lignes concernent les pourcentages du sol en sable (fractions de 2000 à 50 μm), en limons (fractions de 50 à 2 μm) et en argiles (fraction < 2 μm), et les teneurs élémentaires rapportées à chacune de ces fractions.

Les résultats de l'analyse quantitative des fractions isolées montrent que les éléments Al, Fe, Mn, Pb et Zn sont présents à plus de 50% dans la fraction < 2 μm . La fraction argileuse contenant la majeure partie des aluminosilicates, il n'est pas étonnant de trouver l'aluminium concentré dans cette fraction. La présence du fer dans la fraction < 2 μm nous donne une indication quant à la taille des composés du fer présents dans le sol. De plus, la présence quasi systématique des oxyhydroxydes de fer dans les fractions argileuses est un phénomène décrit dans la littérature (Duchaufour, 1995). La concentration des métaux Pb, Zn et Mn dans cette fraction témoigne sinon d'une affinité au moins d'une similitude de comportement de ces derniers pour les éléments Fe et Al.

Les éléments Mg, Cd et Cu sont distribués entre les fractions limoneuse et argileuse. Enfin, le calcium est concentré dans les limons.

A partir des résultats du tableau 6.1.1, on calcule un facteur d'enrichissement en métaux dans chacune des fractions. Les résultats sont résumés dans le tableau 6.1.2 :

Tableau 6.1.2 : Facteurs d'enrichissement en métaux dans les fractions granulométriques

Fractions	Zn	Pb	Cd	Cu	Fe	Ca	Mn	Mg	Al
2000-1000 μm	< 1	< 1	x 2.5	x 1	x 2.2	x 5	x 3	< 1	x 1.8
1000-500 μm	x 1.2	x 1	x 2.3	x 1.4	x 1.6	x 5	x 2.3	< 1	x 1.7
500-200 μm	< 1	x 1	x 1.6	x 1.2	< 1	x 1.8	x 1.2	< 1	< 1
200-50 μm	x 1.1	x 1.2	x 1.8	x 1.5	< 1	x 1.7	x 1.2	< 1	< 1
50-20	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
20-2 μm	x 1.2	x 1.1	x 2	x 1.5	x 1.2	< 1	< 1	x 1.4	x 1.4
<2 μm	x 2.1	x 1.7	x 2.3	x 1	x 2.1	< 1	x 1.6	x 1.6	x 2.1

Le calcul du facteur de concentration FC de chacune des fractions en éléments est effectué selon la formule suivante : $FC = C/T$

avec C = concentration (en ppm) en élément dans une classe considérée

T = teneur totale en élément dans le sol

Ce facteur montre des résultats complémentaires aux précédents. En effet, bien que les éléments fer et manganèse soient concentrés dans la fraction < 2 μm , les classes granulométriques grossières (2000 à 500 ppm) sont également enrichies. Ce comportement est moins net pour les éléments Pb et Zn. Pour le zinc, les fractions 1000-500 μm , 200-50 μm 20-2 et < 2 μm sont enrichies avec un facteur de concentration plus important (2.1) pour la fraction la plus fine. Pour le plomb, seules les fractions 200-50 μm , 20-2 μm et < 2 μm ont des facteurs d'enrichissement supérieurs à 1, avec toujours une concentration plus importante dans la fraction fine.

Concernant les éléments Mg, Cu et Cd, leur comportement diverge. En effet, le magnésium est toujours concentré dans les fractions les plus fines c'est à dire, < 2 μm et 20-2 μm , qui correspondent, selon la classification pédologique (Baize, 1988), aux argiles et aux limons fins. Par contre, les facteurs d'enrichissement en cuivre sont supérieurs à 1 pour les classes granulométriques 20-2, 200-50, 500-200 et 1000-500 μm et le cadmium est concentré dans toutes les fractions sauf la classe 50-20 μm .

Enfin, seules les fractions les plus grossières > 50 μm sont enrichies en calcium.

L'importance de la fraction < 2 μm (34.5%) dans le sol par rapport aux autres classes granulométriques et notamment aux classes les plus grossières (< 10% pour les sables) explique la divergence observée entre les résultats de la distribution des éléments dans les classes granulométriques et les enrichissements en métaux dans chacune des fractions.

Signalons que tous les éléments ont des facteurs de concentration < 1 pour la fraction des limons grossiers.

Ces résultats nous ont permis d'identifier les compartiments granulométriques enrichis en métaux, mais ne nous permettent pas de mettre en évidence les phases porteuses.

La littérature (Ducaroir et Lamy, 1995 ; Alloway, 1995 ; Dreicer, 1994) décrit un comportement similaire des métaux quant à leur distribution dans les fractions granulométriques : les éléments Pb, Zn, Cu et Cd sont souvent présents dans les fractions

limoneuses et argileuses des horizons de surfaces pollués par des métaux d'origine anthropique.

2. ANALYSE QUANTITATIVE DANS LES FRACTIONS GROSSIERES TRIEES PAR COULEUR :

Les résultats précédents ont montré que les fractions grossières > 500µm sont enrichies non seulement en fer, en manganèse et en calcium, mais également, en moindre proportion, en zinc, cuivre et cadmium. Nous avons donc isolé ces fractions granulométriques, puis dans chacune des deux fractions, les grains de différentes couleurs ont été séparés. Chaque couleur correspondant à un groupe de minéraux particuliers. Intuitivement, il est aisé de prévoir que les grains rouges correspondent plutôt aux oxydes de fer et/ou manganèse, les grains blanc aux carbonates, feldspath et quartz et enfin les grains noirs à des scories, des minéraux argileux agglomérés... Une fraction contenant essentiellement des débris végétaux a également été isolée, sa proportion est négligeable en regard des autres fractions, aussi, nous n'en avons pas tenu compte.

Les résultats des dosages des éléments dans chaque fraction sont résumés dans le tableau 6.1.3. Les résultats sont exprimés en mg de métaux/kg de fraction de sol (ppm).

Tableau 6.1.3 : Composition élémentaire des fractions colorées

fractions	couleur	Zn en ppm	Cd en ppm	Pb en ppm	Cu en ppm	Fe en ppm	Mn en ppm	Mg en ppm	Ca en ppm
2000-1000 µm	noire <i>44</i>	670	34	935	11	114826	628	7678	27988
	rouge <i>21</i>	1756	92	1133	17	272311	3164	5178	56350
	blanche <i>35</i>	293	25	440	12	16610	998	2850	302211
1000-500 µm	noire <i>51.4</i>	967	35	1102	73	105291	989	8023	32741
	rouge <i>15.4</i>	1704	54	2288	28	186743	2939	4090	48049
	blanche <i>33.2</i>	368	17	2309	13	14261	679	2844	308696

en italique : % pondéral que représente chaque fraction colorée dans la fraction granulométrique considérée.

La quantification des fractions colorées dans chaque fraction granulométrique montre que la fraction majoritaire est, quelle que soit la taille des particules, la fraction noire (44 et 51%), puis la blanche (35 et 33 %) et enfin la rouge (21 et 15%).

La répartition des éléments majeurs tels que le fer, le magnésium et le calcium diffère peu d'une classe granulométrique à l'autre. Les résultats du dosage indiquent que c'est dans les fractions rouges que les éléments fer et manganèse sont les plus concentrés. Le calcium est prédominant dans les fractions blanches ; le magnésium et une proportion non négligeable de fer sont concentrés dans la fraction noire. On peut donc supposer que les fractions rouges sont constituées des oxydes de fer et de manganèse, les fractions blanches de carbonates et/ou feldspath et enfin pour les fractions noires, Mg laisse supposer la présence d'agglomérats d'argiles, de fragments de roches constitués de minéraux ferro-magnésiens et Fe la présence

d'oxydes de fer de type goethite, magnétite ou wuestite qui possèdent à la lumière naturelle une couleur allant de marron foncé à noir (Cornell et Schwertman, 1996).

Concernant les métaux, Pb, Zn, Cd et Cu sont surtout présents dans les fractions rouges et noires avec le fer et le manganèse. On remarque que dans la classe 1000-500µm, le plomb est également réparti dans la fraction blanche avec le calcium.

Le calcul du facteur d'enrichissement en éléments pour chacune des fractions colorées est donné dans le tableau 6.1.4. Il indique que les fractions rouges sont essentiellement constituées de composés de fer et/ou de manganèse. La présence de calcium dans ces fractions montre qu'elles ne sont pas pures mais uniquement enrichies : ces fractions rouges sont aussi des mélanges de composés de type oxydes / calcite.

Tableau 6.1.4 : Facteurs d'enrichissement en éléments dans les fractions colorées

Fraction	Zn	Pb	Cd	Cu	Mn	Fe	Ca	Mg
2000-1000 µm noire	< 1	x 1	x 2	< 1	x 2.8	x 2.2	x 1	x 1.5
2000-1000 µm rouge	x 1.9	x 1	x 5	< 1	x 9	x 5.3	x 2	x 1
2000-1000µm blanche	< 1	< 1	x 1.5	< 1	x 2.8	< 1	x 12	< 1
1000-500 µm noire	x 1	x 1	x 2	x 1.7	x 2.8	x 2	x 1.3	x 1.5
1000-500 µm rouge	x 1.8	x 2	x 3.4	< 1	x 8.4	x 3.6	x 4	x 1
1000-500 µm blanche	< 1	x 2.2	x 1	< 1	x 2	< 1	x13.6	< 1

Les fractions blanches sont enrichies en calcium, qui doit être présent essentiellement sous forme de carbonates et/ou de phosphates dont le faciès est blanc. Les teneurs en Si n'ont pas été mesurées mais probablement cette fraction, plus que les autres serait enrichie en silicium de par la présence des nombreux grains de quartz et/ou silicates de calcium remarquables par leur aspect blanc translucide à la lumière naturelle.

Enfin, les fractions noires, enrichies en fer, manganèse et magnésium, regroupent les composés de type oxydes de fer et/ou manganèse et les agglomérats de minéraux argileux indiqués par la présence de Mg. L'observation d'une certaine concentration en calcium dans la classe 1000-500µm indique la présence des scories composées majoritairement des éléments Si, Al et Ca. Signalons que les scories sont également identifiables par leur aspect poreux.

En ce qui concerne les métaux, les enrichissements en zinc dans les deux fractions granulométriques rouges sont de l'ordre de 2. Le plomb est plutôt enrichi dans les fractions 1000-500µm blanche (2.2) et rouge (2). Le cuivre est concentré dans la fraction 1000-500µm noire (1.7). Enfin, on constate une concentration en cadmium dans toutes les fractions et particulièrement dans les fractions rouges et noires.

L'ensemble de ces résultats nous permet de supposer que les métaux Pb, Zn, Cu et Cd sont associés aux oxydes de fer et/ou de manganèse. Tous ont un facteur de concentration supérieur à 1 dans les fractions rouges ou/et noires. Alors que le zinc est surtout associé aux oxydes (fraction rouge), le plomb et le cadmium possèdent également une affinité pour les

carbonates (fraction blanche). En ce qui concerne le cuivre, sa concentration dans la fraction noire laisse supposer une association non seulement avec les oxydes de fer et/ou de manganèse, mais également avec des silicates. Les analyses ultérieures nous permettront d'identifier les composés de ces fractions.

3 ANALYSE QUANTITATIVE DANS LES FRACTIONS LOURDE ET MAGNETIQUE :

Nous avons vu précédemment que les métaux Pb, Zn, Cd et Cu étaient associés aux particules contenant du fer, nous avons donc essayé d'isoler les composés du fer par fractionnement magnétique et densimétrique. Rappelons que le fractionnement par liqueur lourde possède aussi l'avantage d'isoler les composés de densité supérieure à 3.3g/cm^3 , or les composés du fer, du plomb et du zinc possèdent des densités supérieures à 3.3g/cm^3 . Les résultats des dosages chimiques en éléments totaux dans chacune de ces fractions sont indiqués dans le tableau 6.1.5.

Tableau 6.1.5 : Composition élémentaire (en ppm) des fractions magnétiques et de densité supérieure à 3.3g/cm^3 et facteurs d'enrichissement (FC)

	fraction magnétique	FC	fraction $>3.3\text{g/cm}^3$	FC
Zn	1519	x 1.5	2750	x 3
Cd	69	x 3.5	19.5	x 1
Pb	482	< 1	2309	x 2
Cu	197	x 4.5	-	-
Mn	2631	x 7.5	1230	x 3.5
Ca	19658	< 1	21770	x 1
Mg	10163	x 2	5584	x 1
Fe	432858	x 8	170797	x 3

La séparation magnétique a permis d'enrichir considérablement la fraction en fer et en manganèse : les facteurs de concentration sont de l'ordre de 8. La technique de fractionnement par "hand magnet" permet d'isoler les composés ferrimagnétiques et ferromagnétiques (Schulze.1988) telles que la magnétite, la maghémite et l'hématite, mais il n'est pas exclu que d'autres composés associés aux oxydes soient également entraînés. Ceci explique les facteurs de concentration en manganèse, en métaux et en magnésium ne possédant pas de propriétés ferromagnétiques.

L'enrichissement de la fraction lourde est moindre, or tous les oxydes de fer possèdent une densité supérieure à 3.3g/cm^3 sauf la ferrihydrite (2.4 à 3.6g/cm^3). La différence des valeurs de concentration entre les deux fractions est expliquée par le fait que la séparation par liqueur lourde est moins sélective, selon des considérations techniques, que la séparation magnétique, et les fines particules des minéraux argileux sont plus facilement entraînées avec les fractions lourdes.

La concentration de Fe et Mn par fractionnement magnétique est plus efficace que par densimétrie et permet d'enrichir la fraction en métaux Cd et Cu de façon significative. Par contre on observe le phénomène inverse en ce qui concerne la concentration en métaux Pb et

Zn : ces derniers sont en proportions plus abondantes dans la fraction séparée par liqueur dense.

Ces expériences confortent l'existence d'associations entre les composés du fer et manganèse et les métaux polluants.

4 COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE SPECIATION CHIMIQUE

Les résultats de spéciation chimique (tableau 6.1.6) montrent que les métaux zinc et plomb, sont respectivement présents à 67% et 54% dans la fraction réductible contenant majoritairement d'après Gommy (1997) les oxydes amorphes et en moindre proportion les oxydes cristallisés de fer et/ou de manganèse. Pb et Zn sont donc principalement associés aux oxydes et /ou hydroxydes de fer et/ou de manganèse. Le cadmium et le plomb sont à 60 % et 38% dans la fraction acido-soluble qui correspond en majorité aux carbonates. Enfin, la majeure partie du cuivre se répartit entre la fraction résiduelle (37%) associée aux aluminosilicates et oxydes cristallisés et à la fraction oxydable (30%) regroupant la matière organique et les sulfures de l'échantillon.

Tableau 6.1.6: Répartition des métaux dans les fractions chimiques du sol de surface (en % pondéral de métal total dans le sol)*

Elément	fraction échangeable	fraction acido-soluble	fraction réductible	fraction oxydable	fraction résiduelle
Pb	0	38	54	0	11
Zn	0.2	22	67	5	11
Cd	3	60	28	5	2
Cu	0	3	27	30	37

* résultats extraits de la thèse de C Gommy (1997)

Les premiers résultats de spéciation obtenus par simples séparations du sol (magnétiques, granulométriques,...) sont en accord avec les résultats énoncés ci-dessus.

En effet, le zinc concentré dans les fractions magnétiques, lourdes et rouges est bien associé aux oxydes de fer et/ou manganèse (fraction réductible).

Le cadmium est concentré dans les fractions rouges et magnétiques riches en fer. La spéciation chimique montre qu'il est bien dans la fraction réductible à 28%. Par contre les faibles facteurs de concentration en Cd trouvés pour les grains blancs ne montrent pas l'association avec les carbonates, on peut penser que le cadmium associé aux carbonates ne se trouve pas concentré dans les fractions granulométriques étudiées, mais dans les fractions plus fines.

Le plomb est présent dans les fractions rouges et blanches indiquant l'association du plomb avec la fraction des oxydes et des carbonates. La présence de plomb dans la fraction lourde n'est pas étonnante : tous les composés du plomb ont une densité supérieure à 3.3g/cm³. Elle ne révèle donc pas la présence d'une association particulière.

Quant au cuivre, sa concentration dans la fraction magnétique et noire nous laisse supposer une association avec les oxydes que l'on retrouve lors du fractionnement chimique. Les techniques de séparation utilisées ne permettent pas d'isoler des composés riches en matière

organique ou en silicates. Les résultats obtenus pour le cuivre ne pouvaient donc pas nous laisser présager de ces associations.

5. CONCLUSION

Nous avons vu que les techniques de fractionnements physique étaient une première approche de la spéciation des métaux, elles donnent une idée de l'association entre les éléments.

Dans la suite de notre travail, nous allons préciser la spéciation des métaux. Or les techniques que nous utiliserons possèdent des limites de détection qui ne permettent pas d'obtenir des résultats pour des concentrations en éléments de l'ordre de 0.1% en masse (chapitre 2), aussi il est nécessaire de concentrer les métaux. Les techniques de séparation physique sont assez efficaces pour isoler les compartiments accumulateurs des métaux, nous venons de le voir. Cependant, malgré les enrichissements importants observés, les éléments cuivre et cadmium restent en proportion insuffisante pour être mis en évidence. L'approfondissement de notre étude se limitera donc aux éléments zinc et plomb.

PARTIE 2 : ETUDE DE LA FRACTION < 2µm

Les résultats des analyses quantitatives des différentes fractions granulométriques par ICP ont montré que la fraction < 2µm est accumulatrice de métaux. On y retrouve 73% du zinc et 60% du plomb. Les facteurs de concentration de ces métaux par rapport au sol total sont respectivement 2,1 et 1,7. Afin de caractériser plus finement cette fraction et de concentrer les métaux, nous l'avons isolée et fractionnée.

1. FRACTIONNEMENT PHYSIQUE ET CHIMIQUE DE LA FRACTION < 2µm

La fraction < 2µm contient généralement aussi bien des minéraux argileux hérités que des minéraux néoformés (Rouiller et al, 1984) susceptibles d'avoir intégré les polluants à leur structure. Les minéraux néoformés étant de plus petite taille, la fraction < 0.1µm a donc été extraite. Les fractions < 2µm et < 1µm sont obtenues par sédimentation et la fraction < 0.1µm par ultracentrifugation à partir de la fraction < 1µm.

Afin d'évaluer la mobilité des métaux contenus dans le sol en présence de solutions salines, nous avons isolé une fraction < 10µm par percolation de NaCl dans une colonne de sol et de sable équilibrée par CaCl₂. Le remplacement des cations Ca²⁺ par les cations Na⁺ entraîne un relargage important de particules fines du sol, dû à l'effet dispersant des cations sodium (monovalents, à fort rayon d'hydratation) par rapport aux cations calcium (divalents, à faible rayon d'hydratation). Les cations sodium peuvent, en particulier, remplacer les cations calcium à la surface des argiles, et provoquer l'écartement des feuillettes des smectites ou la dispersion des argiles non gonflantes. Pendant toute la durée de l'injection de NaCl, on recueille l'effluent, qui est ensuite centrifugé 15 minutes à 4500 tr/min. Nous avons par la suite étudié le culot de centrifugation contenant les particules relarguées pendant l'expérience, nous l'avons nommée "fraction isolée par NaCl". Le détail des conditions opératoires est décrit en annexe.

La répartition des métaux a ainsi été étudiée sur quatre fractions : traitée NaCl, < 2µm, de 1 à 0.1 µm et < 0.1µm. L'identification du cortège minéral de chacune d'entre elles a été réalisée afin de déterminer les phases porteuses de métaux.

Parallèlement, différents traitements chimiques ont été utilisés pour déterminer les phases minérales porteuses de métaux par dissolution des aluminosilicates et par élimination des carbonates et des oxydes. L'approche consiste à doser les métaux dans la solution extraite et dans le résidu d'extraction.

Cette double approche devrait nous permettre de déterminer les compartiments accumulateurs de métaux.

1.1. SEPARATION GRANULOMETRIQUE ET DISPERSION DES ARGILES

Les résultats des dosages des éléments chimiques contenus dans les quatre fractions décrites ci-dessus sont présentés dans le tableau 6.2.1. A partir de ces valeurs, nous avons calculé les facteurs d'enrichissement en métaux des fractions, qui sont ensuite comparées entre elles.

Tableau 6.2.1 : Composition élémentaire des fractions fines du sol et facteurs d'enrichissement

Fractions	Zn en ppm	Pb en ppm	Mn en ppm	Fe en ppm	Ca en ppm	Mg en ppm	Al en ppm
<2 µm	1357	1363	565	107960	17575	8035	85691
<i>facteur de concentration</i>	<i>x1.4</i>	<i>x1.3</i>	<i>x1.6</i>	<i>x2.1</i>	<i>x0.7</i>	<i>x1.6</i>	<i>x2.1</i>
1-0.1µm	1293	1211	182	103295	5422	8202	116685
<i>facteur de concentration</i>	<i>x1.3</i>	<i>x1.1</i>	<i>x0.5</i>	<i>x2</i>	<i>x0.2</i>	<i>x1.62</i>	<i>x2.8</i>
<0.1µm	1244	1117	178	45869	9600	7559	82213
<i>facteur de concentration</i>	<i>x1.3</i>	<i>x1.05</i>	<i>x0.5</i>	<i>x0.9</i>	<i>x0.4</i>	<i>x1.5</i>	<i>x2</i>
traitée NaCl	2182	1793	409	109908	nd	9266	69795
<i>facteurs de concentration</i>	<i>x2.3</i>	<i>x1.7</i>	<i>x1.2</i>	<i>x2.1</i>	<i>nd</i>	<i>x1.8</i>	<i>x1.7</i>

Comparaison des fractions <2µm, 0.1-1µm et <0.1µm :

Les résultats montrent que les fractions 0.1-1µm et <0.1µm sont appauvries en Ca et Mn par rapport à la fraction <2µm. Seule la fraction <0.1 µm l'est en Fe. Les teneurs en Zn et Pb sont comparables dans ces trois fractions.

Comparaison des fractions <2µm et traitée NaCl :

La fraction <2 µm et la fraction traitée NaCl sont comparables en ce qui concerne Mg, Fe et Mn. En revanche, l'enrichissement en métaux Zn et Pb est légèrement plus importante que dans la fraction non traitée.

1.2. FRACTIONNEMENT CHIMIQUE : ELIMINATION DES CARBONATES ET DES OXYDES DE FER

Dans le but de comparer la répartition des métaux dans la fraction réductible pour les fractions granulométriques < 2µm et <1µm, nous avons traité ces deux échantillons avec le réactif utilisé par Gommy (1997). Ce réactif est l'hydroxylamine (NH₂OH) 0,25M en présence d'acide acétique 25% vol. et à chaud (96°C). Le protocole d'extraction complet est présenté par Gommy (1997). En étudiant la sélectivité du réactif vis à vis des oxydes de fer, l'auteur montre que ce traitement attaque principalement les oxydes de fer et de manganèse amorphes. Compte tenu de l'acidité du milieu (pH = 2), il est évident que lors de cette extraction nous mettons également les carbonates en solution. Par ailleurs, les conditions de température élevée sont susceptibles de dégrader les aluminosilicates (argiles notamment). Il est à noter que dans son étude, Gommy (1997) utilise ce traitement après attaque des carbonates et de la fraction échangeable du sol.

Le tableau 6.2.2 présente les teneurs en métaux dans les deux fractions granulométriques <2µm et < 1µm sans traitement, puis le pourcentage d'éléments extraits par l'hydroxylamine.

Tableau 6.2.2 : Teneurs en métaux dans les fractions <2µm et <1µm et pourcentage extrait par NH₂OH à pH = 2

	Sol brut*	Fraction < 2µm		Fraction < 1µm	
	% extrait du sol brut	teneur totale en mg/Kg	% extrait	teneur totale en mg/Kg	% extrait
Zn	89	2053	76	2151	94
Pb	92	1841	83	1923	70
Mn	63	566	61	575	100
Ca	67	17575	88	22060	58
Mg	nd	7940	nd	10354	24
Fe	26	107960	24	131677	35
Si	0.7	157960	5	21394	40
Al	2.8	85691	4	83215	8

*valeurs de Gommy (1997) : cumul des fractions réductible + carbonates obtenues par extractions chimiques séquentielles après extraction de la fraction échangeable.

nd : non déterminé

Les résultats des extractions par l'hydroxylamine indiquent que peu de fer (24% pour la fraction < 2µm et 35% pour celle < 1µm) est extrait par ce réactif. Ce résultat est expliqué par une attaque sélective des oxydes de fer amorphes. Au contraire, la majorité du manganèse est extraite (61% et 100%).

Le fort pourcentage de calcium (88 % et 58%) et de silicium (40 % pour la fraction < 1µm) extraits confirme l'attaque des carbonates et des aluminosilicates par ce réactif.

Les valeurs obtenues pour Zn et Pb par extraction sélective des fractions <2µm et <1µm sont comparables. Elles sont du même ordre de grandeur que celles obtenues sur le sol total par Gommy (1997).

En revanche, de grandes différences sont observées pour la fraction <1µm en ce qui concerne Mn et Si qui montrent une extraction beaucoup plus importante que pour les deux autres échantillons.

1.3. CONCENTRATION DES OXYDES DE FER :

Puisque les métaux sont, pour leur majeure partie, associés à la fraction réductible du sol, nous avons essayé de concentrer les composés contenant du fer dans la fraction < 2µm. La séparation magnétique aurait été plus appropriée, mais sa mise en œuvre sur du matériel contenant des carbonates et de la matière organique est complexe. Nous avons donc opté pour le traitement chimique de Norrish et Taylor (1961). Les auteurs réussissent à isoler la goethite dans les fractions fines des sols par attaque des aluminosilicates à la soude 5M à 96°C pendant 6 heures.

L'étude du résidu de ce traitement nous permettra d'étudier les associations des polluants avec les oxydes de fer.

L'analyse des solutions extraites nous a permis d'évaluer la quantité de métaux dissous, les résultats sont présentés dans le tableau 6.2.3.

Tableau 6.2.3 : Pourcentage des éléments extraits par NaOH dans la fraction < 2µm

Eléments	Zn	Pb	Mn	Ca	Mg	Fe	Si	Al
% extrait	26	17	0.8	0	0	1.2	69	28.3

L'extraction est apparemment efficace puisque 69% de Si et 28% de Al sont mis en solution. Nous remarquons que la soude met également en solution 26 % de zinc et 17 % de plomb. Il reste donc 70 à 80% des métaux dans le résidu après attaque.

D'après la littérature, la soude dissout les aluminosilicates (Norrish et Taylor, 1961 ; Kämpf et Schwertmann, 1982) et elle est utilisée pour extraire les métaux dans la matière organique (Tessier, 1979). En forte concentration et à chaud, elle est corrosive pour les surfaces des minéraux (Dixon et Weed, 1977).

Les teneurs en métaux trouvées dans les solutions d'extraction peuvent être expliquées par l'altération des aluminosilicates. En effet, Gommy (1997) a montré que les teneurs en métaux dans la fraction oxydable (matière organique) du sol étudié sont négligeables.

1.4 DISCUSSION ET CONCLUSION

D'après les dosages réalisés sur les différentes fractions fines du sol, nous pouvons déduire que la spéciation du Pb et du Zn est indépendante de la granulométrie des composés de la fraction < 2µm. Aucune association privilégiée avec des argiles néoformées et/ou les édifices gonflants ne peut donc être mise en évidence. Toutefois, la séparation de la fraction < 0.1µm par ultracentrifugation nécessite une destruction des ciments organo-minéraux qui agrègent les particules minérales élémentaires. Or, pour éviter toutes transformations de la spéciation des métaux dans les fractions, les traitements chimiques ont été remplacés par un traitement aux ultrasons décrit comme étant aussi efficace (Churchman et Weissman, 1995). Aussi, un mélange des fractions granulométriques dans la classe 0.1-2µm n'est pas à exclure.

La dispersion des argiles du sol par NaCl a permis de concentrer les métaux et particulièrement Pb et Zn. Ainsi, l'identification minéralogique de cette fraction nous permettra de mettre en évidence les phases mobilisables avec les métaux par des solutions salines.

Les résultats obtenus après extraction à l'hydroxylamine indiquent que l'essentiel des métaux dans la fraction < 2µm comme dans la fraction <1µm sont associés à la fraction réductible (oxydes de fer et manganèse) ou/et acido-soluble (carbonates). En effet, 76 à 94% de zinc et 70 à 83% de plomb sont dissous lors de l'attaque. Ce résultat est en accord avec les résultats de Gommy (1997) sur le sol total qui montre que, 50% du Pb et 70 % du Zn sont localisés dans la fraction réductible regroupant les oxydes de fer et de manganèse.

On remarque que bien qu'étant majoritairement concentré dans les fractions fines, le fer n'est que partiellement dissous par le réactif chimique (24 et 35% extrait), or les oxydes de fer bien cristallisés sont moins solubles dans ce réactif que les oxydes amorphes (Gommy, 1997).

Lors de l'attaque par NaOH de la fraction < 2 µm, malgré la dissolution partielle du plomb et du zinc par la soude, il reste 70 à 80% de métaux dans le résidu d'attaque. Ceci indique une affinité de Pb et Zn pour le fer ou les carbonates. Cependant, NaOH est un réactif corrosif

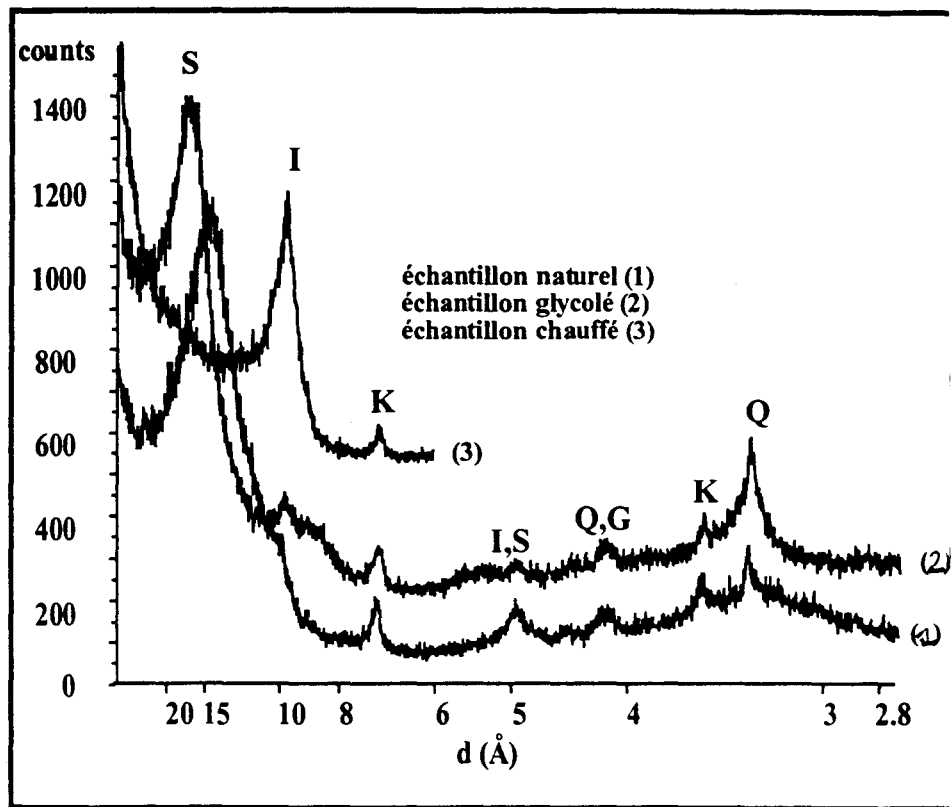


Figure 6.2.1 : Diffractogramme de la fraction $< 2\mu\text{m}$.
S : smectite; I : illite; K : kaolinite; Q : quartz; G : goethite.

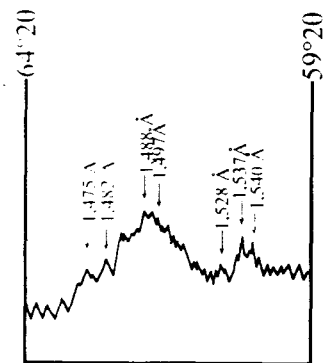


Figure 6.2.2 : Raie (060) de la fraction $< 2\mu\text{m}$

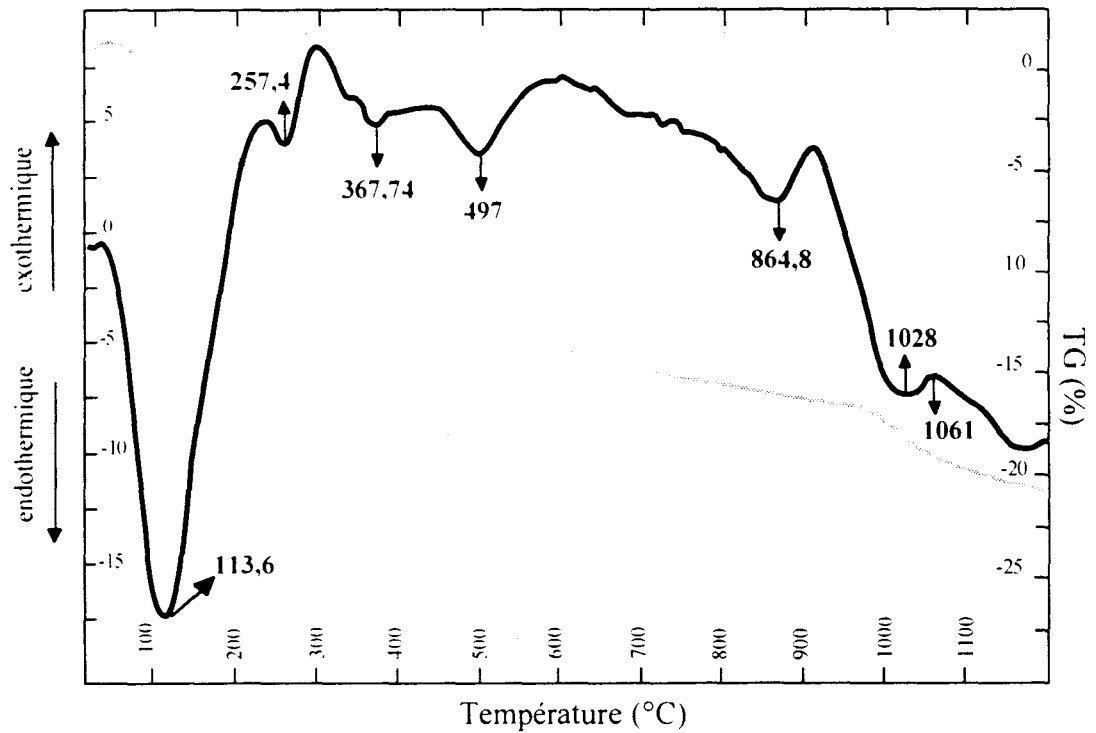


Figure 6.2.3 : Analyse thermique de la fraction $< 2\mu\text{m}$
(a) ATD (b) ATG

pouvant conduire à des précipitations d'hydroxydes, ... dont il faudra tenir compte lors de l'interprétation de nos résultats futurs.

L'étude par des techniques spectroscopiques des différentes fractions et des résidus d'attaque est réalisée pour nous permettre d'identifier plus précisément les phases porteuses des métaux et pour mettre en évidence les interactions de Zn et Pb avec ces phases porteuses et particulièrement avec les composés du fer pour lesquels ils semblent avoir une affinité.

2. IDENTIFICATION DES MINERAUX DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS PAR DIFFRACTION DES RAYONS X ET ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

2.1. ETUDE DE LA FRACTION < 2µm BRUTE

Le diffractogramme est obtenu à partir d'une préparation orientée de l'échantillon <2µm. Les préparations sont glycolées puis chauffées à 450°C. Les spectres sont présentés sur la figure 6.2.1. La raie (060) de la figure 6.2.2. nous permettra de préciser l'occupation des sites octaédriques des argiles. L'analyse thermique différentielle présentée en figure 6.2.3 est réalisée pour compléter les analyses DRX.

Le diffractogramme de l'échantillon naturel montre une réflexion intense (001) centrée à 14.7Å. Sur l'essai glycolé, la réflexion se déplace à 16.5 Å pour atteindre 10.0Å après chauffage. Ce comportement est caractéristique d'une argile gonflante de type smectite. Il est à remarquer que la réflexion basale (001) de la smectite est élargie et dissymétrique. La position de la réflexion (060) à 1.50 Å indique la prédominance de smectite dioctaédrique de type montmorillonite. La présence d'un pic de plus faible intensité autour de 1.54 Å (de 1.537 à 1.540 Å) est un pic de diffraction du quartz, aussi il n'est pas possible ici de mettre en évidence la présence d'argile trioctaédrique.

Le mélange d'argiles dioctaédriques majoritaires et trioctaédriques est confirmé par l'analyse thermique différentielle. En effet, les pics endothermiques à 113°C (intense) et à 700°C sont caractéristiques de la montmorillonite, alors que les pics endothermiques à 257 et 865°C indiquent plutôt la présence d'argile trioctaédrique (Wilson, 1987). Notons que les oxydes de fer présentent également un pic endothermique autour de 260°C.

Par ailleurs, la formule chimique moyenne obtenue par analyse à la microsonde électronique sur plusieurs particules (tableau 6.2.4) donne un rapport SiO₂/Al₂O₃ égal à 3.01, valeur proche des valeurs rencontrées lors des analyses chimiques des montmorillonites (Newman, 1987).

Tableau 6.2.4 : Analyse chimique moyenne des particules de la fraction < 2µm (en % massique d'oxydes)

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO Fe ₂ O ₃	ZnO	PbO
0.22	1.8	14.2	42.8	2.3	2.0	0.4	16.8 18.5	0.3	0.2

Sur le diffractogramme (figure 6.2.2) et dans le tableau 6.2.5, les réflexions positionnées à 10.1, 5.01 et 3.35 Å correspondent aux réflexions (001), (002) et (003) d'une illite. En effet, ni

Tableau 6.2.5 : Position en A des réflexions d_{hkl} des minéraux identifiés par DRX dans les fractions < 2 μ m

fraction < 2 μ m			fraction < 0,1 μ m			fraction traitée NH ₄ OH			fraction traitée NaOH			fraction traitée NaCl			Attribution
N	G	A	N	G	A	N	G	A	N	G	A	N	G	A	
14,7	16,4		15,9	16,5		14,2	17,3					14,6	17,1		001 smectite
			14,8			12,8									001 smectite
10,1	10,1	10,05	10,2	10,08	10,1	10,1	10,1	10,1	12,5	14,8		10,1	10,1	10,1	001 smectite (Na-montmorillonite)
	8,6			8,7					10,1	10,1	10,1		8,6	8,1	001 illite
7,23	7,21	7,16	7,21	7,21	7,22	7,22	7,21	7,14	7,15	7,11	7,14	7,22	7,19	7,14	1/S + 002 smectite (G)
								6,39	6,29	6,3	6,39				001 kaolinite + 002 chlorite + 002 smectite
	5,58									5,55					020 lepidocrocite
5,01	5,01		5,04	5,06		5,04	5,03		5,02	5,01		5,02	5		003 smectite (G)
4,5	4,5		4,52			4,52	4,52		4,46	4,5					002 illite + 003 smectite
4,27	4,27		4,27	4,22		4,27	4,27		4,26	4,27		4,27	4,27		non identifié
4,18									4,2			4,2			100 quartz
3,59	3,6		3,6	3,58		3,58	3,59		3,62	3,61		3,6	3,58		110 goethite
3,35	3,35		3,35	3,35		3,35	3,35		3,35	3,35		3,35	3,35		002 kaolinite + 002 chlorite
						3,25									101 quartz + 003 illite
						3			3,04	2,86					non identifié
									2,8	2,8					non identifié
															lepidocrocite

N = échantillon naturel

G = échantillon glycolé

A = échantillon chauffé à 490°C

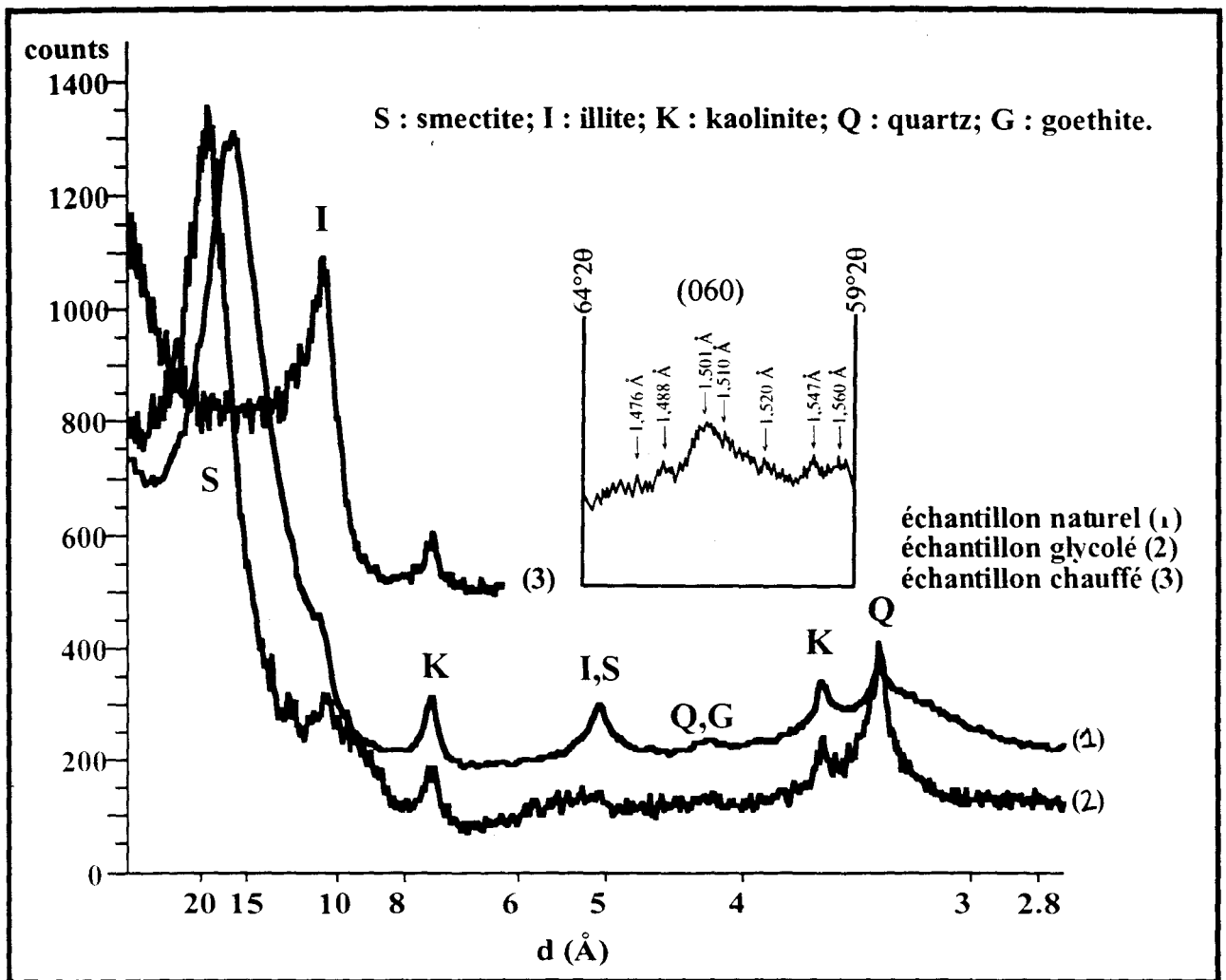


Figure 6.2.4 : Diffractogramme de la fraction < 0.1µm

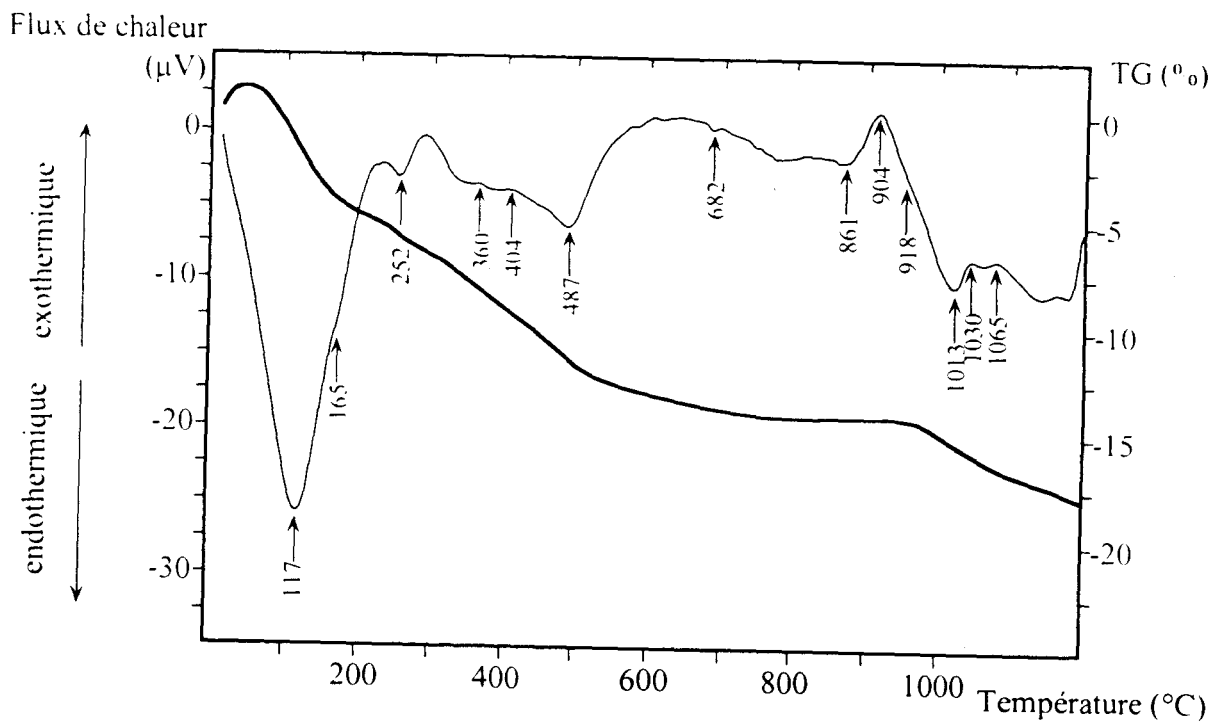


Figure 6.2.5 : Analyse thermique de la fraction < 0.1µm
(a) ATD (b) ATG

le traitement au glycol ni le chauffage n'ont d'effet sur la position des réflexions de l'illite. La présence de la raie 060 à 1.50 Å indique la présence d'illite dioctaédrique.

Toutefois, nous remarquons sur le diffractogramme que la réflexion basale 001 est peu marquée, légèrement décalée vers la gauche et quasiment confondue avec le pic 001 dissymétrique de la smectite. De plus, on remarque un épaulement à la base des pics d'illite situé vers 8-9 Å puis 3.4 Å qui se décalent également vers les plus petits angles indiquant un gonflement de l'édifice. Ces observations indiquent que les minéraux présents sont des interstratifiés irréguliers du type illite/smectite (I/S). La forme et l'importance du pic de la réflexion 001 de la smectite indiquent que les feuillets de type smectite seraient largement majoritaires.

Les réflexions à 7.23 et 3.59 Å sont biconcaves et très étroites. Ces pics disparaissent au chauffage, ce phénomène témoigne de la présence de kaolinite. La raie 060 à 1.48 Å et les pics endothermiques de l'ATD à 497 et 909°C confirment la présence de kaolinite.

Les réflexions très fines à 4.27 et 3.35 Å sont caractéristiques du quartz. Enfin, le pic large et de faible intensité à 4.18 Å indique la présence de goethite mal cristallisée.

2.2. ETUDE DE LA FRACTION < 0.1 µM

L'exploitation des diffractogrammes réalisés à partir d'une pâte orientée de l'échantillon naturel (figure 6.2.4) a été effectuée selon le même raisonnement que précédemment, l'ATD de cette fraction est représentée sur la figure 6.2.5. Les positions des pics de diffraction sont résumées dans le tableau 6.2.5.

Ainsi nous avons mis en évidence la présence de smectite dioctaédrique majoritaire. Comme précédemment, la présence d'argile trioctaédrique n'a pu être clairement mise en évidence dans la fraction. L'analyse thermique différentielle présente deux pics endothermiques de déshydratation puis de deshydroxylation d'une smectite dioctaédrique : le premier intense à 120°C et le second à 680°C. Les deux pics de plus faible intensité à 255 et 860°C sont plutôt caractéristiques de l'évolution thermique d'une smectite trioctaédrique et des oxydes de fer.

L'illite est également identifiée. Toutefois la dissymétrie de la réflexion basale à 15 Å indique la présence d'interstratifiés I/S riches en smectites.

La réflexion à 7.21 Å n'étant sensible ni au traitement par le glycol ni au chauffage témoigne de la présence de chlorite non gonflante dont les pics les plus intenses 002 et 004 se situent à 7.18 et 3.59 Å (Brindley et Brown, 1980). La position de la réflexion 060 à 1.52 Å confirme la présence de chlorite dans l'échantillon. Les pics endothermiques de l'ATD à 491 et 918°C vont également dans ce sens (figure 6.2.5). La réflexion 060 à 1.54 Å pourrait également indiquer la présence de chlorite.

La superposition des pics de diffraction de la kaolinite et de la chlorite rend difficile l'identification de la kaolinite dans l'échantillon, si elle est présente, elle l'est en proportion très minoritaire.

Le pic très large autour de 4.23 Å peut être attribuable à du quartz mal cristallisé.

Contrairement à l'échantillon <2µm nous n'identifions dans cette fraction ni quartz, ni goethite. Nous remarquons également que la proportion de smectite et de I/S dans cette

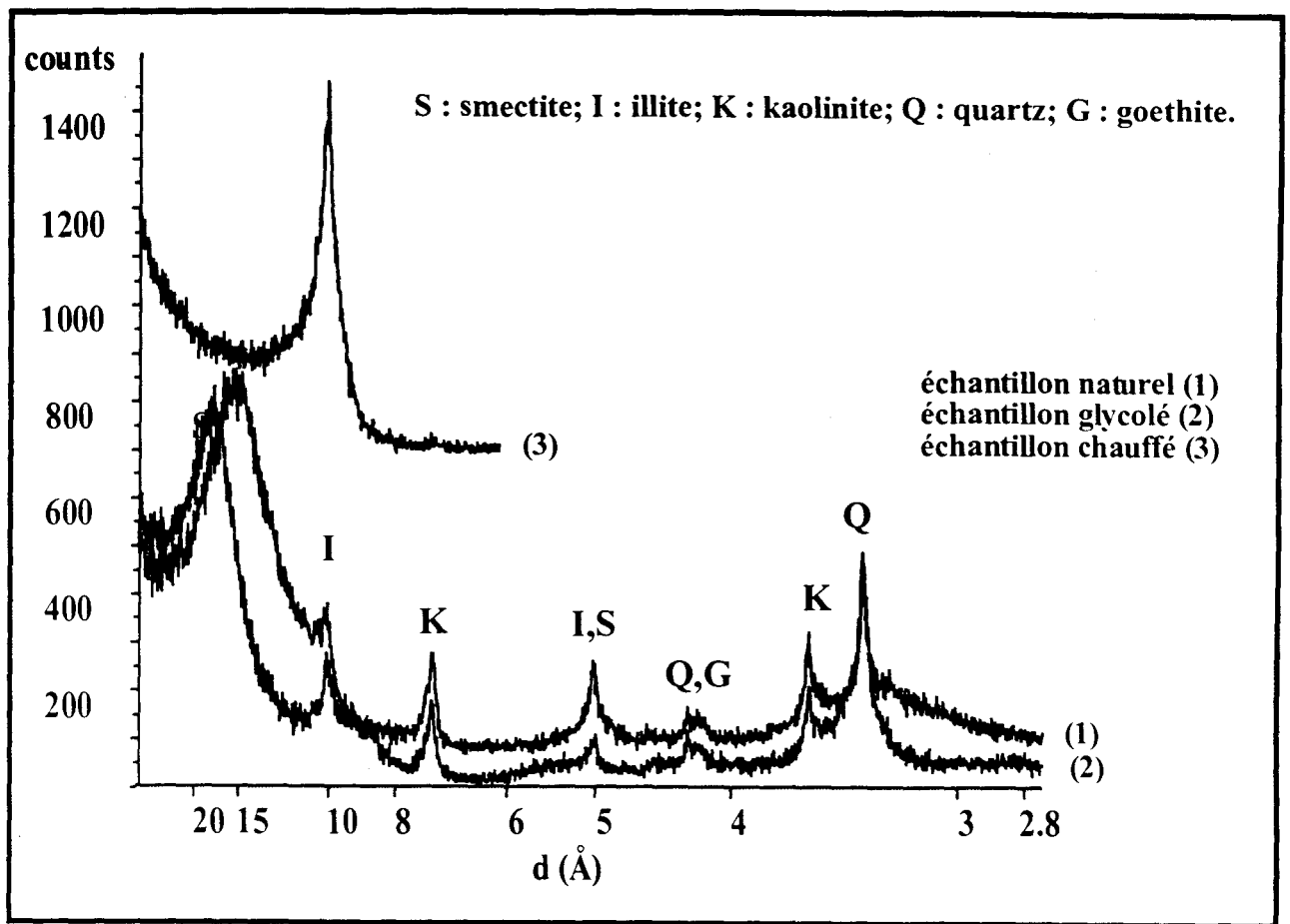


Figure 6.2.6 : Diffractogramme de la fraction traitée par NaCl

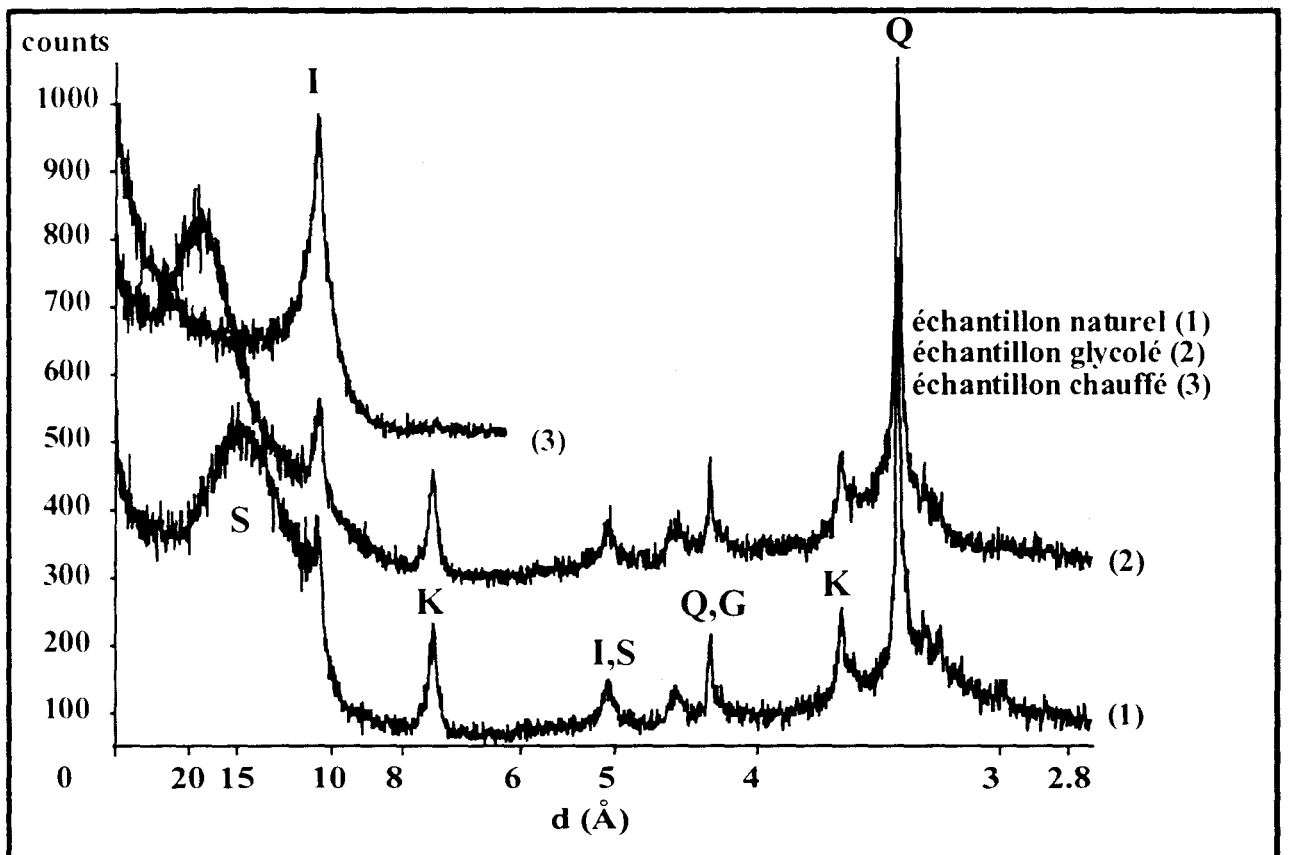


Figure 6.2.7 : Diffractogramme de la fraction $< 2\mu\text{m}$ traitée par NH_2OH .
S : smectite; I : illite; K : kaolinite; Q : quartz; G : goethite.

fraction est supérieure à celle mesurée dans la fraction $< 2\mu\text{m}$ totale. De plus, nous avons mis en évidence dans cette fraction la présence de chlorite, alors que la kaolinite est en proportion plus importante dans la fraction $< 2\mu\text{m}$. Le tri minéralogique opéré par fractionnement granulométrique a été relativement efficace puisque nous avons isolé une fraction riche en édifices gonflants.

2.3. ETUDE DE LA FRACTION TRAITEE PAR NaCl

Le diffractogramme de la fraction traitée par NaCl est semblable à celui obtenu pour la fraction $< 0.1\mu\text{m}$ (figure 6.2.6 et tableau 6.2.5).

Nous reconnaissons sur le spectre, de la smectite et de l'illite. Ici, on remarque que le pic de diffraction de l'illite est plus intense que celui observé pour la fraction $< 2\mu\text{m}$ brute. Le pic de la smectite est dissymétrique et un épaulement est observable vers 8-9 Å, ce qui permet de mettre en évidence la présence des I/S, riches en smectite. Contrairement à la fraction $< 0.1\mu\text{m}$, les réflexions du quartz sont intenses et fines indiquant un minéral bien cristallisé et la kaolinite plutôt que la chlorite est mise en évidence par la disparition totale de la réflexion à 7 Å. Enfin, la goéthite mal cristallisée est identifiée à 4.20 Å.

Bien que nous observions une similitude des diffractogrammes des échantillons $< 0.1\mu\text{m}$ et traités NaCl, la composition minéralogique de la fraction traitée par NaCl est semblable à la fraction $< 2\mu\text{m}$.

2.4. ETUDE DU RESIDU DE L'EXTRACTION PAR NH_2OH

Les minéraux identifiés à partir du diffractogramme de l'échantillon $< 2\mu\text{m}$ traité par l'hydroxylamine sont peu différents de ceux identifiés dans l'échantillon brut (figure 6.2.7 et tableau 6.2.5). Cependant, le pic large de la goéthite a complètement disparu, ce qui montre l'efficacité du traitement à l'hydroxylamine sur ces composés.

Nous remarquons sur ce diffractogramme une baisse d'intensité importante de la réflexion 001 de la smectite (le pic est 3.5 fois moins intense), l'augmentation de la réflexion 001 de l'illite et la disparition des épaulements autour de 8-9 Å relatifs aux interstratifications. Ces observations nous conduisent à supposer que le traitement par l'hydroxylamine altère les argiles les plus fines. Cette supposition a été vérifiée en faisant réagir de la montmorillonite pure (K10 Aldrich) avec de l'hydroxylamine dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées pour les extractions. Le silicium et l'aluminium contenus dans les solutions d'extraction sont ensuite dosés par ICP. Les valeurs obtenues sont 9908 ppm pour Si et 7364 ppm pour Al, soit 4% et 11% en masse de silicium et d'aluminium. Des résultats comparables sont obtenus pour les échantillons naturels, on retrouve 7933 ppm de Si et 3396 ppm de Al dans les solutions d'extraction, soit 5% et 4% en masse extraits (tableau 6.2.2).

La quantité de métaux extraite par ce procédé ne nous permet pas de conclure catégoriquement quant à leur spéciation. En effet, les résultats des analyses chimiques sur la fraction $< 2\mu\text{m}$ du sol (§1.2 de ce chapitre) montrent que 76% de Pb et 83% de Zn sont mis en solution par attaque au NH_2OH à pH = 2. Or nous venons de voir que ce réactif altérerait les smectites ; l'association des métaux plomb et zinc avec les oxydes de fer dans la fraction $<$

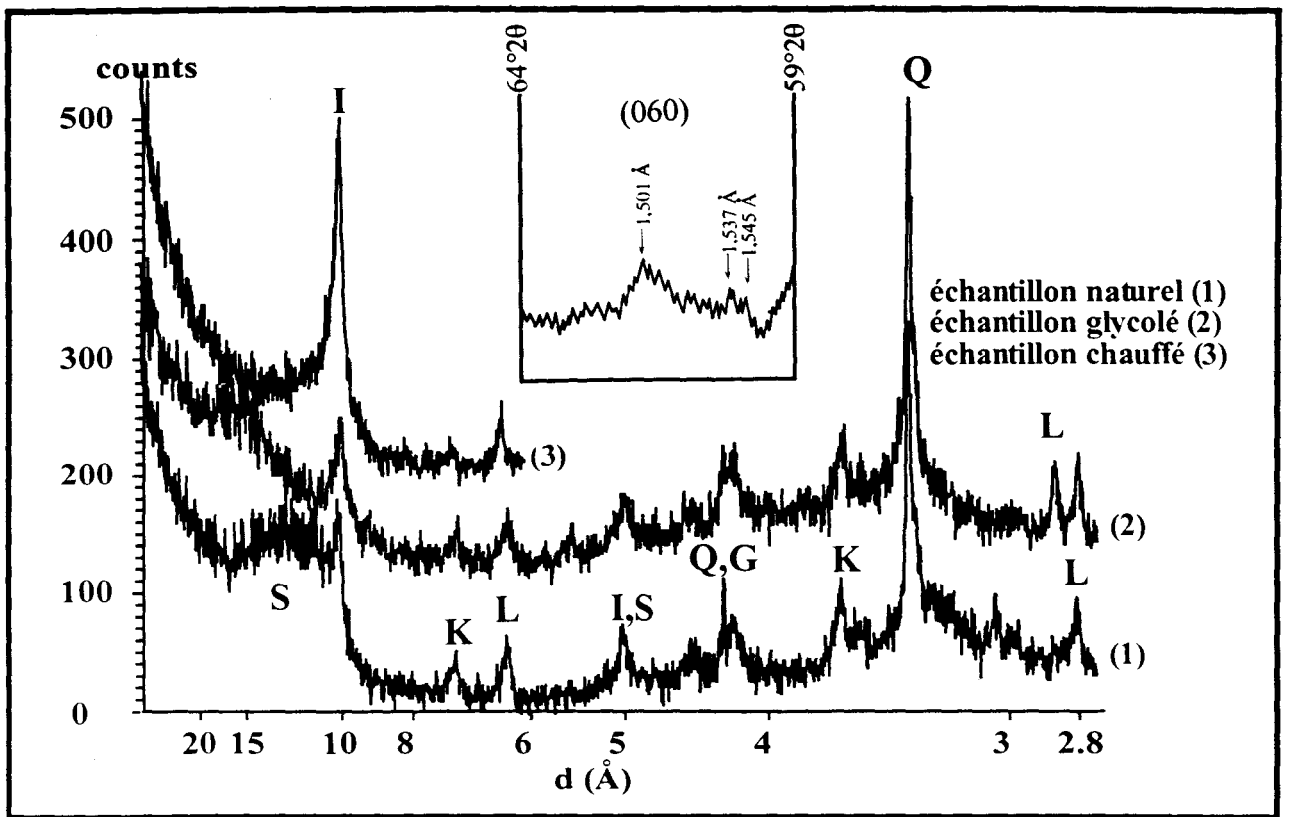


Figure 6.2.8 : Diffractogramme de la fraction $< 2\mu\text{m}$ traitée par NaOH.
 S : smectite; I : illite; K : kaolinite; L : lépidocrocite; Q : quartz; G : goethite.

2 μ m est sans aucun doute un des mécanismes de piégeage des métaux, mais la contribution d'une fixation des métaux sur/dans les smectites n'est pas à écarter.

2.5. ETUDE DU RESIDU DE L'EXTRACTION PAR NaOH

Le diffractogramme de l'échantillon < 2 μ m traité par la soude à chaud (figure 6.2.8) montre que les argiles de type smectite ont été fortement altérées par le traitement. En effet, le pic large et intense à 15Å observé sur l'échantillon naturel de même granulométrie s'est considérablement amoindri en intensité et s'est décalé ; il est centré autour de 12.5 Å. Les smectites sont néanmoins toujours présentes, la position vers 12.5 Å de la réflexion basale (001) de la smectite pourrait être attribuée à la Na-montmorillonite à 1 couche d'eau (Holtzapffel, 1985). Ceci indiquerait un échange des cations compensateurs par Na⁺. Toutefois, l'altération des smectites et la modification de la réflexion (001) rend difficile l'interprétation. La raie (060) à 1.50 Å confirme la présence d'argile dioctaédrique (smectite ou illite). Un pic de faible intensité vers 1.54 Å pourrait indiquer la présence de smectite trioctaédrique et/ou de chlorite mais ici c'est probablement le pic de diffraction du quartz abondant dans la fraction.

Les réflexions de l'illite, de la kaolinite et du quartz sont toujours observables, par contre les pics larges et peu intenses relatifs aux interstratifiés I/S, surtout visibles vers 8-9 Å, ont disparu.

Outre la dégradation des smectites, le traitement de la fraction < 2 μ m par la soude permet d'identifier plus facilement sur les spectres de DRX les oxydes de fer. En effet, la réflexion à 4.2 Å indique la présence de goethite. La forme allotropique de la goethite, la lépidocrocite est identifiée par ses réflexions (020) et (011) à 6.29 et 2.80 Å. Les pics sont larges et peu intenses, ils témoignent d'une mauvaise cristallinité de FeOOH.

Le traitement par NaOH nous permet de concentrer les oxydes de fer ce qui nous a permis d'identifier la présence de la lépidocrocite. La présence de composés cristallisés de plomb ou de zinc n'a pas été identifiée. On note qu'il reste des aluminosilicates malgré le traitement, seules les argiles de type smectite sont dégradées.

Après le traitement, il reste 83 % du plomb et 74 % du zinc dans le résidu de l'attaque. Ces expériences montrent qu'une partie des métaux est piégée avec les oxydes de fer identifiés dans cette fraction comme étant majoritairement de la goethite (α -FeOOH) et de la lépidocrocite (γ -FeOOH). Toutefois, la destruction des aluminosilicates n'étant que partielle, l'interaction des métaux avec les argiles n'est pas à exclure.

2.6. CONCLUSION

L'analyse par DRX et ATD des fractions granulométriques et chimiques nous a permis d'identifier les minéraux de la fraction < 2 μ m (tableau 6.2.6).

Nous avons vu que la séparation granulométrique a opéré un tri minéralogique qui n'a pas permis de concentrer de manière significative les minéraux gonflants. Le fractionnement chimique a permis d'isoler au mieux les composés ferrifères des fractions fines du sol. Ainsi, la présence d'oxyhydroxydes de fer a pu être mise en évidence par DRX sur des échantillons

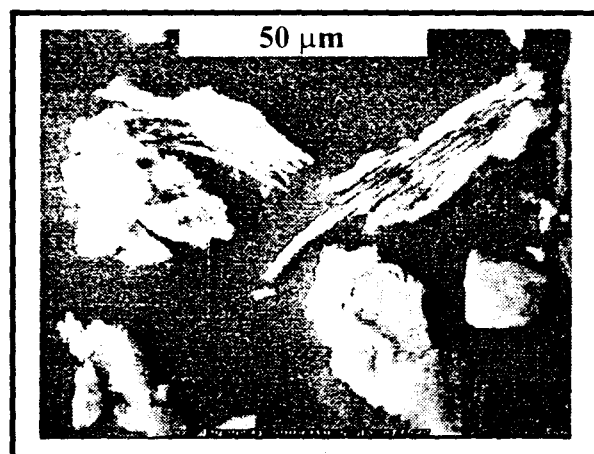


Figure 6.2.9 : Image en MEB d'une particule argileuse sur la tranche

traités par la soude. Par ailleurs, nous avons montré que les minéraux argileux et plus particulièrement les édifices gonflants étaient altérés par les traitements chimiques.

Tableau 6.2.6 : Composition minéralogique de la fraction < 2µm

Composés	Abondance
smectite dioctaédrique (14Å)	+++
interstratifiés smectite/illite	++
illite (10Å)	+
kaolinite (7Å)	++
chlorite (14Å)	+
quartz	++
goethite	+
lépidocrocite	+

+++ très abondant ++ abondance moyenne + à l'état de trace

Quant à la spéciation des métaux dans les différentes fractions, la DRX ne donne pas beaucoup de renseignements. En effet, nous n'avons pas observé de composés cristallisés du plomb ou du zinc dans les fractions étudiées. La modification des pics de diffraction des composés identifiés (principalement des minéraux argileux) a été expliquée soit par une interstratification soit par l'altération des argiles due aux traitements chimiques. La contribution des métaux aux transformations structurales entraînant la modification des diffractogrammes serait minoritaire par rapport aux autres contributions, aussi il est difficile par cette technique de mettre en évidence d'éventuelles associations métaux-argile.

C'est la raison pour laquelle il est nécessaire d'avoir recours aux techniques de microanalyse.

3. OBSERVATION ET ANALYSE DES MINÉRAUX DES FRACTIONS < 2µm PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

3.1. OBSERVATIONS EN MICROSCOPIE A BALAYAGE ET MICROANALYSES :

3.1.1 ETUDE DE LA FRACTION <2µm :

Les particules de la fraction < 2µm observées en microscopie à balayage montrent un faciès en plaquettes empilées les unes sur les autres (figure 6.2.9). Les plaquettes d'argile sont "enrobées" de particules de matière organique identifiables par leur aspect floconneux. Ce type de morphologie est classique pour un sol de surface (Chenu et Tessier, 1995).

L'analyse EDS des plaquettes (figure 6.2.9) montre la présence des éléments Si, Al, Mg, K, Ca, Fe. Sur certains spectres apparaît l'élément soufre lié à la présence de matière organique.

La cartographie X des éléments permet de mettre en évidence les associations entre les éléments. Ainsi, les éléments Si, Al, Fe, Mg, K et Ca sont souvent présents sur les mêmes particules. Sur quelques grains isolés, il existe des concentrations en éléments Ca, Ca/S, Na/Cl indiquant respectivement la présence de grains de calcite, de gypse ou de NaCl (halite).

Pour les métaux, le plomb n'a jamais été observé, par contre le zinc est présent en très faible quantité (~0.2% en masse d'après l'analyse semi-quantitative) et uniformément réparti dans la majorité des particules ; il est très peu visible sur les cartes X de telle sorte que sa localisation est peu précise (figure 6.2.10).

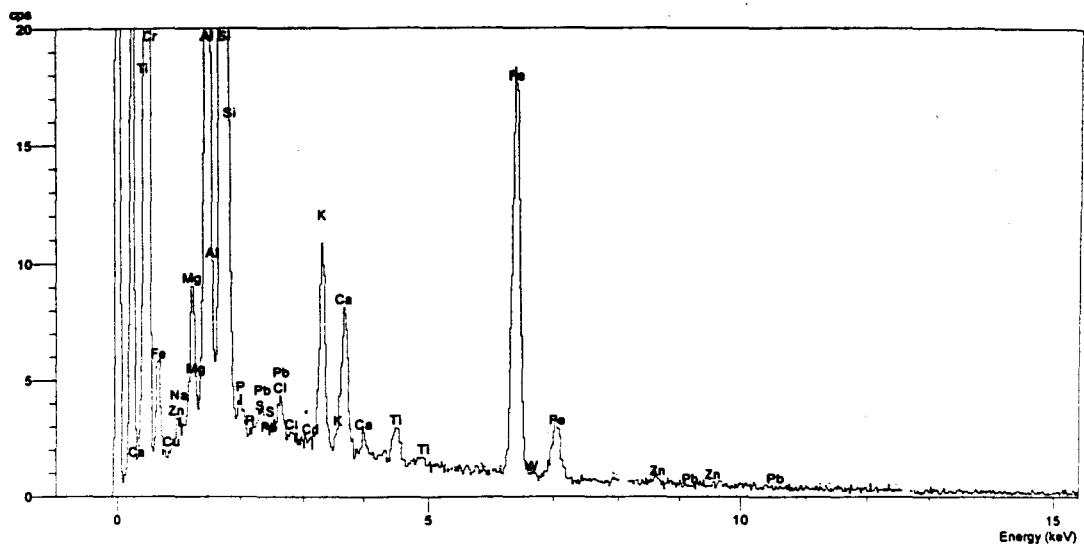


Figure 6.2.10 : Analyse en EDS d'une particule argileuse

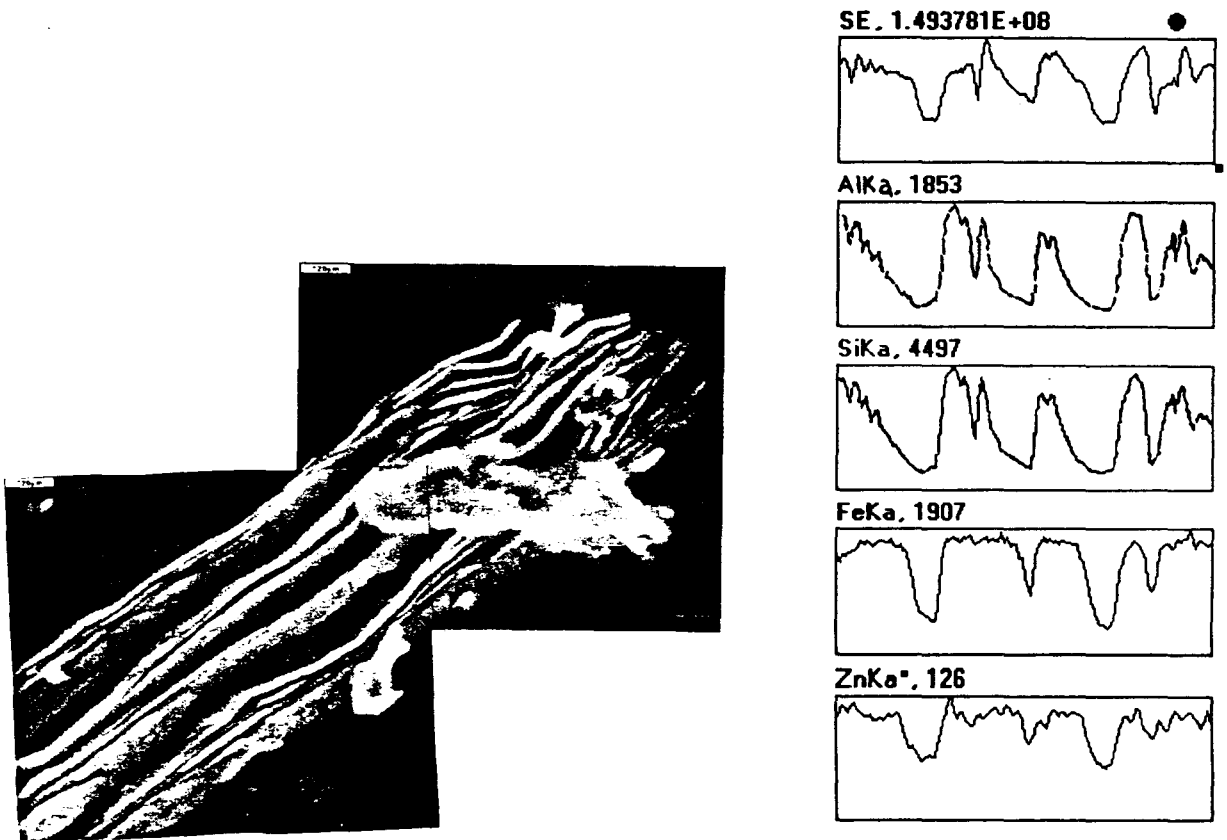


Figure 6.2.11 : Image en MEB d'une particule argileuse sur la tranche et profils d'analyse

Les profils d'analyse EDS d'une particule observée perpendiculairement aux feuillets (figure 6.2.11) pourraient indiquer une similitude de comportement entre le Fe et le Zn. En effet, les profils de ces éléments sont superposables. La comparaison du profil d'analyse du fer avec ceux des éléments Si et Al montre une superposition des pics de Si et Al par les pics de Fe. Même si les conditions d'analyse ne sont pas optimales (l'échantillon observé est de fort relief conduisant à des phénomènes "d'ombres"), la superposition des profils montrerait que l'élément fer dans cette fraction peut ne pas être uniquement structural, mais également présent entre les "paquets" de feuillet de l'argile, ce qui laisse supposer la présence d'oxydes et/ou hydroxydes de fer intimement liés aux minéraux argileux. Ceci est en accord avec les expériences de DRX qui ont montré que la fraction < 2µm contenait de la goethite et de la lépidocrocite.

Les observations et analyses réalisées au MEB-EDS sur la fraction <2µm mettent également en évidence une association possible entre Zn et les oxydes de fer dans les fines fractions du sol. Le type d'interaction n'a pu être mis clairement en évidence, la répartition diffuse du zinc sur l'ensemble des particules laisserait présager une coprécipitation ou une adsorption des métaux en surface des oxydes de fer, plutôt qu'une substitution isomorphique qui conduirait à la présence de grains d'oxydes isolés non observés dans cette fraction.

En outre, les résultats acquis ne permettent pas d'exclure l'association directe Zn-argile montrée par Hargé (1997).

3.1.2 ETUDE DE LA FRACTION TRAITÉE PAR NaCl :

Sur les images obtenues au MEB, nous observons très nettement la présence de particules argileuses, elles sont disposées en "paquets" de feuillets (figure 6.2.12), les particules plus floconneuses sont imputables à la matière organique. L'analyse EDS des particules argileuses révèle la présence systématique de fer en quantité importante (tableau 6.2.7) ce qui confirme l'analyse chimique réalisée par ICP. Les calculs de formules structurales à partir des données semi-quantitatives obtenues grâce aux intensités relatives des raies d'émission Kα de chaque élément ne permettent pas d'aboutir à la formule d'un composé défini. En effet, les données semi-quantitatives sont trop peu précises pour être utilisées en tant que telles.

Par ailleurs, les analyses montrent que le rapport Si/Al est du même ordre de grandeur quelle que soit l'analyse considérée. Sa valeur est d'environ 3 indiquant la présence de montmorillonite majoritaire (Newmann, 1987).

Tableau 6.2.7 : Analyses semi-quantitatives obtenues par EDS de la fraction traitée par NaCl en % massique*

N° d'analyse	Al	Si	Si/Al	Ca	Fe	Zn	Pb
1	13.7	42.4	3.1	5.2	32.7	0	0
2	15.5	46.9	3.0	4.2	25.7	1.1	0
3	15.2	42.2	2.8	4.2	25.9	0	6.7
4	10.5	30.9	2.9	5.7	48.6	0	0
5	17.0	49.0	2.9	3.9	25.4	1.1	0
6	16.8	48.5	2.9	3.7	28.1	0	0
7	15.9	47.6	3.0	4.8	26.8	0	0
8	7.1	19.1	2.7	1.8	12.4	0	39.8
9	12.1	38.6	3.2	3.3	24.3	0	15.3

*Les valeurs sont des % massiques en éléments normalisés à 100%

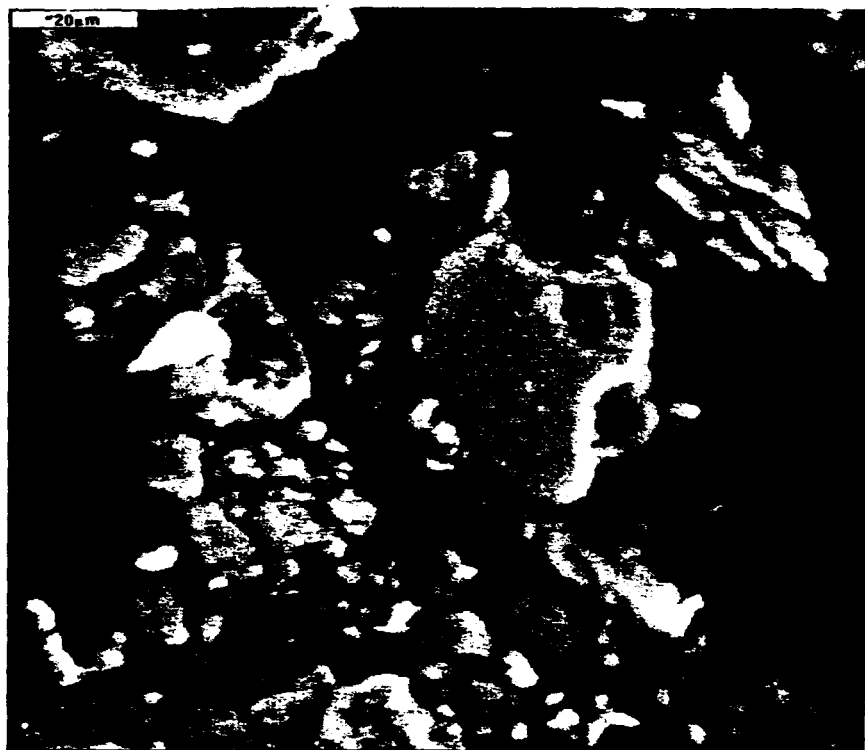


Figure 6.2.12 : Image en MEB des particules argileuses de la fraction traitée par NaCl

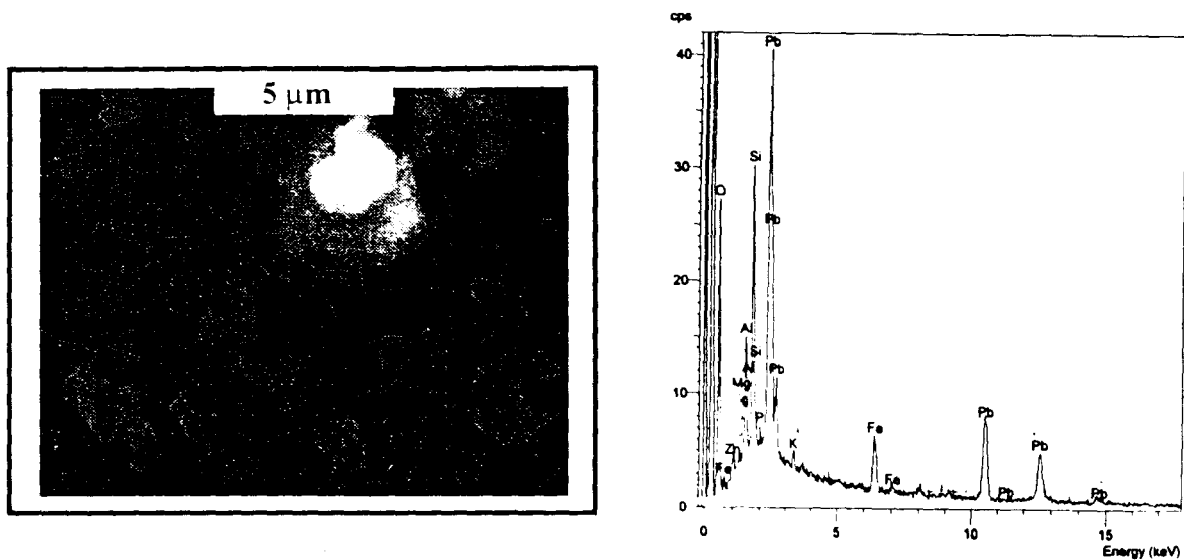


Figure 6.2.13 : Image en MEB (en rétrodiffusée) et analyse EDS d'une particule argileuse contenant du plomb (fraction traitée NaCl)

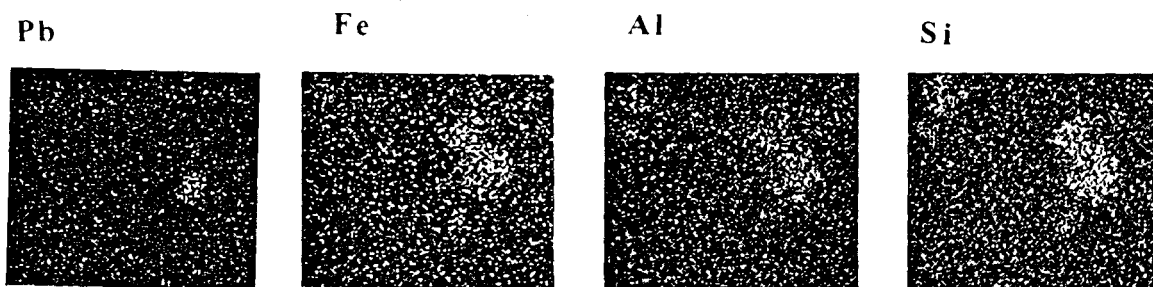


Figure 6.2.14 : cartographie-X d'une particule argileuse contenant du plomb (fraction traitée NaCl)

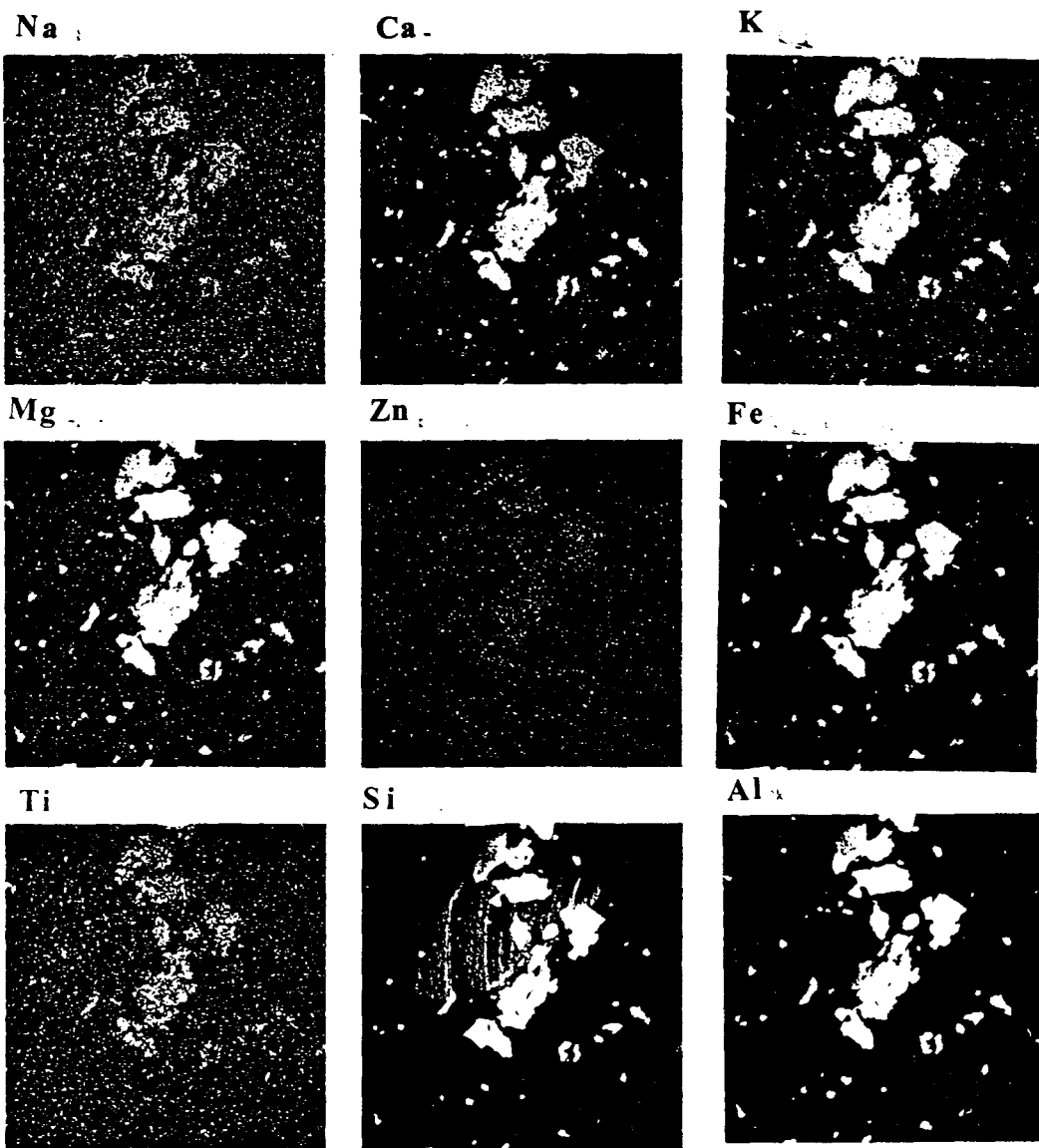


Figure 6.2.15 : Cartographie-X (microsonde électronique) d'un ensemble de particules argileuses de la fraction $< 2\mu\text{m}$

Quant aux métaux, le zinc semble avoir le même comportement que dans la fraction $< 2\mu\text{m}$ brute, c'est à dire qu'il se répartit uniformément sur/dans les particules argileuses. L'analyse ponctuelle des particules montre la présence des éléments Si, Al, Mg, K, Ca, Fe et Zn. Les teneurs en Zn mesurées dans les différentes particules sont souvent $< 1\%$ en masse et souvent peu visibles sur les cartes X de répartition des éléments car à la limite de détection.

En ce qui concerne le plomb, nous observons la présence de petites particules (de 0.1 à $1\mu\text{m}$) contenant de fortes proportions en Pb (de 7 à 40% en masse) dans une matrice d'aspect floconneux (figure 6.2.13). L'analyse EDS de ces particules indique la présence de Pb, Si, Al, K et Fe. L'interprétation de ces spectres est difficile car le diamètre du faisceau est supérieur à celui de la particule et conduit à l'analyse des particules proches.

Les cartographies X des éléments de la figure 6.2.14 indiquent que le plomb ne serait pas inclus dans la structure de l'argile mais sous forme de grains isolés déposés sur la surface d'un minéral argileux ou inclus entre les amas de feuillets. Nous sommes probablement en présence de composés de type Pb métallique, PbO, PbCO₃ ou hydroxyde de plomb dans une matrice argileuse, l'analyse EDS ne nous permet pas de faire la distinction entre ces différents composés.

3.2. ANALYSE PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE DE LA FRACTION $< 2\mu\text{m}$ BRUTE

L'analyse Microsonde de la fraction $< 2\mu\text{m}$ brute montre la présence de Si, Al, Fe, K, Ca, Na, Mg, Ti et Zn. Une cartographie X de chaque élément réalisée sur un ensemble de particules montre que leur répartition est assez homogène (figure 6.2.15). On remarque quelques concentrations en Si, Ca/Mg et Fe sur des particules différentes. L'analyse quantitative (en WDS) de ces particules nous permet de calculer leur formule brute et ainsi, de mettre en évidence les composés : SiO₂, CaCO₃ et CaMg(CO₃)₂ et FeOOH. Certains de ces composés ont déjà été identifiés en DRX.

Les résultats des analyses des particules argileuses sont présentés dans le tableau 6.2.8. Les résultats obtenus d'une analyse à l'autre présentent des teneurs élémentaires homogènes. Les analyses en DRX ont montré que la fraction $< 2\mu\text{m}$ brute était majoritairement composée de smectite dioctaédrique. Cependant, les pourcentages obtenus ne permettent pas de calculer une formule structurale sur la base des 11 oxygènes d'une smectite.

La comparaison de ces données avec les analyses élémentaires de minéraux argileux de référence (tableau 6.2.9) montre que les données sont comparables à celles d'une smectite riche en fer. Toutefois, on remarque une déficience en SiO₂ par rapport à la composition d'une smectite pure et des teneurs élevées en Fe₂O₃ et K₂O. Le potassium est un élément significatif des illites, les teneurs en K₂O observées sont proches de celles mesurées pour des minéraux interstratifiés illite/smectite. En conséquence, nous supposons d'après les analyses chimiques et DRX que les particules analysées pourraient être soit un mélange soit une interstratification de smectite riche en fer et d'illite. Les proportions élevées en fer indiquent la présence d'oxydes et/ou hydroxydes probablement intimement liés aux minéraux argileux, expliquant ainsi l'homogénéité des analyses.

En ce qui concerne les métaux, seul le zinc a été identifié. L'analyse quantitative obtenue par microsonde en indique de 0.2 à 0.5% en poids d'oxydes (tableau 6.2.8), soit 2000 à 5000 ppm

Tableau 6.2.8 : Pourcentages en masse d'oxydes obtenus à partir des analyses microsonde de la fraction < 2µm

N° analyses	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	TiO ₂	ZnO	total
1	44.33	16.41	21.80	2.17	0.21	2.50	2.34	0.79	0.22	90.74
2	44.96	15.93	17.50	2.18	0.11	1.52	2.17	0.45	0	84.79
3	46.24	16.45	20.70	2.28	0.18	1.95	2.43	0.39	0.46	91.11
4	41.77	15.40	16.80	2.06	0.28	2.00	2.10	0.19	0.43	81.04
5	46.04	16.14	18.90	2.33	0.50	3.45	2.20	0.57	0.29	90.44
6	45.57	15.59	17.00	1.97	0.15	1.90	2.02	0.37	0.26	84.86
7	42.02	15.38	17.07	2.11	0.26	2.69	2.76	0.4	0.49	83.18
8	42.00	13.41	14.88	1.71	0.14	2.59	2.46	0.38	0	77.66
9	48.12	15.31	16.99	1.9	0.24	2.28	3.06	0.4	0.37	88.67
10	40.73	14.38	15.96	1.8	0.23	1.64	2.25	0.31	0.63	77.93
11	43.9	14.46	16.05	1.96	0.18	1.56	2.47	0.4	0.58	81.58
12	41.49	13.94	15.47	1.75	0.15	1.8	2.39	0.37	0.17	77.53
13	42.81	15.27	16.94	2.02	0.31	2.01	2.14	0.49	0	81.99
14	44.03	14.52	16.11	1.68	0.27	1.77	2.47	0.56	0.35	81.76
15	47.4	16.83	18.68	2.36	0.26	2.04	1.92	0.58	0	90.07
16	44.87	14.37	15.95	1.91	0.25	2.49	2.14	0.37	0.54	82.89
17	37.73	13.1	14.54	1.77	0.2	1.92	1.86	1.18	0.35	72.65
18	38.38	12.59	13.97	1.51	0.11	1.76	1.99	0.63	0.28	71.22

Tableau 6.2.9 : Composition chimique indicative de certains minéraux argileux de référence (valeurs en poids d'oxydes obtenues à partir d'analyses par microsonde)

minéraux	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	TiO ₂
smectites dioctaédriques								
montmorillonite (saturée Na) (1)	55.68	19.42	6.51	2.3	2.48	-	-	0.8
montmorillonite (bentonite) (3)	57.5	20.3	2.9	3.13	1.3	0.2	0.3	0.1
montmorillonite (2)	56.6	20.06	3.19	3.1	2.17	0.68	0.45	0.06
montmorillonite riche en Fe (1)	52.3	4.43	22.73	2.20	1.26	1.21	0.06	0.05
smectite riche en Fe (1)	49.29	13.47	13.45	2.1	0.13	2.07	0.67	0.1
beidellite (2)	55.8	28.6	0.41	2.03	0.09	2.23	0.48	0.26
nontronite (1)	42.4	5.6	32.53	0.32	-	-	5.14	-
nontronite (1)	45.8	0.7	45.3	0.3	3.55	-	-	-
nontronite (2)	51.46	2.2	24.7	3.27	1.06	1.45	0.24	0.05
smectites trioctaédriques								
saponite (1)	51.4	9.0	10.7	26.1	0.04	3.2	0.12	-
saponite (2)	50.25	4.44	0.5	23.81	0.76	1.7	0.1	0.03
saponite riche en Fe (1)	39.64	9.05	16.01	15.8	0.71	2.93	-	-
illites								
illite (2)	51.25	23.53	2.02	3.32	0.05	0.59	7.61	0.17
illite (3)	49.3	29.0	2.3	1.3	0.1	0.7	7.5	0.1
glauconite (1)	49.11	9.41	24.0	3.06	0.03	0.35	8.68	0.04
I/S illite/smectite								
illite-smectite 60% smectite (1)	53.7	19.0	3.04	3.9	1.89	0.78	2.3	0.07

(1) D'après Newmann (1987) ; (2) D'après Deer et al (1992) ; (3) D'après Baize (1988)

de ZnO en moyenne dans la fraction, valeurs du même ordre de grandeur que celles mesurées en ICP dans cette même fraction.

Les analyses ne permettant pas le calcul d'une formule structurale il n'est pas possible de mettre en évidence l'éventuelle présence d'une argile zincifère. Les résultats obtenus à la microsonde nous permettent juste de montrer que le zinc est intimement lié au mélange argile - oxydes de fer sans pouvoir faire la distinction entre les associations Zn-argile ou Zn-oxyde.

3.3. OBSERVATIONS EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION ET MICROANALYSES

Nous avons observé et analysé par MET-EDS les fractions $< 2\mu\text{m}$ brute et $< 0.1\mu\text{m}$. Les résultats des analyses effectuées par EDS sur quelques particules observées sont présentés dans le tableau 6.2.10.

3.3.1 ETUDE DE LA FRACTION $< 2\mu\text{m}$

Les images obtenues en transmission montrent différents types de particules présentant des faciès différents. La figure 6.2.16 montre l'image d'un ensemble de particules. Ainsi nous pouvons identifier :

- des particules filamenteuses où l'on peut deviner les empilements des feuillets d'argile,
- des particules sphériques. Nous notons que ces granulats ne sont pas dispersés dans l'échantillon mais plutôt concentrés,
- la présence de zones grises,
- des particules noires et denses de taille importante plutôt caractéristiques de particules d'oxydes observées au MET par d'autres auteurs (Cornell et Schwertmann, 1996),
- des particules opaques d'aspect floconneux, identifiées comme étant des particules de matière organique (Jaunet et al., 1998 ; Chenu et Tessier, 1995).

Les analyses EDS des différentes particules (tableau 6.2.10) montrent que les particules denses contiennent principalement du fer. Leur faciès indiquerait plutôt des composés cristallisés. L'analyse des granules montre également la présence d'oxyde de fer. La taille des grains et leur forme sphérique témoignerait plutôt de la présence d'hématite ou de goethite (Schwertmann et Cornell, 1988). La zone grise est probablement un gel d'oxyhydroxyde de fer. Ces informations seraient à compléter avec la diffraction électronique car seule celle-ci donne une indication sur l'état cristallin du composé. Enfin, les particules filamenteuses sont probablement des mélanges intimes de minéraux argileux et d'oxydes de fer. En effet les teneurs en Fe sont trop élevées pour être uniquement du fer structural.

Parmi les métaux, seul le zinc a été identifié, il est présent dans tous les types de particules observées : les granules d'oxyde en contiennent 8%, le gel d'hydroxyde de fer 10% et les particules filamenteuses 4%. La plus faible proportion (~3%) est détectée dans les particules noires et denses attribuées aux oxydes de fer cristallisés.

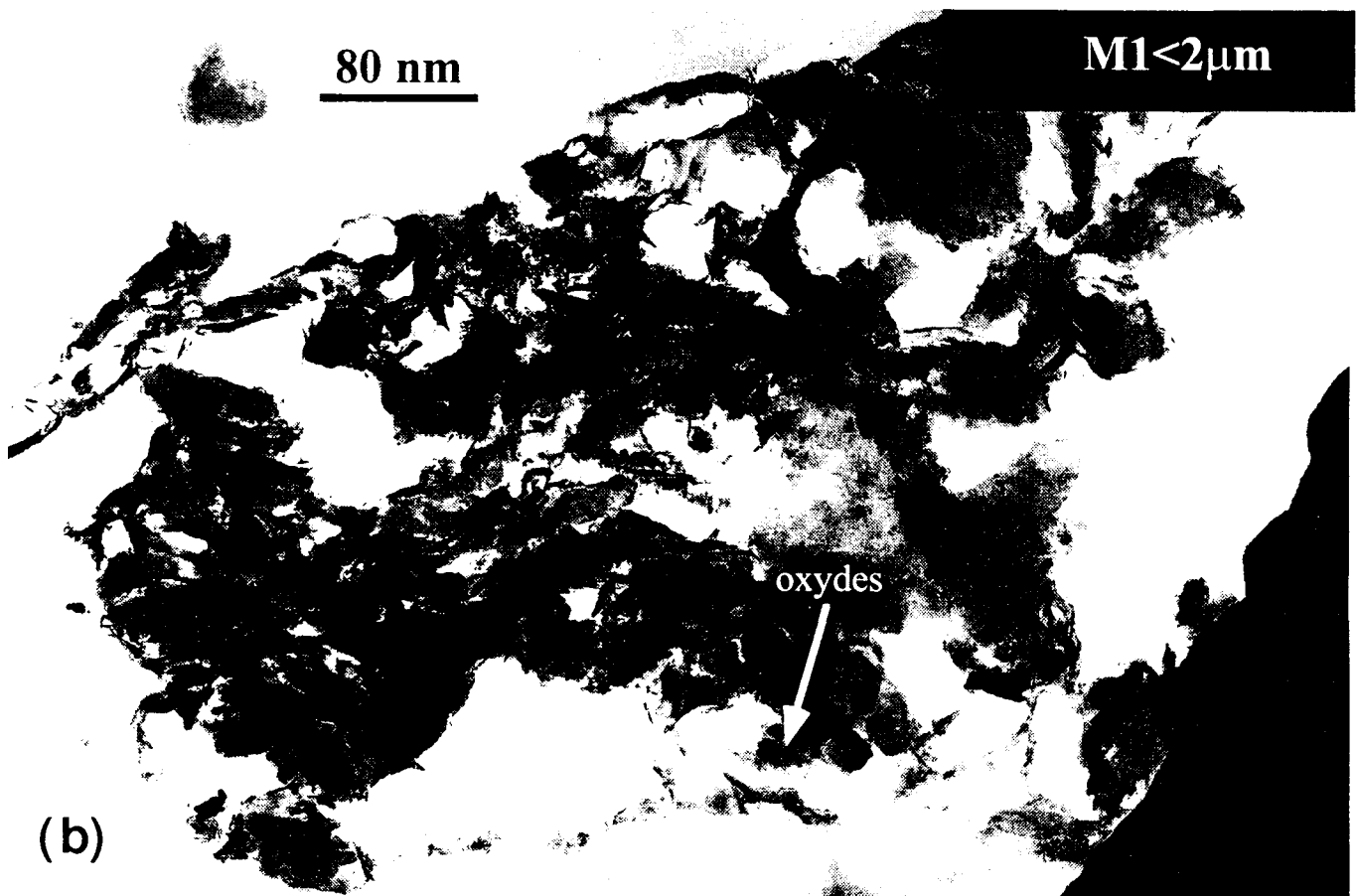
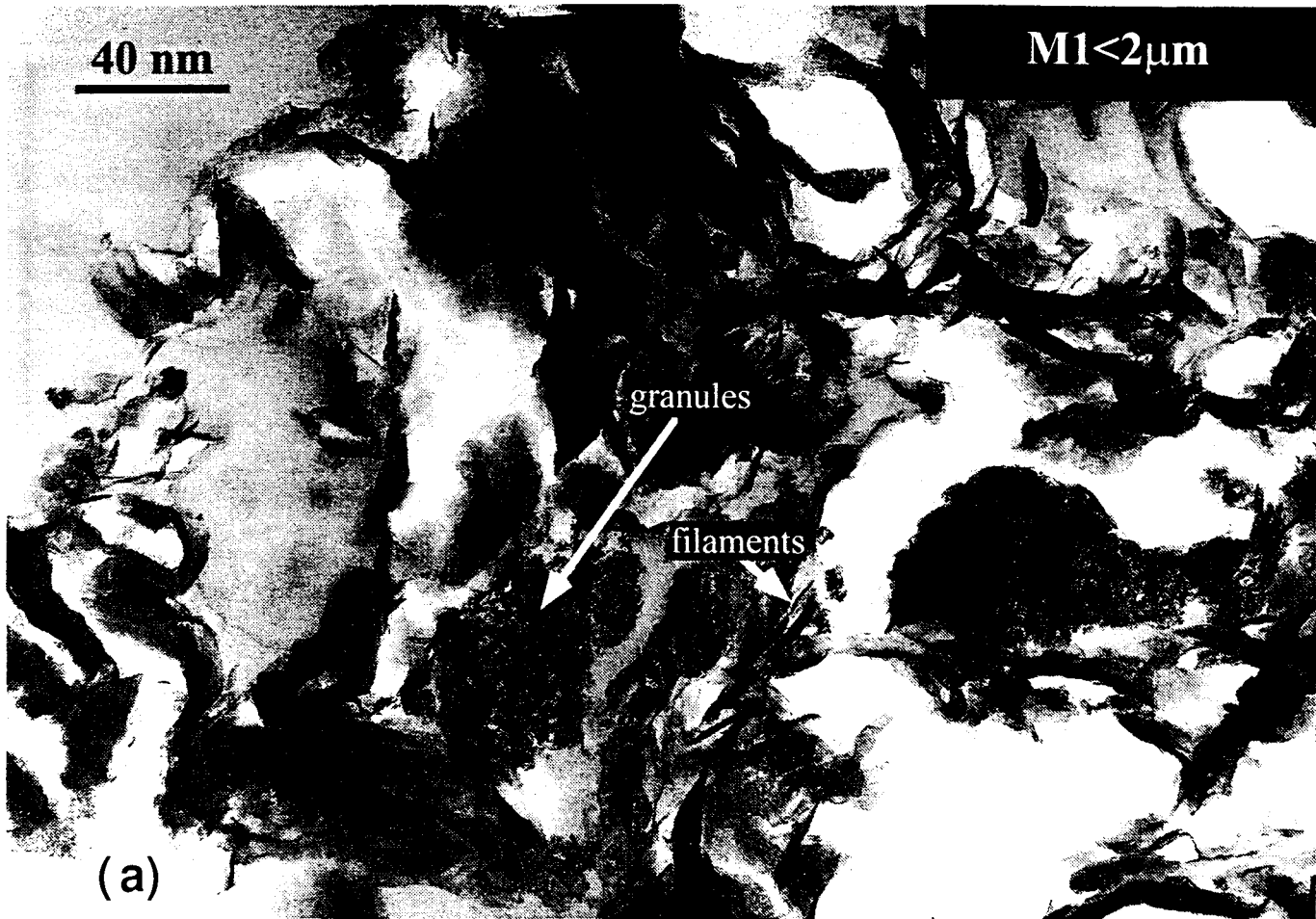


Figure 6.2.16 : Images au MET des particules <math>< 2\mu\text{m}</math>. (a) x 26000; (b) x 13000

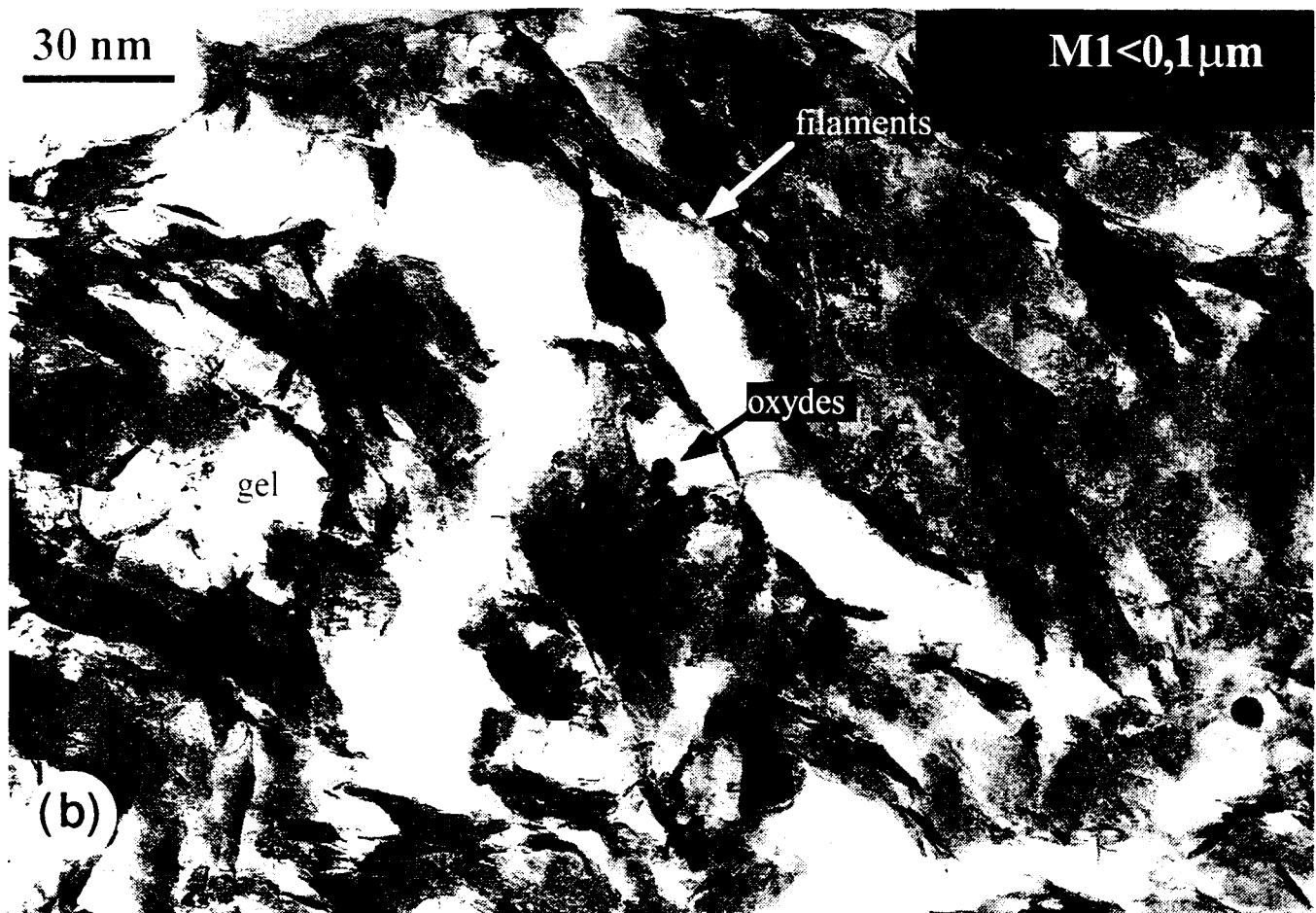
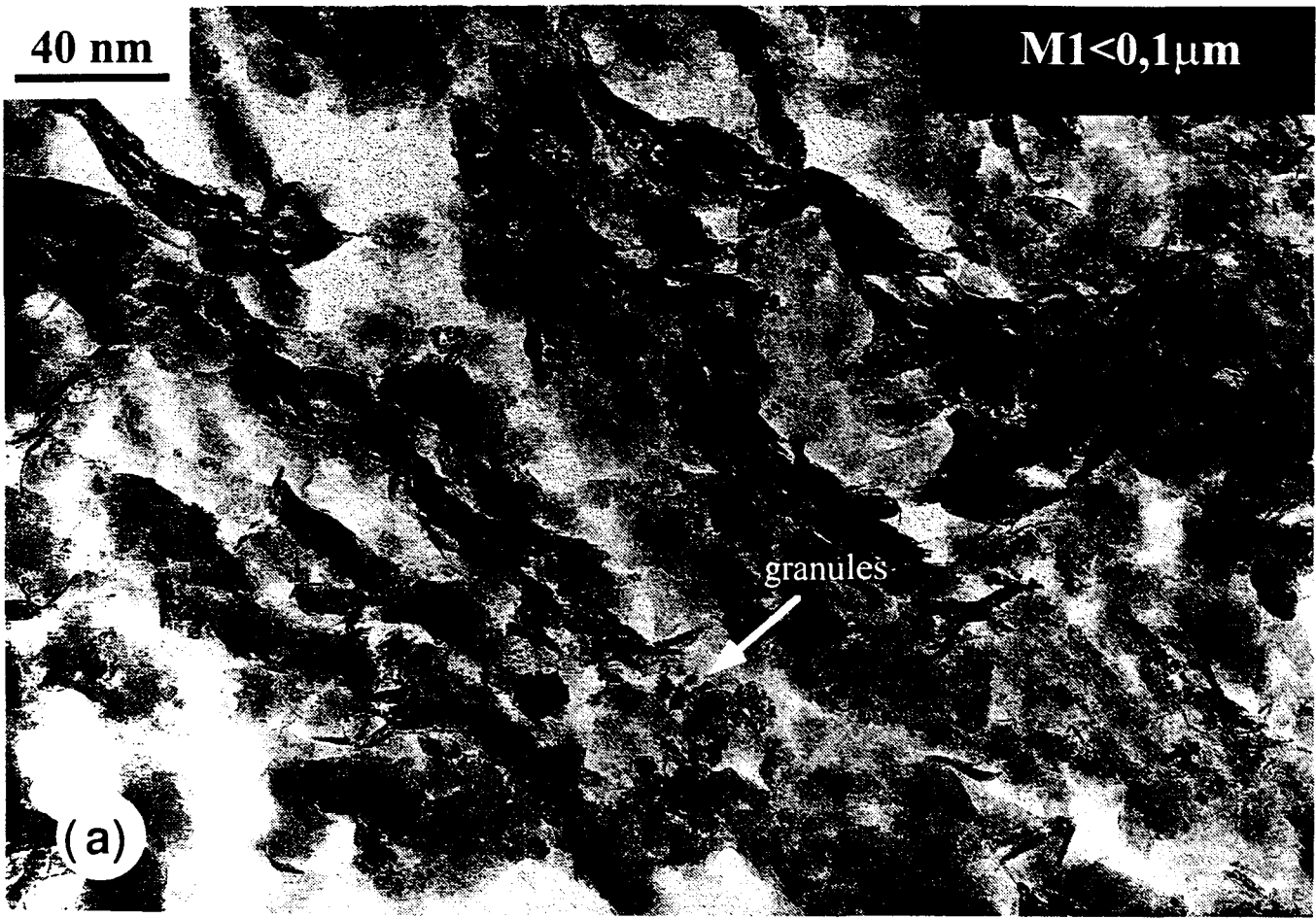


Figure 6.2.17 : Images au MET des particules < 0,1 μ m. (a) x 26000; (b) x 33000

3.3.2 ETUDE DE LA FRACTION < 0.1µm

Les images obtenues au MET (figure 6.2.17) montrent des amas de particules de morphologie filamenteuse, se présentant sous forme d'amas opaques aux électrons. Ces particules argileuses sont incluses dans une matrice diffuse de matière organique d'aspect granuleux. On observe également des amas de granules de très petite taille ou des grains noirs isolés souvent situés aux abords des minéraux argileux. Il devrait s'agir, d'après leur morphologie de particules d'oxydes. Enfin, on note la présence de zones blanches ou grises indiquant plutôt la présence de gels.

Les résultats des analyses EDS des différentes particules montrent que :

- les particules filamenteuses et les zones blanches sont constituées de Al, Si, Mg, K, Ca et Fe témoignant de la présence de minéraux argileux ou d'un mélange d'argiles,
- les amas de granules (analyses 8, 9 et 10) ont des compositions voisines de celles des particules en filaments avec des proportions en Fe légèrement supérieures (tableau 6.2.10). Ces particules seraient donc attribuables à des minéraux argileux de taille submicronique,
- les grains noirs isolés sont principalement des oxydes de fer (analyse 3 et 10) ou de titane (analyse 11), enrobés pour certains dans une matrice argileuse,
- les zones grises sont constituées de Si et K en forte proportion (75 et 8.5%) avec très peu de Fe (2%).

En ce qui concerne les métaux, seul le zinc a été détecté. Il est localisé en proportion variable de 0.8 à 2% dans les amas de granules et dans les grains noirs contenant du fer, c'est à dire essentiellement associé aux oxydes et/ou hydroxydes de fer.

4. SPECIATION DES METAUX DANS LA FRACTION < 2 µm

La fraction fine du sol < 2µm contient près de 70% des métaux totaux. L'analyse des métaux totaux dans les fractions granulométriques <0.1µm, 0.1-1µm et 1-2µm a montré que le plomb et le zinc sont répartis dans l'ensemble des fractions, sans accumulation particulière. Leur spéciation est apparemment indépendante de la taille des particules des phases porteuses. Le fractionnement chimique par traitement à l'hydroxylamine a révélé une affinité du plomb et du zinc pour les composés du fer. Cependant, l'analyse des résidus de traitement par DRX a mis en évidence une altération partielle des argiles ne permettant pas d'exclure une association argiles-métaux. Le traitement chimique par la soude a permis de montrer que les composés majoritaires cristallisés dans la fraction < 2µm sont les oxyhydroxydes de fer goethite et lépidocrocite. Ils se présentent alors comme des phases porteuses possibles pour les métaux. Les expériences de microscopie électronique mettent en évidence une association fer-zinc. En effet, le zinc est toujours associé à des teneurs élevées en fer et est uniformément réparti sur les particules ou associé à des grains d'oxydes. Le mécanisme d'association oxyhydroxydes de fer et zinc est décrit dans la littérature (Schlegel et al., 1997) comme une adsorption spécifique du zinc par les composés du fer. En outre, ni les essais de calcul de formules structurales à partir des microanalyses, ni les observations ne permettent d'exclure une association du zinc avec les minéraux argileux. Des travaux récents réalisés par EXAFS sur des échantillons de

Tableau 6. 2.10 : Analyses semi-quantitatives obtenues par EDX sur des particules observées au MET

morphologie des particules	N° analyse	Al	Si	K	Mg	Ca	Fe	Ti	Zn
fraction < 2µm brute									
particule filamenteuse	1	5,10	9,04	1,78	-	-	80,25	-	3,82
grain noire et dense	2	-	-	0,22	-	-	97,05	-	2,74
zone grise	3	-	-	-	-	-	90,11	-	9,89
particule filamenteuse	4	11,52	19,27	2,28	-	-	59,18	-	7,75
amas de granules	5	-	-	-	-	-	91,81	-	8,19
fraction < 0,1 µm									
amas de particules filamenteuses	1	28,34	56,49	2,59	-	-	12,57	-	-
zone grise	2	14,09	75,40	8,53	-	-	1,98	-	-
grain noire et dense	3	10,20	16,21	-	-	-	72,31	-	1,28
particule filamenteuse	4	28,82	48,36	2,32	5,22	1,35	13,93	-	-
zone blanche	5	20,69	49,29	2,84	5,88	2,43	18,86	-	-
zone blanche	6	21,75	48,16	2,14	8,74	-	19,22	-	-
amas de granules	7	23,13	47,57	2,05	6,72	1,31	17,16	-	2,05
amas de granules	8	22,33	47,57	2,52	6,60	1,75	17,48	-	1,75
amas de granules	9	19,56	39,72	3,02	9,07	2,02	24,60	-	2,02
petit grain noir	10	8,85	12,85	0,67	3,01	0,83	72,95	-	0,83
grain noire et dense	11	9,20	13,60	1,15	2,87	-	7,47	65,71	-

* valeurs exprimées en % massique de chaque élément normalisé à 100%

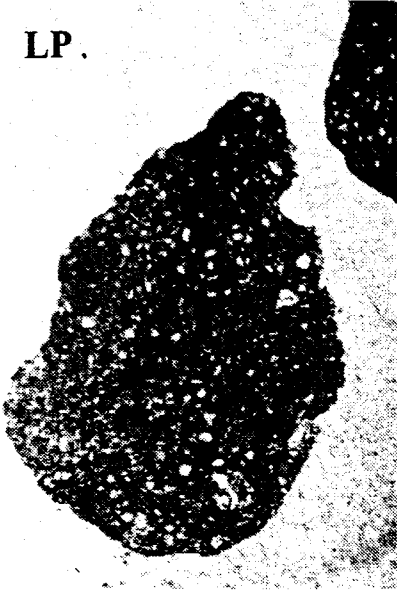
sol de la région étudiée Hargé (1997) et Morin et al. (1998) ont montré que le zinc était piégé par des argiles magnésiennes trioctaédriques conduisant à la formation d'argiles de type laponite, c'est à dire une smectite trioctaédrique synthétique (Hargé, 1997) ou à la coprécipitation d'aluminosilicates de zinc en surface des argiles (Morin et al., 1998). Les techniques utilisées ne nous permettent pas de conclure à cette échelle.

Par ailleurs, le plomb n'a jamais été observé dans les échantillons $< 2\mu\text{m}$ ou $< 0.1\mu\text{m}$, ce qui laisse supposer qu'il est présent sous la forme de grains isolés non observés lors de nos expériences MEB-EDS ou MET-EDS.

Les expériences réalisées sur la fraction traitée par NaCl de la fraction $< 2\mu\text{m}$ a montré que cette fraction était similaire d'un point de vue minéralogique à la fraction $< 2\mu\text{m}$ totale. Cependant les concentrations en plomb et en zinc sont légèrement supérieures. Comme précédemment, le zinc est uniformément distribué sur les particules des minéraux argileux, associé à de fortes teneurs en fer. Par contre, le plomb non identifié jusqu'alors, est, dans cette fraction, observé sous forme de grains isolés de composés du plomb (PbO ou/et PbCO_3 ou/et Pb(OH)_2 ou/et PbS ou/et PbSO_4). L'influence du traitement par CaCl_2 puis NaCl permettant la dispersion des argiles, sur la spéciation du plomb et du zinc n'a pas été mise en évidence.

1 mm

LP .



LPA

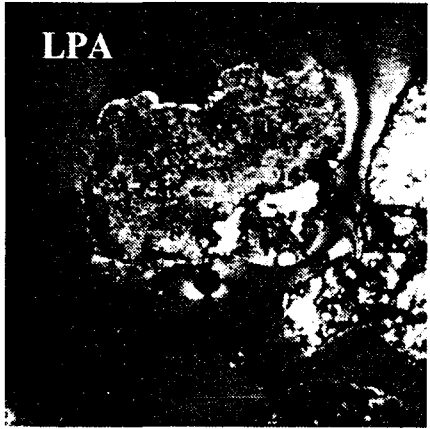


(a) agglomérat de quartz et de mica dans une matrice oxyde

LP



LPA

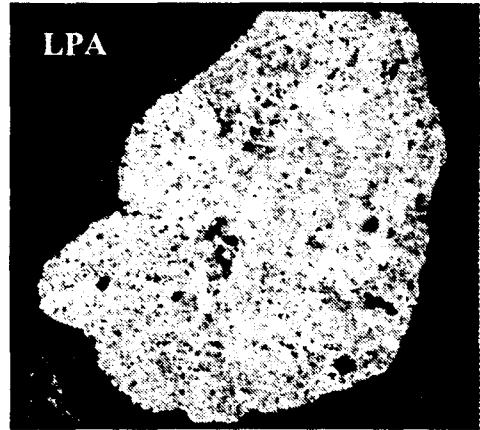


(b) fragment d'oxyde de fer contenant de la calcite

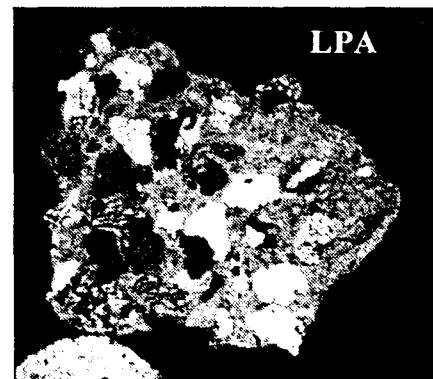
Figure 6.3.1 : Particules Rouges



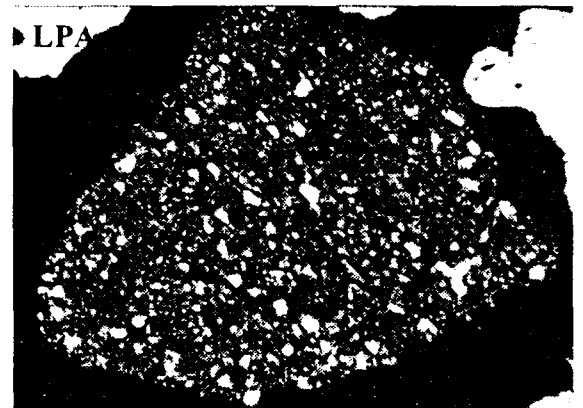
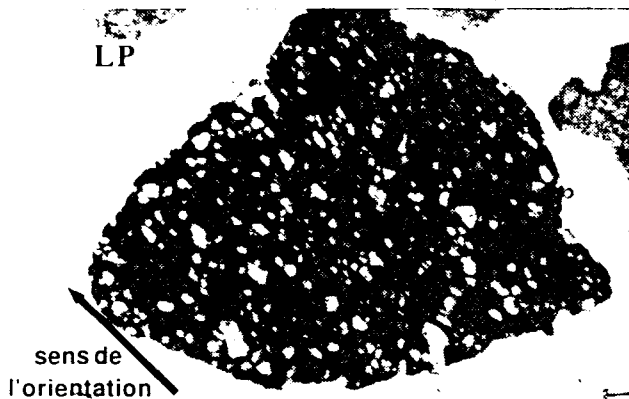
(a) fragment de calcite cristallisée



(b) grès à matrice argilo-carbonatée



(c) quartz et mica blancs dans matrice argilo-carbonatée



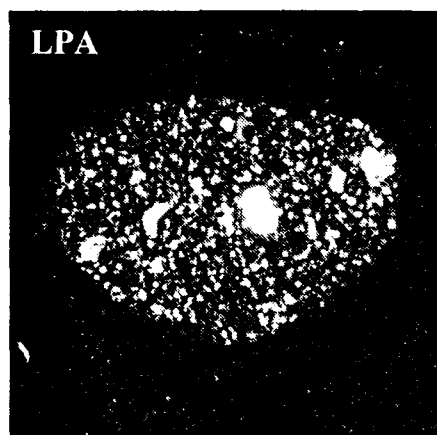
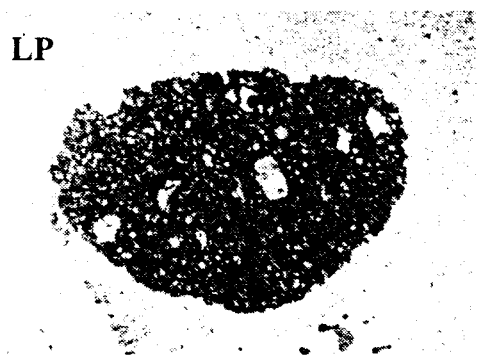
(d) fragment lithique

(grains d'oxydes cristallisés ou amorphes et de nombreux grains de quartz orientés)

Figure 6.3.2 : Particules blanches



(c) agrégats argilo-organiques fissurés
(dans les veinules précipités d'oxydes et de carbonates)



(b) agrégats argilo-organiques enrobant des grains de quartz et d'oxydes



bourgeons rouges en bord de pore de scorie

(a) Scories à l'aspect "bulleux"

Figure 6.3.3 : Particules noires

PARTIE 3 : ETUDE DES FRACTIONS DE DIFFERENTES COULEURS (ETUDE DES LAMES MINCES)

Malgré des concentrations en métaux peu importantes dans la fraction grossière du sol, le facteur d'enrichissement en métaux Pb et Zn dans certaines fractions colorées est relativement important (x 2). Par ailleurs, ce type de séparation nous permet de différencier facilement les minéraux entre eux. Nous avons vu que les métaux étaient liés principalement aux fractions oxydes et carbonates. Cette technique de séparation permet d'isoler grossièrement les oxydes et les carbonates contenus dans des particules > 500µm sans traitement particulier.

1. OBSERVATION PAR MICROSCOPIE OPTIQUE DES LAMES MINCES

Les observations morphologiques et microstructurales des particules colorées sont réalisées sur les échantillons des fractions colorées imprégnés dans la résine et préparés sous forme de lames minces. L'observation en microscopie optique en lumière polarisée (LP) et lumière polarisée analysée (LPA) des lames permet d'identifier la nature minéralogique des particules en utilisant les propriétés optiques des minéraux la composant.

Ainsi, les particules rouges sont composées (figure 6.3.1) :

- de quartz et de micas dans une matrice d'oxyde amorphe (a)
- de mélange d'oxydes de fer amorphes ou cristallisés
- de fragments d'oxydes de fer contenant de la calcite (b)

Les particules blanches sont essentiellement constituées (figure 6.3.2) :

- de carbonates contenant ou non des précipités d'oxydes de fer (a)
- des grès à matrice argileuse et/ou carbonatée ou siliceuse (b)
- des grauweekes contenant de nombreux grains d'oxydes
- des quartz et des micas blancs dans une matrice argilo-carbonatée (c)
- de fragments lithiques contenant des grains d'oxydes cristallisés ou amorphes et de nombreux grains de quartz orientés en strates dans une matrice argilo-organique (d)

Les particules noires contiennent (figure 6.3.3) :

- des grains de charbons
- des scories à l'aspect bulleux (a)
- des agrégats de minéraux argileux et de matière organique du sol enrobant des petits grains de quartz et d'oxydes (b)
- des agrégats argilo-organiques fissurés et contenant dans ces veinules des précipités d'oxydes et de carbonates (c)

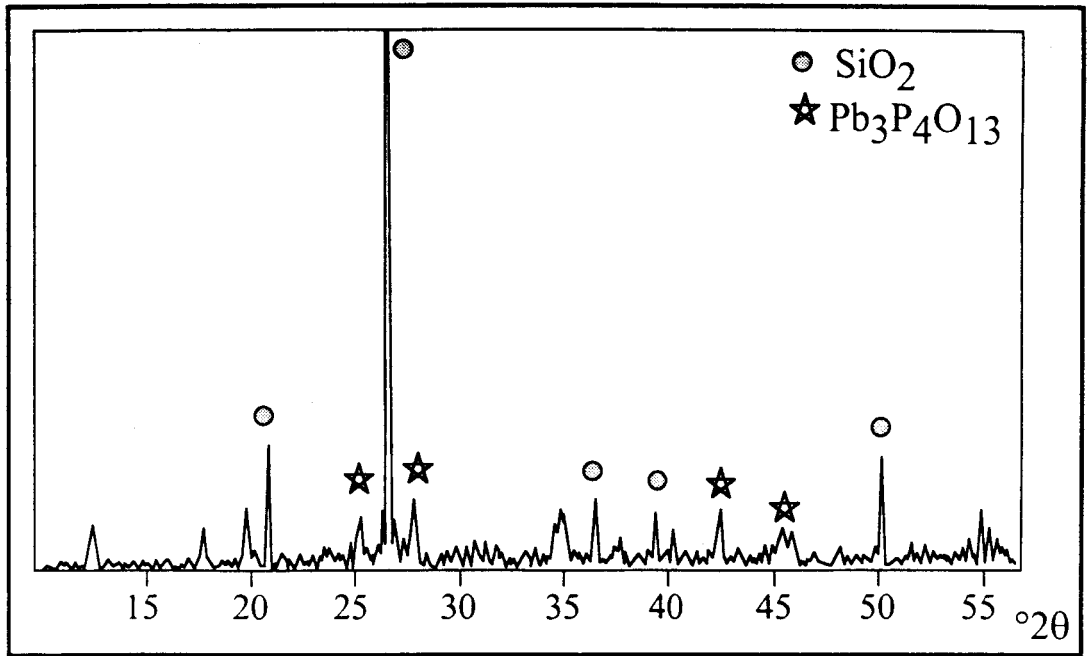


Figure 6.3.4 : Diffractogramme de la fraction noire

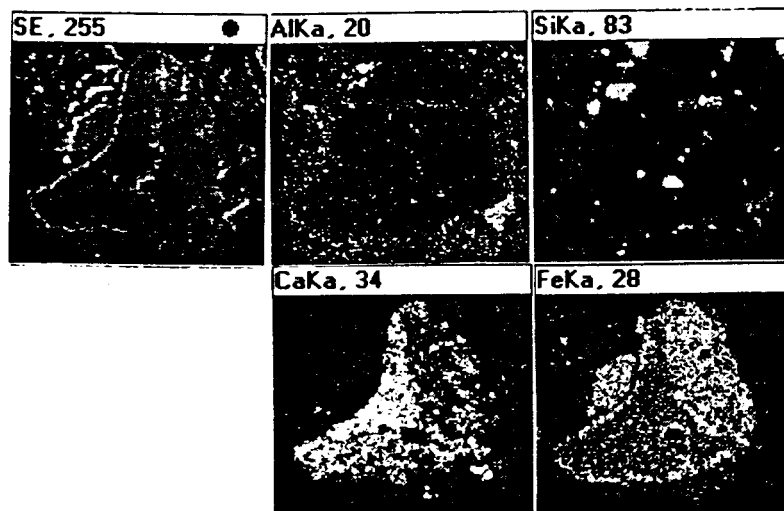


Figure 6.3.5 : Fraction noire : Cartographie- X en MEB d'un grains d'oxyde contenant du plomb

2. ETUDE DES FRACTIONS COLOREES EN DIFFRACTION DES RAYONS-X

L'identification des composés cristallisés majoritaires dans les fractions colorées est réalisée par DRX sur les échantillons broyés. Les résultats des analyses sont résumés dans le tableau 6.3.1.

Tableau 6.3.1 : Composés identifiés par DRX dans les fractions colorées

fractions	composés identifiés	référence JCPDS	Abondance
grains rouges	Goethite	29-0713	+++
	Ferrihydrite	29-0712	+
	Quartz	33-1161	+++
	Calcite	5-0586	++
grains noirs	Anatase	21-1772	+
	Quartz	33-1161	+++
	Birnessite		+
	$Pb_3P_4O_{13}$	45-0652	+
grains blancs	Quartz	33-1161	+++
	Calcite	5-0586	+++

+++ très abondant ++ abondance moyenne + à l'état de trace

Les diffractogrammes obtenus permettent de mettre en évidence dans la fraction rouge des composés du fer, essentiellement sous forme de goethite, mais également du quartz et de la calcite. Dans la fraction blanche, le quartz et la calcite sont les seuls composés identifiés. Enfin, la fraction noire se compose de quartz, d'oxyde de manganèse, d'oxyde de titane et nous y avons identifié du phosphate de plomb $Pb_3P_4O_{13}$ (figure 6.3.4) à partir de ses trois raies les plus intenses.

Les analyses par DRX des fractions colorées nous ont permis de confirmer que la fraction rouge contient des oxydes de fer, la fraction blanche du quartz et des carbonates, et la fraction noire des oxydes. Les composés non cristallisés devraient être identifiés à partir des lames minces par microspectrométrie Raman.

3. OBSERVATIONS ET ANALYSES EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

L'analyse par microsonde électronique des différentes lames (rouge/blanche/noire) nous permet d'identifier les particules contenant des métaux. Puis, certaines particules, observées en microscopie optique et analysées à la microsonde électronique, sont également caractérisées en MEB-EDS dans le but de réaliser des cartographies X de répartition des éléments.

Les microanalyses indiquent de fortes teneurs en plomb (1 à 5% selon les grains). Les teneurs en zinc ne sont jamais supérieures à 0.6%.

Ainsi on retrouve le plomb en forte proportion dans deux fractions, les particules blanches (1) et les particules noires (2) (tableau 6.3.2).

Tableau 6.3.2 : Analyse par microsonde des particules contenant des fortes teneurs en plomb et en zinc

Analyse	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Pb
Particules blanches											
Fragment lithique (figure 6.3.2 d)											
1	0.51	1.56	3.92	22.44	8.55	1.39	0.04	0	16.04	0.15	3.09
2	0.35	1.74	3.94	21.65	9.40	3.52	0.07	0	16.1	0	1.3
3	0.78	1.52	6.73	19.54	6.75	1.93	0.14	0.05	14.14	0	1.41
4	0.38	1.33	7.69	19.06	7.51	1.65	0.08	0.03	13.91	0	2.37
5	0.37	0.39	4.79	2.63	0.24	3.17	24.56	0.95	19.19	0.09	1.74
6	0.29	2.07	4.30	22.18	10.65	0.853	0	0.1	12.82	0	4.61
7	0.335	2.73	3.97	23.00	9.95	3.15	0.03	0	13.76	0.14	2.46
8	0.36	0.23	2.59	33.56	0.41	5.04	0	0	0.573	0	1.6
quartz et mica dans matrice argilo-carbonatée (figure 6.3.2 c)											
9	0.80	1.91	6.12	22.78	6.59	0.42	0.1	0.04	15.59	0.03	3.1
10	0.56	1.36	7.48	18.07	5.18	0.34	0.1	0.1	13.62	0.1	2.04
11	0.41	2.09	4.83	22.99	9.49	2.79	0	0.03	13.25	0.04	3.14
12	0.13	0.15	3.13	0.27	0.06	0.83	30.04	1.35	22.28	0.02	1.48
particule de calcite (figure 6.3.2 a)											
13	0.74	0.49	2.64	0.602	0.95	6.99	0	0.04	0.12	0.3	1.88
14	0.86	0.51	1.64	0.17	1.23	8.07	0	0	0.14	0.41	1.89
Particules noires											
Agrégat argilo-organique contenant des oxydes de fer (figure 6.3.3 b)											
1	0.05	0.18	0.5	1.99	0.08	20.31	0.1	0.15	21.92	0.42	0.80
2	0.04	0.32	1.48	4.77	0.26	1.56	0.01	0.16	48.79	0.72	1.95
3	0.03	0.24	0.96	2.72	0.24	2.34	0.1	0.12	40.82	0.91	2.44
5	0.06	0.15	0.78	1.47	0.03	1.85	0	0.07	43.03	0.78	1.68
5	0	0.15	0.58	2.11	0.12	1.38	0.02	0.19	38.28	0.35	1.0
Agrégat argilo-organique présentant des fissures (figure 6.3.3 c)											
6	0.16	0.55	1.29	0.07	0.07	7.59	0.03	0	0.17	0.24	1.16
7	0.18	0.48	1.50	1.35	0.27	6.57	0.03	0	0.63	0.26	1.01

1/ Dans la fraction blanche :

- Le plomb est présent (de 1.3 à 4.6 %) dans des petits grains, oranges en lumière réfléchie, contenus dans des fragments d'argilite gréseuse et carbonatée. Les grains de quartz sont orientés, nous laissant supposer que nous sommes en présence d'un fragment lithique (figure 6.3.2 d). L'analyse des grains oranges (tableau 6.3.2 analyses 1 à 4 et 6 et 7) indique la présence de Fe en forte proportion (13 à 22%). Les éléments Si, Al, Mg, Ca et K présents sur la même analyse, en teneurs non négligeables, sont plutôt significatifs de la matrice.

Dans la même particule, le plomb est présent dans des particules contenant majoritairement du silicium (tableau 6.3.2 analyse n° 8) et dans des grains noirs d'oxyde de fer riches en titane (24 %)

- On retrouve le Pb (1.9 %) dans des particules contenant majoritairement du calcium (figure 6.3.2 a et tableau 6.3.2 analyses 13 et 14). Cependant, les particules analysées brûlent sous le faisceau indiquant probablement la présence d'une matrice constituée d'un mélange de calcite et de matière organique.

- Enfin, Pb est présent dans des grains noirs des grains noirs (tableau 6.3.2 analyses 9 à 12) des particules argilo-carbonatées (figure 6.3.2 c) en association avec Fe et/ou Ti.

2/ Dans la fraction noire :

Dans cette fraction, les métaux Pb et Zn sont toujours présents dans deux types de particules.

Le premier type de particules (figures 6.3.3 b et c) correspond à des grains de forme irrégulière, de couleur marron à noir en LP et d'aspect grumeleux. En LPA, la couleur ne change pas. La matrice est probablement un mélange d'argile et de matière organique. Dans cette matrice on observe de nombreux petits grains de quartz et des grains de glauconite apparaissant verts en LP. Enfin, la particule est entrecoupée de veines rouges d'oxydes de fer ou d'amas de grains d'oxydes. Les analyses à la microsonde (tableau 6.3.2) montrent que les métaux sont présents en fortes teneurs, de 0.7 à 2.4 % en masse pour Pb et de 0.3 à 0.9 % pour Zn, soit dans les amas d'oxydes soit dans les veinules où ils sont souvent associés à des fortes proportions en fer (21 à 46 % en masse).

La cartographie X (figure 6.3.5), réalisée en MEB-EDS, d'un grain d'oxyde inclus dans ces particules et contenant 1% en masse de plomb d'après l'analyse à la microsonde indique que le fer et le calcium sont associés et que leur répartition est hétérogène. Les zones de concentration en Fe et Ca sont nettement visibles, cependant le plomb n'est pas identifié ici.

La répartition des éléments observée dans les fissures des particules, indique clairement la précipitation de calcium. Contrairement à l'observation en microscopie optique, la présence des oxydes de fer est moins visible au MEB. La cartographie X de répartition des éléments ne met pas en évidence la présence des métaux Pb et Zn dans ces fissures.

Nous observons dans la matrice la présence de petites particules de taille inférieure à 1 µm et d'aspect brillant en mode électrons rétrodiffusés indiquant la présence d'un élément de masse atomique élevée (figure 6.3.6). Une analyse EDS réalisée sur une de ces particules indique la présence de Zn et S en forte proportion. L'analyse de la matrice montre la présence des éléments Si, Al, Ca, K et Fe confirmant sa nature argileuse et confortant ainsi les données microsonde et les observations en microscopie optique.

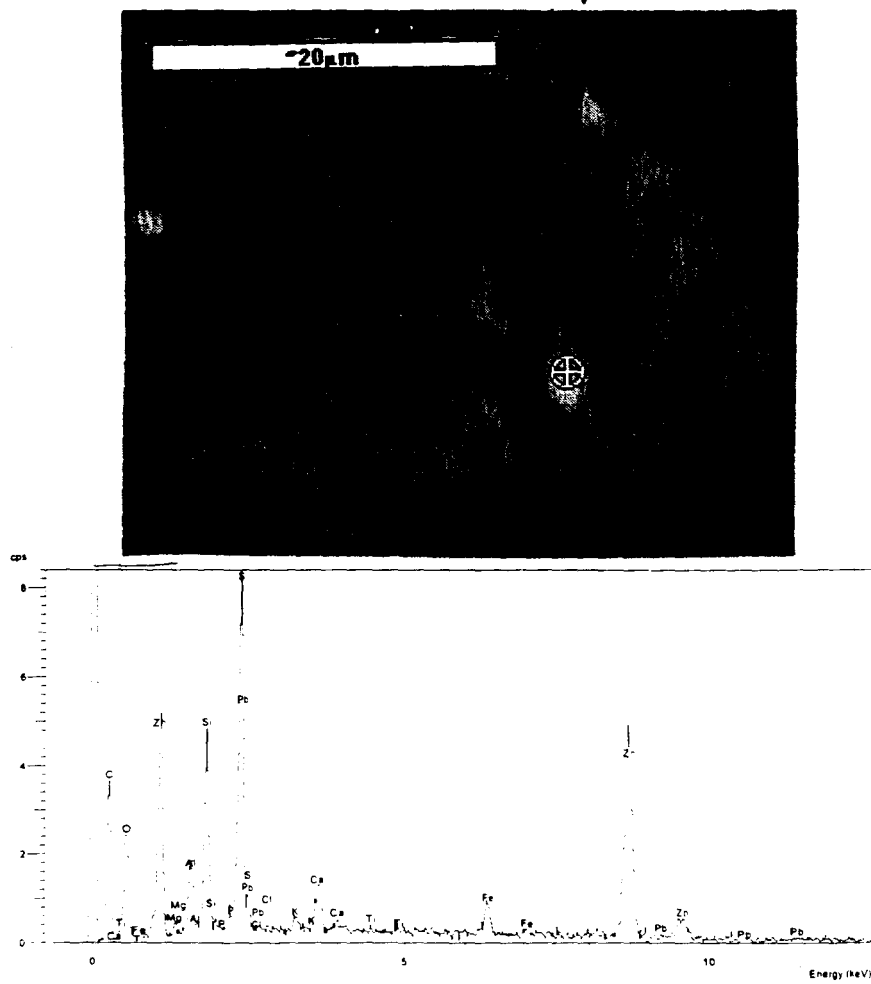


Figure 6.3.6 Fraction Noire : particule > 1 μ m contenant du Zinc

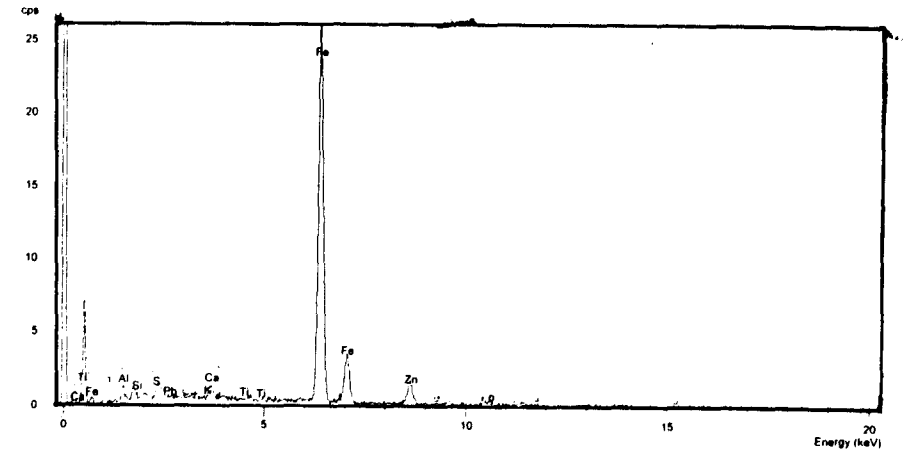
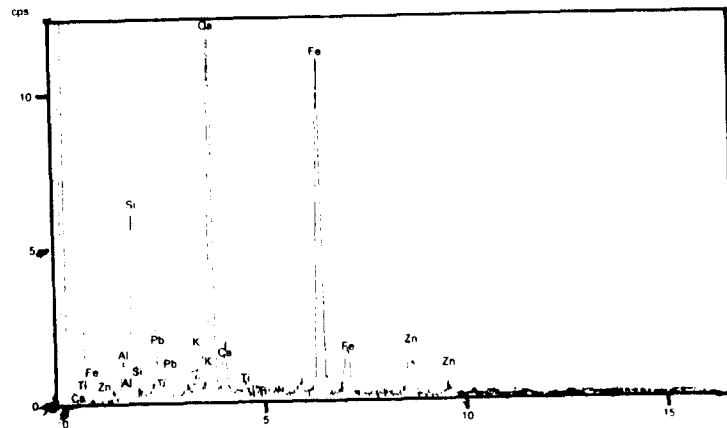
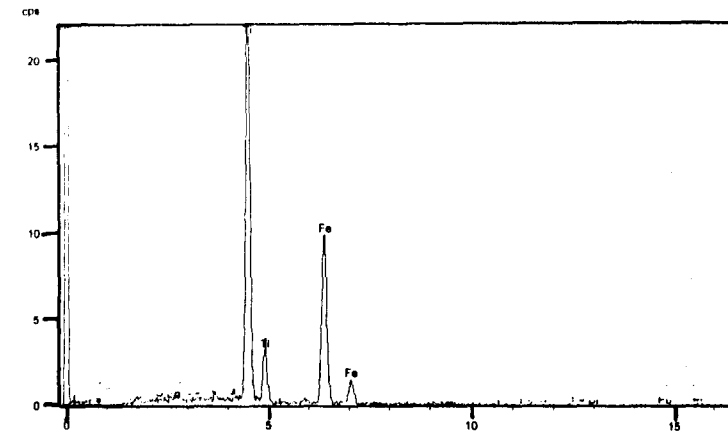
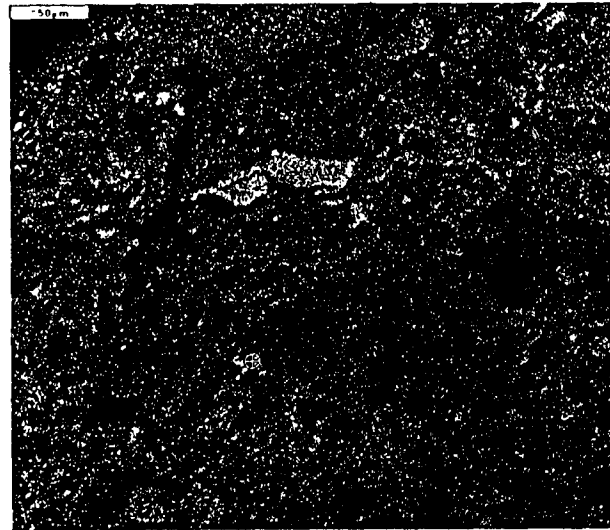
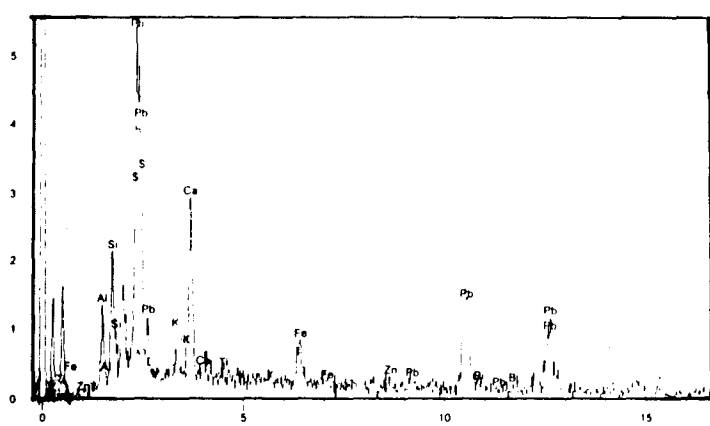


Figure 6.3.7 : Fraction noire : Image en MEB (électrons retrodiffués) de particules contenant Pb et Zn

D'autres analyses de ces grains mettent en évidence du plomb avec le fer piégés dans une matrice argilo-calciqque (figure 6.3.7).

Toujours sur la même particule, nous observons également plusieurs grains de taille supérieure (de 1 à 50 μ m), brillants en image d'électron rétrodiffusés. Les analyses ponctuelles indiquent des compositions élémentaires variables (figure 6.3.7). Les particules les plus volumineuses contiennent du zinc en association avec les éléments Ca et Fe. Le zinc est également identifié en association uniquement avec Fe dans une particule de granulométrie plus fine (~10 μ m). Nous pouvons supposer à partir de ces différentes observations et analyses que le zinc est présent dans des précipités d'oxydes de fer ou de coprecipités oxydes / calcite inclus dans une matrice argilo-organique.

Le second type de particules (figure 6.3.3 a) contenant des métaux sont des particules noires d'aspect bulleux identifiées d'après les observations faites en microscopie optique comme des scories d'origine anthropique. Les analyses réalisées à la microsonde électronique sur ces particules (tableau 6.3.3) indiquent que la matrice est constituée des éléments Si, Al, S, Ca et Fe. Leur analyse quantitative indique une somme des concentrations massiques inférieure à 5%. Ceci indique probablement la présence de carbone en grande quantité dans ce type de particules qui pourraient se trouver sous forme de charbon. Les métaux Pb et Zn ont été identifiés dans les pores des particules, dans des grains isolés de couleur rouge ou dans une matrice diffuse et en bordure des particules dans des "bourgeons". Les analyses à la microsonde électronique indiquent que les "bourgeons" et les particules diffuses présentes dans les pores de scories sont composés des éléments Si et Fe ou Fe et Ca. La somme des concentrations massiques dans les deux types de particules est, pour la majorité des analyses, inférieure à 50%. Nous supposons que ces particules sont constituées d'un mélange intime d'argile, de matière organique et d'oxydes de fer. Les grains rouges dans les pores de scories contiennent principalement du fer (teneur ~50%). Ces particules sont probablement des oxydes. La répartition des métaux se fait différemment selon le type de particule :

- dans les bourgeons, la teneur en Pb varie de 1.4 à 3.6% et celle en Zn de 0.1 à 0.4%,
- dans les particules diffuses, on trouve de 0.3 à 1.4% en Pb et de 0.2 à 0.6% de Zn,
- enfin, dans les grains d'oxydes, les concentrations de Pb ne dépassent pas 1% alors que celles en Zn sont comprises entre 0.3 et 1.4%.

Ces valeurs montrent la corrélation entre Zn et Fe, puis l'affinité du plomb pour les mélanges argilo-humiques riches en fer. Par ailleurs, on observe en bordure des scories des particules en baguette contenant essentiellement Ca, S et Pb. Ces particules pourraient être des sulfates.

Les observations en microscopie optique couplées à la microanalyse X indiquent que le plomb est présent dans des grains d'oxydes ou des grains riches en silicium dans des fragments de roches présentant une orientation des grains de quartz. Il s'agit donc d'un fragment lithique et d'un apport plutôt d'origine géologique. Pb est également présent dans des grains inférieurs à 1 μ m contenant du calcium laissant supposer dans ce cas une origine anthropique. Le zinc est inclus dans des phases oxydes de fer précipitées dans une matrice d'argile et de matière organique. On retrouve également des métaux en proportions importantes dans des particules d'origine anthropique. Il s'agit de scories provenant probablement du crassier situé en dehors l'usine. Dans ces scories, Pb est associé à une matrice argilo-humique riche en fer située dans

Tableau 6.3.3 : Analyses élémentaires des scories par microsonde électronique

(en % massique élémentaire)

analyse	Na	Mg	Al	P	Si	S	Pb	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	particules	
1	0,02	0,07	0	0	0,02	0,5	0	0,04	0,05	0	0	0,03	0	matrice scorie	
2	0,03	0,02	1,01	0	0,1	0,6	0,08	0,02	0,17	0	0	0,04	0,03		
3	0,08	0,07	0,3	0,02	0,4	0,64	0	0,1	0,3	0,02	0	0,11	0,12		
4	0,02	0,47	4,81	0,41	17,22	0,1	2,92	0,88	2,11	0,1	0,14	15,61	0,11	bourgeons bord de particule	
5	0,02	0,57	5,34	0,18	13,66	1,27	2,32	0,78	2,99	0,17	0,12	11,34	0,33		
6	0,11	0,3	0,02	0,85	0,13	0,21	1,27	0,08	8,48	0,02	0,07	5,57	0,21		
7	0,09	0,12	0,3	0,53	0,34	0,17	2,38	0,07	9,01	0,04	0,01	6,84	0,06		
8	0,07	2,05	0,6	1,01	1,83	0,14	3,35	0,12	2,84	0,01	1,65	21,62	0,5		
9	0,15	0,12	0,01	0,3	0,23	0,1	1,28	0,08	8,34	0	0,08	4,37	0		
10	0,04	0,68	0,75	0,24	2,08	0,87	0,69	0,15	8,59	0,04	0	4,54	0,09		
11	0,04	0,37	3,39	0,2	14,97	0,08	0,91	1	1,33	0,22	0,36	8,05	0,33		particules diffuses dans pore
12	0,05	2,67	5,87	0,14	13,15	0,07	0,52	0,97	4,27	0,67	0,07	6,91	0,32		
13	0,02	0,27	0,45	1,09	0,7	0,19	2,19	0,05	5,9	0,02	0,05	9,18	0,53		
14	0,04	0,72	5,74	0,15	4,04	0,05	0,47	1,54	3,33	0,38	0,07	7,42	0,18		
15	0,15	0,13	0,38	0,67	1,17	0,29	2,05	0,15	6,12	0,06	0,1	7,27	0,25		
16	1,59	0,51	16,22	0,04	22,61	0,02	0,3	1,64	1,94	0,09	0	2,51	0		
17	0,02	0,23	1,78	0,5	2,42	0,11	0,98	0,06	1,8	0,05	0,03	43,64	0,38	grain rouge dans pore de scorie	
18	0,02	0,1	0,43	0,74	1,66	0,18	0,95	0,02	1,69	0	0,02	40,2	1,15		
19	0	0,09	0,32	0,82	1,68	0,2	0,74	0	1,62	0,02	0,04	38,1	1,06		
20	0,07	0,07	0,18	0,64	1,02	0,18	0,58	0	0,99	0	0	28,76	0,65		
21	0,03	0,29	1,84	0,28	4,1	0,06	0,53	0,31	1,35	0,11	0,04	34,94	0,4		
22	0,11	0,16	0,01	0	0	0,69	0,75	0,05	9,34	0	0	0,15	0,18	bord de particule particule en baguette	
23	0,06	0,1	0,02	0	0,01	0,54	0,88	0,03	7,1	0,03	0,07	0,16	0,09		

les pores ou en bordure des particules, alors que Zn est dans des grains d'oxydes de fer dans les pores des scories.

4 TRAITEMENT STATISTIQUE DES DONNEES MICROSONDE

Le traitement statistique des données obtenues par analyses à la microsonde électronique (réalisées sur environ 250 points) a pour but de dégager des corrélations entre les différents éléments. Pour ce faire, nous avons utilisé dans un premier temps l'analyse factorielle. Puis, dans un second temps, la classification hiérarchique des données calculée à partir des résultats de l'analyse factorielle nous permet de "regrouper" les analyses par particules ou par phases constituant les particules analysées.

L'analyse factorielle par le programme Statgraph permet de dégager, après rotation varimax, 5 axes de corrélation entre les éléments. Chaque axe a pu être associé à un type de composé présent dans les particules à partir des éléments corrélés. Les résultats sont résumés dans le tableau 6.3.4.

Tableau 6.3.4 : Résultats de l'analyse factorielle : principaux axes de corrélation et composés associés.

	éléments corrélés	composés associés	coefficients de corrélation
axe 1	Pb/Na/Mg/Al/K	aluminosilicates	R > 0.75
axe 2	Zn/Fe (P/Pb/Mn) coef de corrélation moyen	composés du fer phosphate/composés de Mn	R > 0.8 R = 0.6
axe 3	Ca/(P) en opposition avec Si	Calcite/apatite en opposition avec quartz	R > 0.8
axe 4	Ti/(Mn)	oxydes de Ti/Mn	R = 0.8
axe 5	Mn/(Mg)	oxyde/hydroxyde de Mn	R = 0.6

Ces résultats sont en concordance avec les résultats de spéciation chimique et les associations identifiées ponctuellement sur les différentes fractions. L'association Zn-Fe est observée. Par contre pour le Pb, nous mettons ici en évidence une association avec les aluminosilicates jusqu'alors non identifiée. Une autre association, avec un coefficient de corrélation moins bon a été obtenue : Pb/P/Mn correspondant à l'association Pb/oxydes. Notons que ce type de traitement des données ne peut pas mettre en évidence l'éventuelle corrélation de Si avec d'autres éléments. La forte proportion de grains de quartz analysés dans les lames, d'une part et la forte corrélation du Zn et du Pb avec les autres éléments (R ~ 0.8) d'autre part, masque les corrélations éventuelles qui pourraient exister entre les métaux Zn et Pb et le silicium.

Les données statistiques ont été traitées selon la méthode de "diagramme en étoile" nous permettant de regrouper les analyses.

Le résultat du traitement statistique réalisé sur les analyses élémentaires données par les analyses à la microsonde électronique est représenté sur le dendrogramme de la figure 6.3.18 On observe globalement un regroupement des éléments par type de composés.

Pour obtenir, à partir de cette classification, une partition homogène du profil de ces types de composés, nous avons appliqué la règle la plus communément adoptée en analyse des données

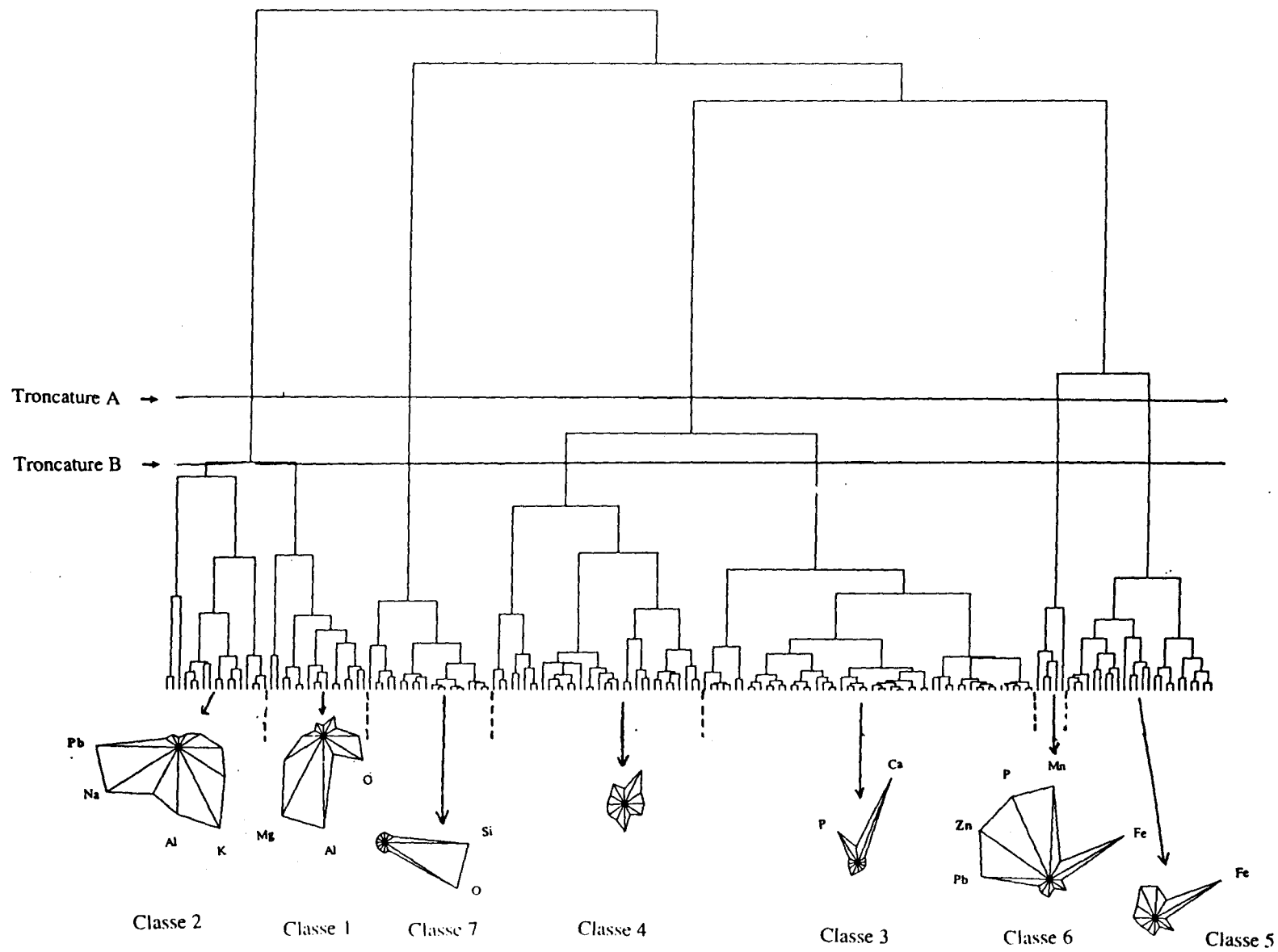


Figure 6.3.8 : Dendrogramme représentant les classes de particules

pour réaliser la troncature d'un dendrogramme : "couper les branches de l'arbre les plus longues". Cette troncature au niveau A permet de former 4 groupes distincts et de séparer grossièrement les composés présents dans les fractions supérieures à 500 μm : les oxydes de fer, les carbonates, les quartz et les aluminosilicates. On remarque que le zinc est présent dans la classe des oxydes de fer alors que le plomb est dans celle des aluminosilicates.

Une troncature secondaire au niveau B permet de scinder les classes identifiées précédemment en sous-classes et ainsi de distinguer les oxydes de fer des autres oxydes, la calcite des mélanges de carbonates et minéraux argileux et enfin, de scinder en deux la classe des aluminosilicates : les argiles et les mélanges d'autres composés avec les aluminosilicates. Ces distinctions entre composés nous permettent d'identifier plus précisément les associations entre les métaux et les minéraux du sol.

Ainsi, le zinc se trouve dans la sous-classe des oxydes, associé à Fe et Mn. Quant au plomb, il est réparti dans deux sous-classes, celle des mélanges issue de la classe des aluminosilicates, où il est associé au sodium et au potassium, et celle des oxydes avec Zn, Fe et Mn.

Ces résultats sont en accord avec ceux de l'analyse factorielle, qui met en évidence l'association des éléments Zn et Pb avec la fraction oxyde. Néanmoins cette technique va plus loin puisqu'elle permet de mettre en évidence que les métaux sont associés à des oxydes de fer et de manganèse appartenant à un groupe différent des oxydes de fer purs. Enfin, l'association du plomb avec Na et K ne peut être mise en évidence par les extractions chimiques.

La comparaison des résultats de l'analyse statistique avec ceux obtenus par spéciation chimique montre que la démarche statistique des données pourrait être utilisée, au même titre que les extractions sélectives, pour obtenir une idée de l'association des métaux avec les autres éléments du sol. Nous n'avons pas approfondi cet aspect qui ne fait pas partie des objectifs de notre travail.

5. ANALYSE EN MICROSPECTROMETRIE RAMAN

Les particules rouges et blanches ont été analysées sur les lames minces par microspectrométrie Raman. Les principaux résultats sont résumés dans le tableau 6.3.5. L'analyse des particules noires n'a pas été possible. En effet elles sont pour la plupart majoritairement constituées d'un mélange argilo-humique. L'excitation de ce type de matrice par laser conduit à un phénomène de fluorescence rendant l'interprétation des spectres de diffusion Raman très difficile.

L'identification des composés est réalisée par comparaison des fréquences et intensités relatives des signaux avec celles de composés connus issus de la littérature ou comparés avec les spectres réalisés sur les produits purs ou dopés (chapitre 4).

Les résultats présentés dans le tableau 6.3.4 confirment les résultats de la DRX obtenus sur les mêmes fractions. Toutefois, la microspectrométrie Raman nous permet d'identifier des composés supplémentaires marqués de * et des composés contenant des métaux.

Dans les fractions rouges, outre les oxydes de fer cristallisés, hématite, goethite et magnétite identifiés en DRX, nous avons mis en évidence la présence d'oxydes amorphes tels que FeOOH et $\text{Fe}(\text{OH})_3$. De tels composés sont difficiles à observer en microspectrométrie Raman, car ils se déshydratent sous l'effet du faisceau laser pour se transformer en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

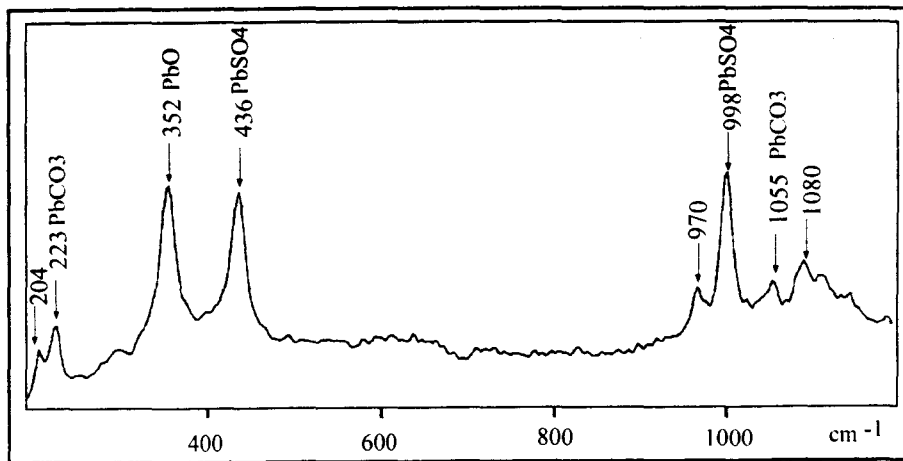


Figure 6.3.9 : Spectre de diffusion Raman d'un grain blanc dans une matrice argile - oxydes de fer

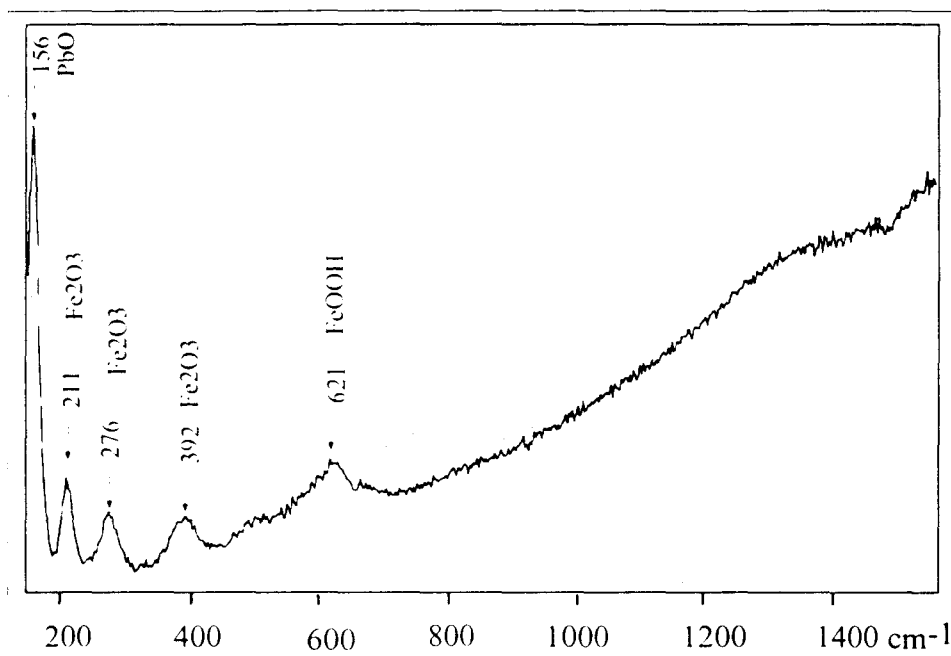


Figure 6.3.10 : Spectre de diffusion Raman d'un grain rouge.

Nous avons remarqué ce phénomène particulièrement lors des analyses des matrices des particules rouges identifiées en microscopie optique comme des oxydes amorphes.

Les analyses des grains inclus dans les matrices d'oxydes de fer indiquent la présence de feldspath (albite), de mica (microcline), d'oxyde de titane, de quartz et de carbonates (calcite et dolomite) pour les grains blancs, puis d'oxydes de fer pour les grains rouges et noirs.

En ce qui concerne les métaux, nous n'avons identifié que des composés du plomb. Dans la fraction rouge, Pb est présent dans des grains blancs ou rouges piégés dans des particules dont la matrice est composée d'un mélange d'argile et d'oxyde de fer (figure 6.3.1 a). Les grains blancs contiennent un mélange de composés du plomb $PbSO_4/PbO/PbCO_3$ (figure 6.3.9). L'analyse d'un grain rouge montre le spectre de l'hématite décalé comparable à celui observé pour le modèle $\alpha-Fe_2O_3-PbSO_4$ (figure 6.3.10). De plus, il apparaît sur le spectre une bande intense à 156 cm^{-1} indiquant la présence d'une liaison Pb-O. Le composé identifié est probablement proche de l'hématite dopée.

Tableau 6.3.5 : Liste des composés identifiés par microspectrométrie Raman dans les particules colorées

Rouge	composés identifiés	raies observées en cm^{-1}	références en cm^{-1}
	SiO_2	202, 262, 387, 463, 1158	204, 354, 400, 464, 615, 798, 1066, 1163, 1603
	Microcline	511, 477, 285	154, 281, 475, 513
	Albite	479, 509, 763, 816, 1109	478, 507, 763, 813, 1097
	$\alpha-Fe_2O_3$	157, 226, 245, 295, 410, 498	225, 247, 299, 412, 500, 613, 1300
	Fe_3O_4	668 - 701	550, 670
	$Fe(OH)_3^*$	392L, 687L, 1325	395, 696, 1335
	$\alpha-FeOOH$ cristallisé	244, 300, 398, 473, 549, 678, 1000, 1303	248, 303, 397, 485, 554, 680, 1002, 1120, 1255
	$FeOOH^*$	219, 282, 403, 598, 665, 1300 285, 398, 535	298, 397, 474, 550
	$FeOOH$ amorphe*	760L	700L
	TiO_2 (forme anatase)*	398, 514, 638	140, 386, 506, 627
	$CaCO_3$	280, 710, 1085	154, 283, 714, 1087
	$CaMg(CO_3)_2$	177, 297, 723, 1098	177, 301, 729, 1099
	$FeCO_3^*$	201, 288, 746, 1087	195, 301, 734, 1090, 1740
	$PbSO_4^*$	300, 435, 967, 1000, 1052	140, 284, 440, 967.5
	PbO	356 146,286	439, 451, 606, 642, 978, 1060 145, 290
	$PbCO_3$	1052	,1053

Blanc	composé	raies observées en cm^{-1}	références
	SiO_2	204,353,390,464,692,1156	204, 354, 400, 464, 615, 798, 1066
	Albite	479, 504, 763, 816, 1096	478, 507, 763, 813, 1097
	Fe_3O_4	536, 670	550, 670
	$\alpha-Fe_2O_3$	255, 291, 406, 500, 612, 1311	225, 247, 299, 412, 500, 613, 1300 225, 244, 290, 408, 498, 607
	$FeOOH$ amorphe*	737L	700L
	$Ca_5(PO_4)_3Cl^*$	579, 589.6, 607.6, 960.5, 1023.7, 1043, 1072, 1085	434, 449, 578, 588, 961, 1040, 1060, 1080
	$CaCO_3$	151, 284, 700, 1086	154, 283, 714, 1087
	$PbCO_3^*$	177, 221,670, 1055, 1300	172, 216, 682, 1053, 1368
	TiO_2 (forme rutile)*	244, 448, 609.7 397, 517, 635	223, 435, 501
	non identifié	240, 264, 503, 766, 788, 964.8	

* composés non identifiés en DRX

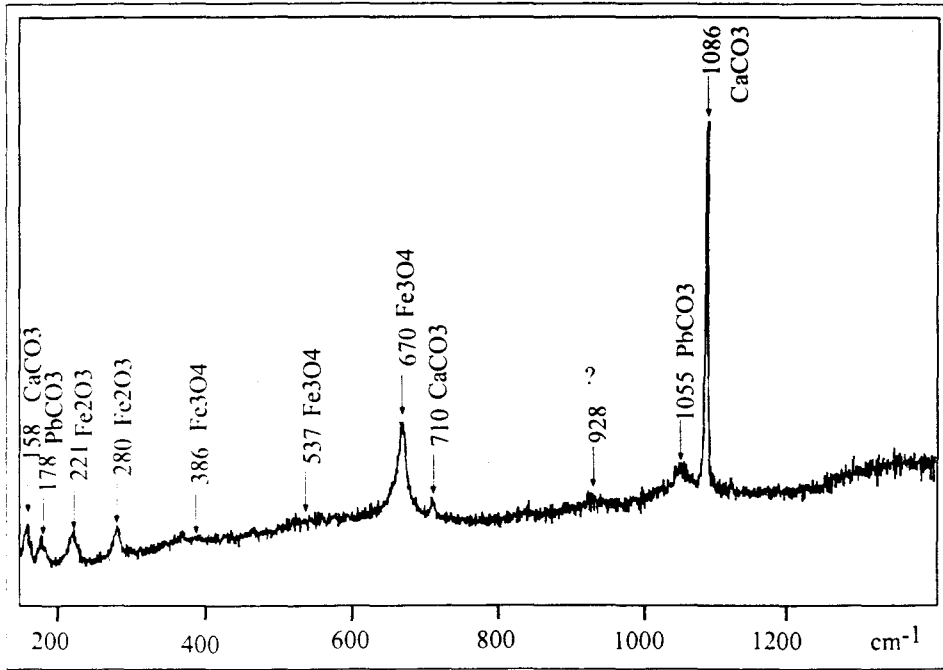


Figure 6.3.11 : Spectre de diffusion Raman du bord d'une particule de Calcite

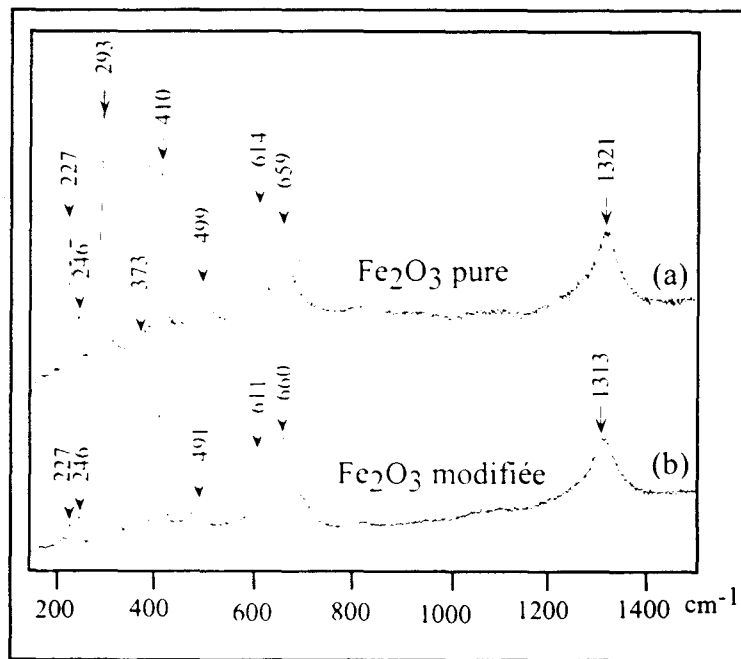


Figure 6.3.12 : Fragment lithique : Spectre de diffusion Raman des grains oranges contenant du plomb

Dans les fractions blanches, les particules décrites en microscopie optique sont de deux types : des calcaires et des grès. Les analyses en microspectrométrie Raman des particules de calcaire montrent qu'elles sont composées de calcite plus ou moins bien cristallisée. Certaines particules contiennent des grains de quartz, de feldspath ou de rutile.

Les analyses des grains inclus dans les particules gréseuses mettent en évidence des grains de quartz, de feldspath, d'oxydes de fer, de rutile et d'apatite (tableau 6.3.5). L'identification de la matrice enrobant ces particules n'est pas possible : elle fluoresce sous l'effet du faisceau laser, indiquant la présence d'argile et/ou de matière organique.

Concernant le plomb, nous avons identifié de la cérusite à proximité d'un grain de calcite (figure 6.3.11).

Par ailleurs, l'analyse par microspectrométrie Raman des grains oranges contenant de 1 à 5% de Pb décrits dans le paragraphe 3 (figure 6.3.2 d) indique qu'ils sont essentiellement constitués d'hématite (figure 6.3.12). Certains spectres de diffusion Raman présentent des similitudes avec les spectres d'hématite dopée indiquant ainsi la présence de Pb dans le réseau de Fe_2O_3 (figure 6.3.12 b).

6. SPECIATION DES METAUX DANS LES FRACTIONS COLOREES

La séparation par couleur des fractions $> 500\mu m$ a permis de mettre en évidence certaines associations du plomb et du zinc avec les oxydes de fer ou les carbonates.

Le zinc est toujours associé à l'élément fer dans les fractions rouges et noires, mais sa spéciation directe n'a pas été mise en évidence. Par contre, nous avons identifié le plomb dans les fractions noires, en coprécipitation dans des mélanges d'oxydes de fer et calcite formés dans des fissures de particules d'argilites ou dans les fractions rouges sous forme de sulfate. Dans les fractions blanches, Pb est d'une part dans des particules provenant a priori du fond géochimique en association avec l'hématite. D'autre part, il se trouve sous la forme de coprécipité de carbonate de plomb en bordure de particules de calcite. Nous avons montré ce phénomène par des modèles chimiques .

Les métaux ont également été identifiés dans les scories associés à une matrice argilo-humique riche en fer pour le plomb et aux oxyde de fer pour le zinc. On note que ces phases porteuses sont localisées soit en bordure de particule soit dans les pores des scories, c'est à dire en position mobilisable dans les deux cas. D'ailleurs une observation faite au MEB-EDS d'une particule noire se révélant être une scorie, montre clairement la mobilisation des composés de fer et de zinc de ces particules.

Par ailleurs, nous avons identifié de nombreux grains de glauconite par microscopie optique dans la fraction noire. Ledésert et Sobanska (1998) indiquent qu'une proportion non négligeable de plomb est piégée par la glauconite, laquelle est localisée à proximité de pores du sol.

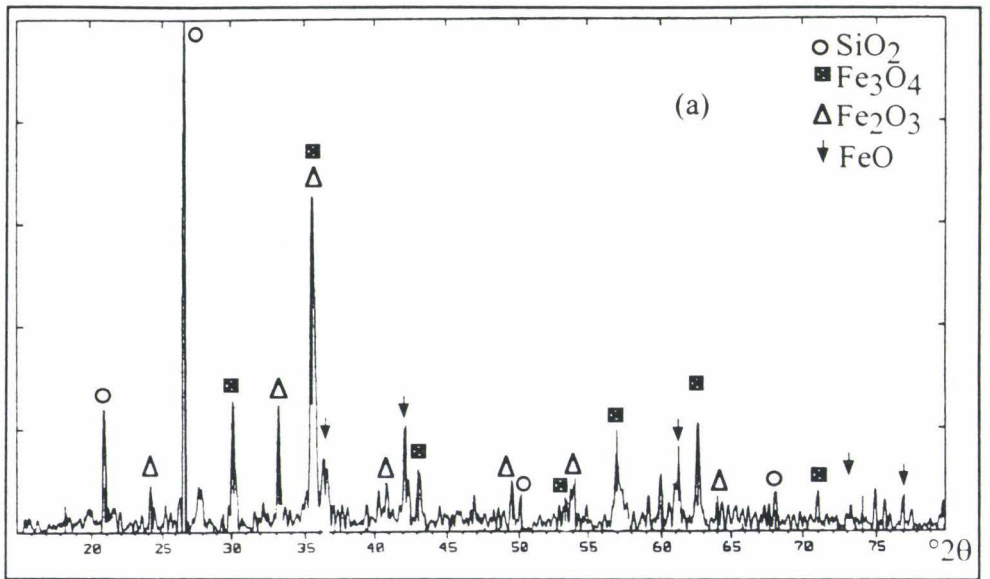
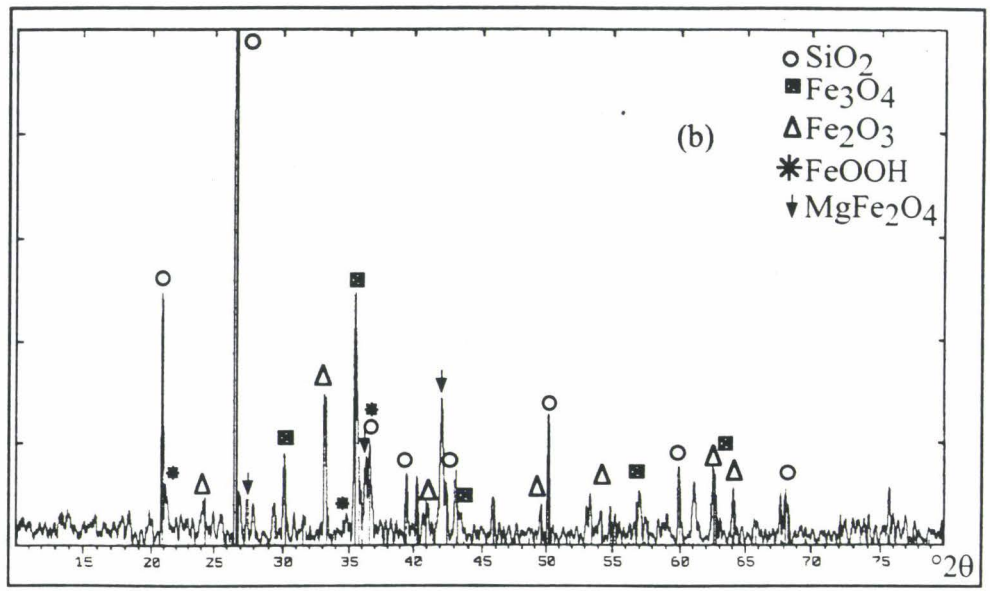


Figure 6.4.1 : Diffractogramme des échantillons magnétiques (a) et des échantillons denses (b)

PARTIE 4 : ETUDE DES FRACTIONS MAGNETIQUES ET LOURDES RICHES EN FER

Les analyses chimiques réalisées dans la partie 1 de ce chapitre ont montré, d'une part, que les métaux plomb et zinc étaient associés aux fractions riches en fer : dans les fractions magnétiques et de densité supérieure à 3.3g/cm^3 . Les enrichissements en Pb et Zn sont de l'ordre de 2 à 3. D'autre part, l'étude des fractions colorées effectuée précédemment a permis de préciser la nature des composés du fer auxquels le plomb et le zinc sont fortement associés. Aussi, nous avons entrepris des analyses par des méthodes physiques dans le but de caractériser la spéciation des métaux et/ou d'affiner l'identification des phases porteuses dans les fractions riches en fer.

1. ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS-X

Les diffractogrammes des échantillons magnétiques et des fractions de densité supérieure à 3.3 g/cm^3 sont présentés sur la figure 6.4.1. Le composé cristallisé majoritaire identifié pour la fraction magnétique est le quartz, dont les intensités de diffraction sont les plus intenses du spectre. Ceci s'explique par la bonne cristallinité du quartz conduisant à des raies fines et intenses. La présence de quartz (diamagnétique) dans cette fraction est due au procédé de séparation qui entraîne les composés du fer mais également ceux qui y sont associés, tels que le quartz inclus dans une particule de magnétite par exemple. La magnétite, ferromagnétique et l'hématite, légèrement ferromagnétique sont également identifiés comme des composés cristallisés majeurs dans cette fraction. La présence de wuestite est plus étonnante, car, étant paramagnétique elle est faiblement attirée par un simple "hand magnet". Toutefois, d'autres auteurs l'on également identifiée dans la fraction magnétique des sols qu'ils étudiaient (Kirby et Rimdstidts, 1993). Par ailleurs, bien qu'étant ferromagnétique, la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) n'a pas été mise en évidence. Sa similitude structurale avec la magnétite - toutes deux sont de symétrie cubique de groupe d'espace $Fd3m$ avec $a = 8.396\text{Å}$ pour Fe_3O_4 et $a = 8.35\text{Å}$ pour Fe_2O_3 - conduit à des spectres de diffraction très proches. Un mélange des deux composés n'est donc pas à exclure.

Dans la fraction lourde, les composés cristallisés quartz, goethite, hématite, magnétite et magnésioferrite ont été identifiés. Tous ces composés, sauf le quartz, ont une densité supérieure à 3.3g/cm^3 .

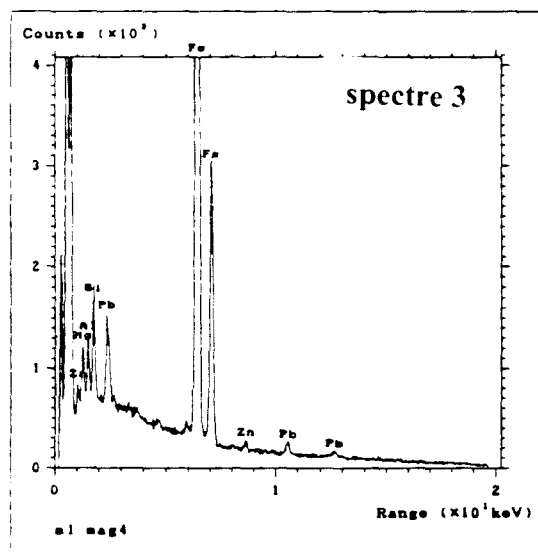
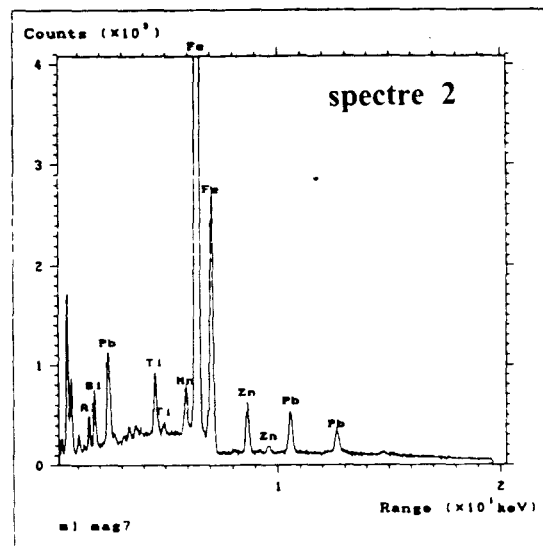
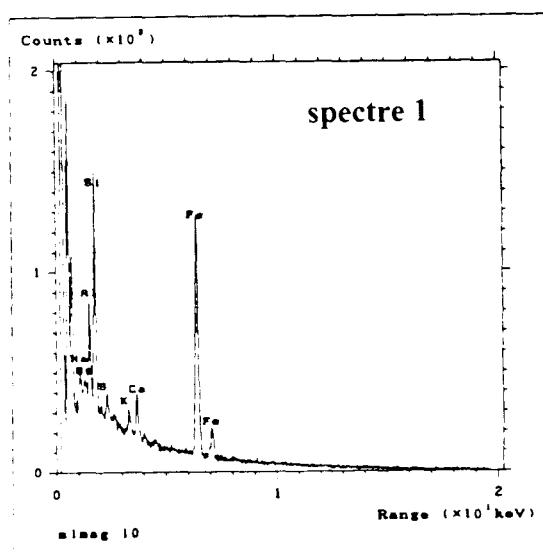
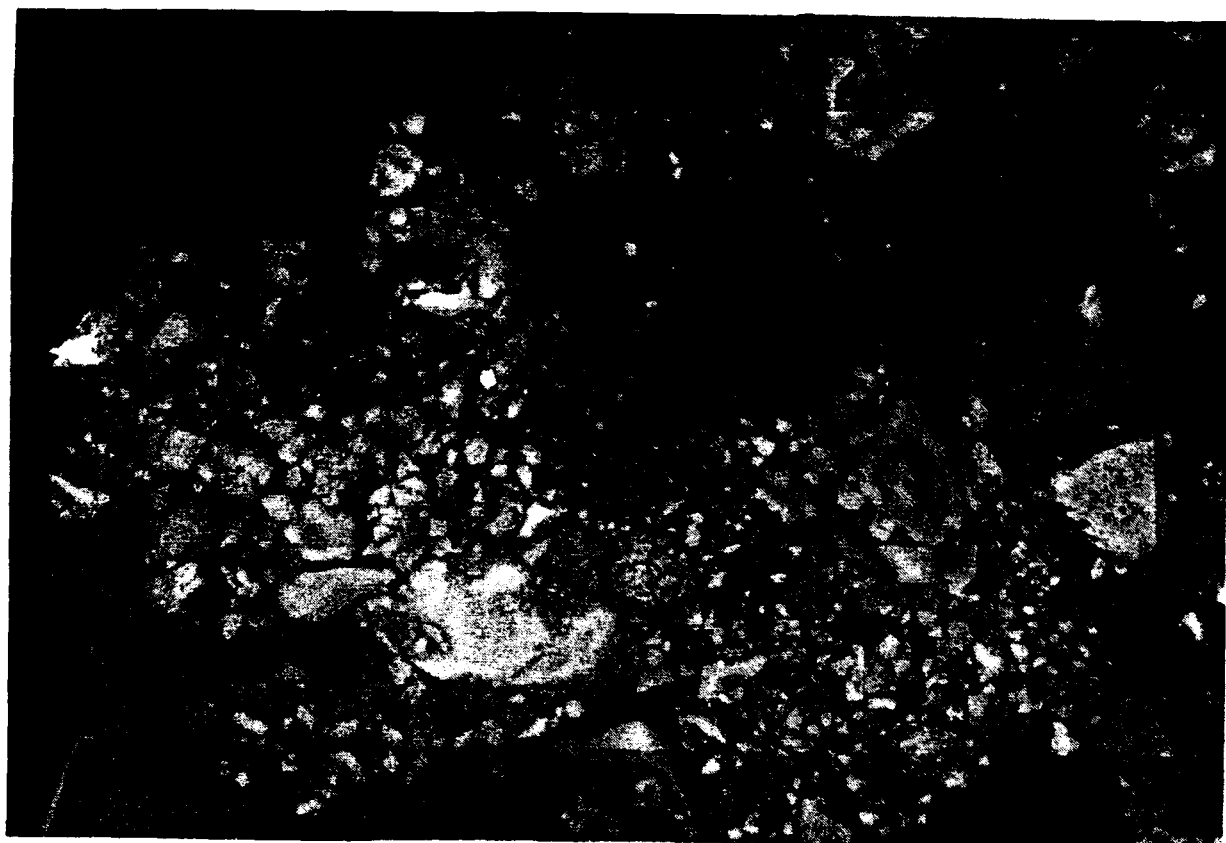


Figure 6.4.2 : Image en MEB (électrons rétrodiffusés) de la fraction dense (X 2000)



Figure 6.4.3 : Image en MEB (électrons secondaires) de la fraction dense (X 400)

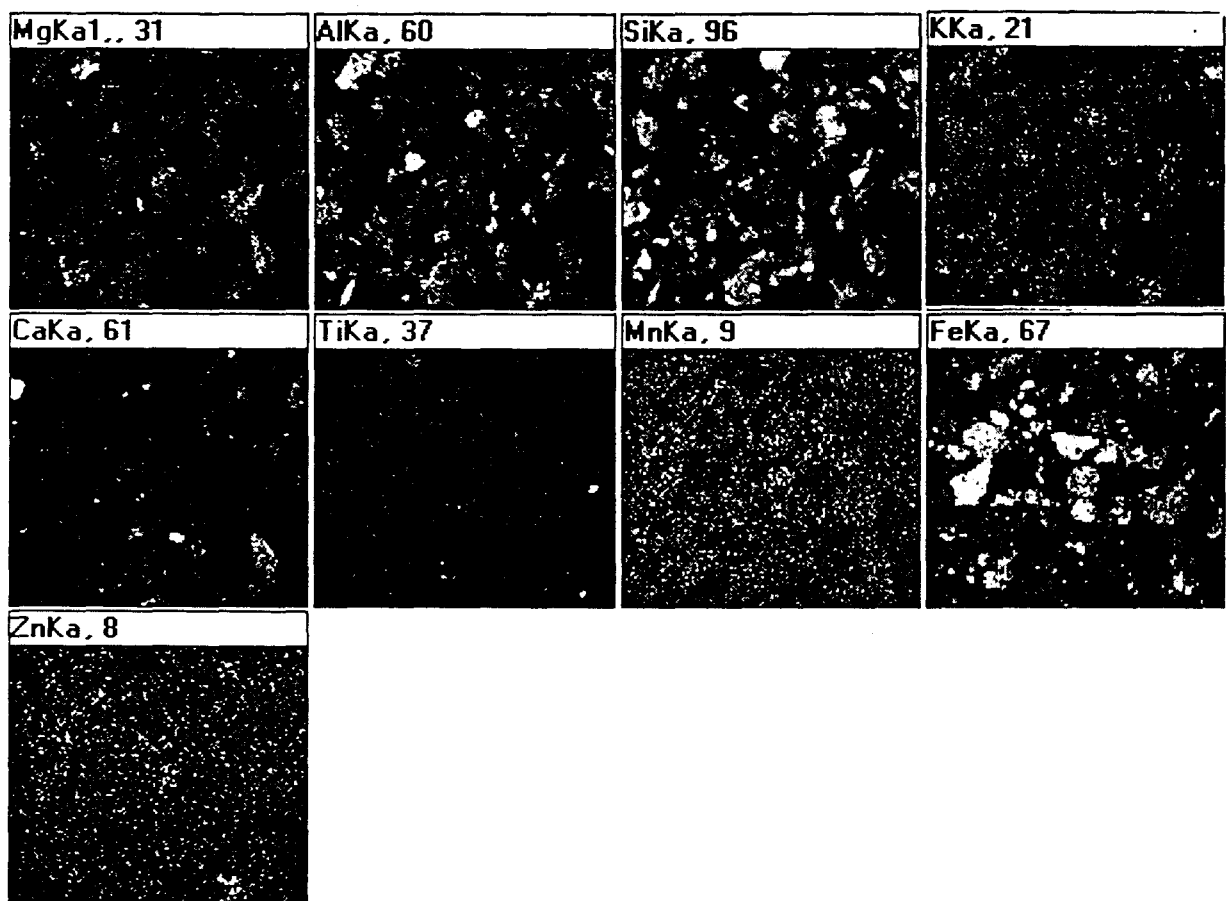


Figure 6.4.4 : Cartographie-X de l'échantillon magnétique observé sur la figure 6.4.3 (x 400)

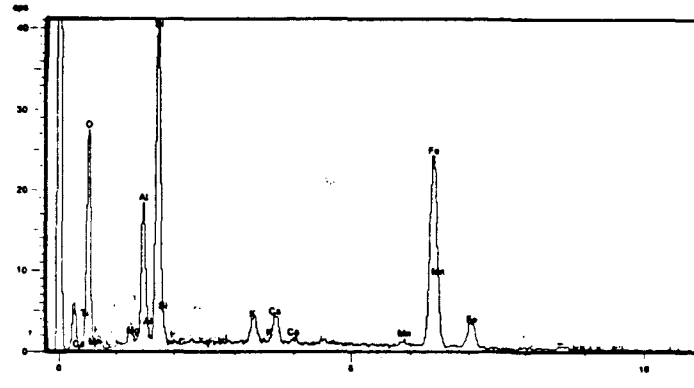
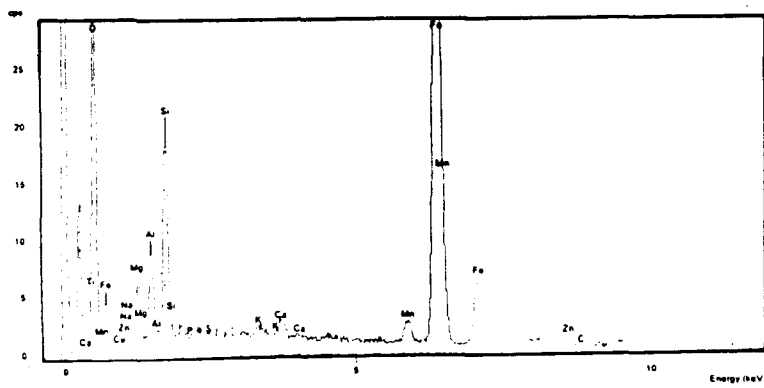
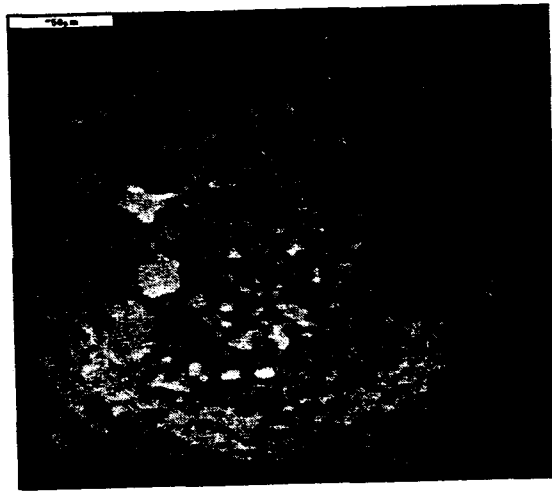


Figure 6.4.5 : Zoom 1 : Image en MEB (électron secondaires) d'une particule sphérique riche en fer contenant du zinc

2. ETUDE EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ET MICROANALYSE-X

Après la caractérisation des composés majoritaires dans les fractions riches en fer, l'observation des particules puis leur microanalyse va permettre de localiser les métaux Pb et Zn dans la fraction.

2.1 ETUDE DE LA FRACTION MAGNETIQUE

Dans un premier temps, les observations ont été effectuées par électrons rétrodiffusés (mode BSE) afin de localiser plus facilement le plomb, élément de masse atomique élevée. Dans un second temps nous avons travaillé en mode électrons secondaires et effectué des cartographies X permettant de mettre en évidence le zinc. En effet les éléments Fe et Zn ont des masses atomiques proches et il est difficile de les distinguer l'un de l'autre en mode rétrodiffusé.

Il est à remarquer que les particules décrites dans la suite du travail ont été rencontrées plusieurs fois dans l'échantillon et sont représentatives des interactions minéraux-métaux dans la fraction magnétique.

Les images obtenues en électrons rétrodiffusés montrent des amas de particules de taille et d'aspect variable (figure 6.4.2). La microanalyse des particules apparaissant en gris sur l'image indique la présence du fer seul ou en association avec les éléments Si, Al, Ca, K et Mg (figure 6.4.2 spectre 1) témoignant de la présence de minéraux argileux dans cette fraction. Les analyses des particules apparaissant brillantes sur l'image indiquent la présence du plomb, elles sont toujours de taille de l'ordre du micron. Sur ces particules, le Pb est souvent en association avec Fe et Zn (figure 6.4.2 spectre 2). Selon les particules, d'autres éléments sont identifiés en plus, comme le manganèse et le titane sur le spectre 2. La présence de ces éléments s'explique par le fait qu'ils sont souvent trouvés en substitution du fer ou en association avec les composés du fer (Duchaufour, 1995 et Schwertmann et Cornell, 1989). On observe également des traces de Si et Al, ces deux derniers éléments témoignant de la présence d'argile. C'est également le cas pour le spectre 3, mais dans ce cas le spectre est exempt de titane et de manganèse.

Toutefois, les tailles des particules analysées sont inférieures au diamètre de la sonde, il n'est donc pas possible de déterminer clairement la spéciation du plomb et du zinc. Nous pouvons néanmoins confirmer la forte affinité de ces éléments pour le fer.

L'observation d'un ensemble de particules en mode électrons secondaires (figure 6.4.3), montre un échantillon hétérogène en taille et en forme. Une cartographie X des éléments Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe et Zn réalisée sur l'échantillon (figure 6.4.4) indique que la majorité des particules sont composées de Fe, Si et Al. La superposition des cartes X montre que Si et Al correspondent aux mêmes particules. Pour certaines, elles sont également composées de Mg et K indiquant la présence d'aluminosilicates. L'élément fer ne se superpose pas aux autres éléments, il est présent dans des grains isolés. Les éléments mineurs Ti et Ca sont également présents dans des grains isolés mettant en évidence la présence de grains d'oxyde de titane et de calcite. Enfin, la carte X du zinc indique la présence de l'élément concentré sur certaines particules contenant du fer. Une observation à plus fort grossissement



Figure 6.4.6 : Zoom 2 : Image en MEB (électron secondaires) d'un morceau de scorie contenant du zinc

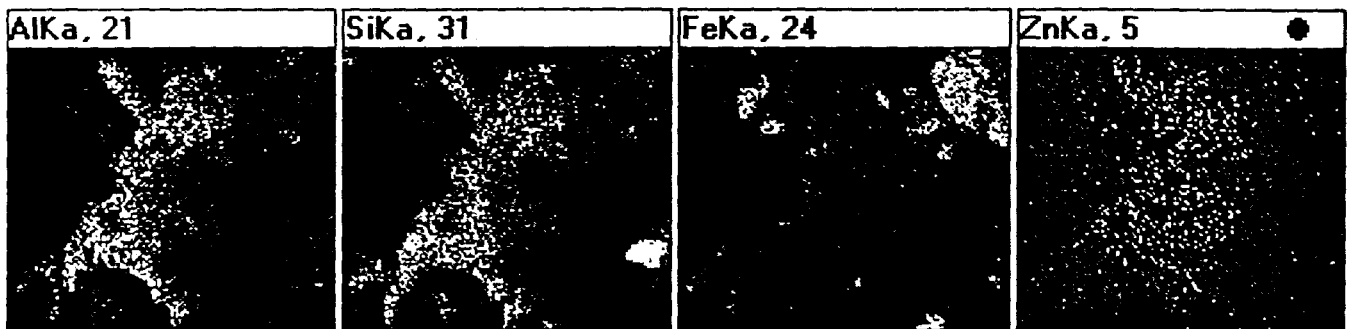


Figure 6.4.7 : Zoom 2 : Cartographie-X du morceau de scorie contenant du zinc

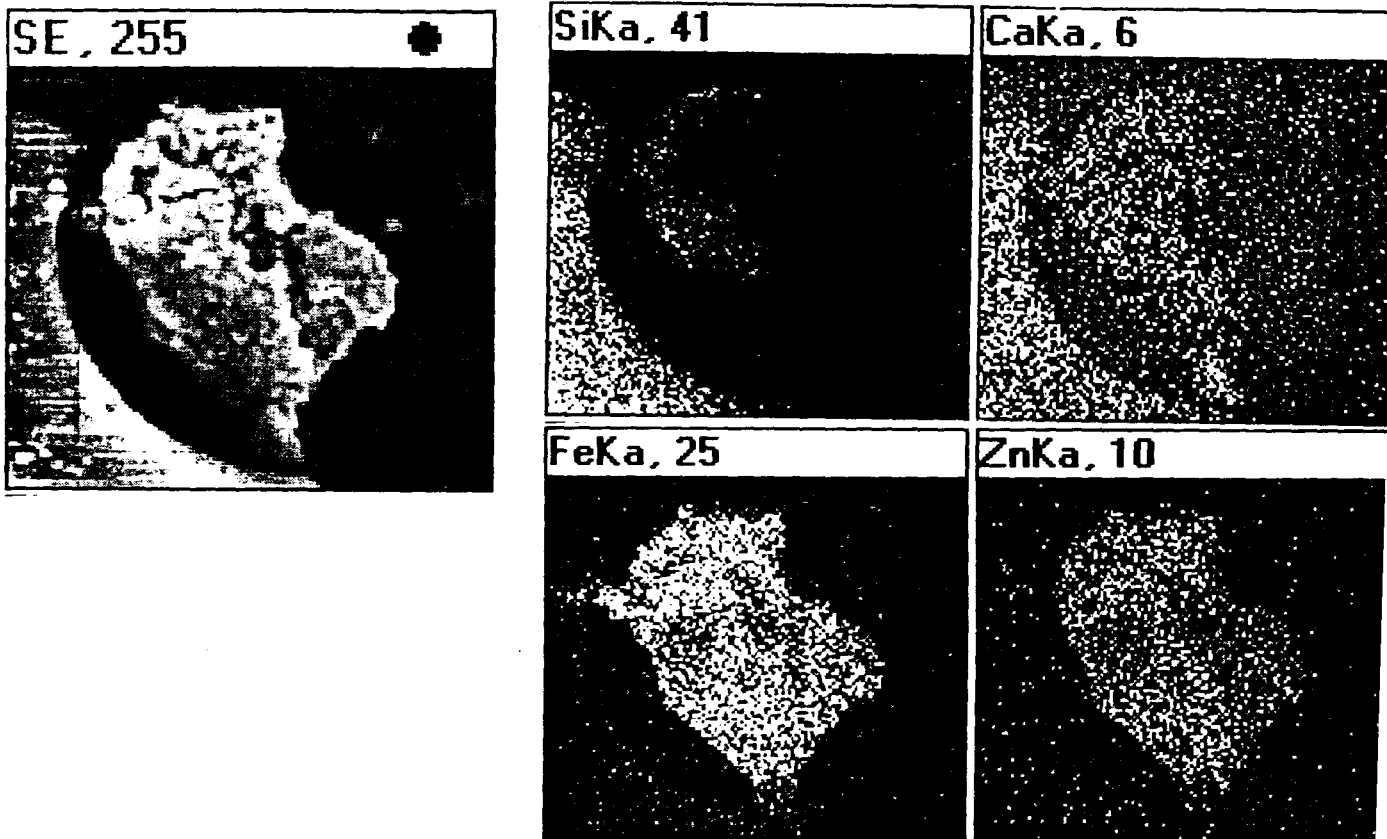


Figure 6.4.8 : Zoom 3 : Image en MEB (électrons secondaires) et cartographie-X d'un morceau de scorie riche en fer et en zinc dans la fraction magnétique

de chacune de ces particules va nous permettre de mieux caractériser les particules en question.

Le premier zoom, au centre de l'image, met en évidence une particule sphérique de 20 μ m de diamètre elle-même constituée d'une multitude de grains de plus fine granulométrie (figure 6.4.5). La microanalyse de ces grains indique qu'ils contiennent du fer en forte proportion (de 30 à 60% en masse) mais également du silicium et de l'aluminium en proportions variables (de 11 à 35 en masse pour Si et de 8 à 15% pour Al). Ces analyses indiquent que la particule sphérique est constituée d'un amalgame d'oxydes de fer et de minéraux argileux. Quant au zinc, il est présent sur quasiment tous les spectres d'analyse EDS. Les teneurs en Zn sont proportionnelles à celles du fer, elles varient de 1.5 à 4% en masse selon les analyses. Le mélange intime des composés ne permet pas à partir des analyses semi-quantitatives de calculer une formule structurale des phases contenant du zinc.

Le zoom 2 (figure 6.4.6) montre une particule qui possède un faciès irrégulier d'aspect "verre fondu" de 20 μ m de large sur 60 μ m de long correspondant probablement à un morceau de scorie. La cartographie X de cette particule (figure 6.4.7) indique une composition homogène en Si, Al, K, Mg et hétérogène en Zn. En effet, le zinc semble concentré vers l'extrémité de la particule. Les analyses ponctuelles montrent effectivement une concentration en zinc de l'ordre de 16 % en masse en haut de la particule alors qu'il est inexistant en bas de particule. Cette concentration semble se faire au détriment de la teneur en Si qui diminue quand le taux de Zn augmente. Les spectres EDS montrent également la présence du fer à raison de 11% en masse.

L'étude des scories prélevées en sortie du four de l'usine de production de métaux non ferreux (chapitre 5) a permis d'identifier un composé de type $Fe_{0.85-x}Zn_xO$. Les teneurs relatives de fer et de zinc ne permettent pas de calculer ici la formule d'un tel composé défini. Nous sommes probablement en présence d'une scorie vitreuse contenant un mélange de phases. Par ailleurs, l'aspect de la particule comparativement à l'aspect d'une scorie en sortie de four indique une forte altération des scories du sol qui pourrait être à l'origine d'une libération progressive du zinc dans le sol.

Par ailleurs, le zoom 3 (image 6.4.8) montre la présence d'une particule d'où semble se détacher une seconde. Les cartes X indiquent que la première est essentiellement composée de silicium, d'aluminium et de calcium permettant de supposer la présence d'un morceau de scorie. La seconde particule est concentrée en fer et en zinc. Un plus fort grossissement indique que cette dernière est en fait constituée d'une multitude de grains contenant Fe et Zn en proportions variables (6 à 16% de Zn en masse selon les particules). Néanmoins, les rapports des teneurs en Fe/Zn indiquent toujours la même valeur proche de 3. Contrairement à la scorie observée précédemment, le rapport relatif des éléments fer et zinc pourrait correspondre au composé $Fe_{0.85-x}Zn_xO$ identifié dans les échantillons de scorie en sortie de four. L'aspect de la particule observée montre clairement une altération des scories et ici la libération progressive des phases ferrifères contenues dans une matrice vitreuse de silicate de calcium.

Ces deux observations montrent que les scories s'altèrent dans le sol et sont probablement une source potentielle de zinc pour le milieu.

Nous observons sur le zoom 4 un ensemble de particules cristallisées de taille allant de 1 à 5 μ m et de forme octaédrique ou en plaquette (figure 6.4.9). La cartographie X de ces



Figure 6.4.9 : Zoom 4 : Image en MEB (électron secondaires) d'un spinelle contenant du zinc

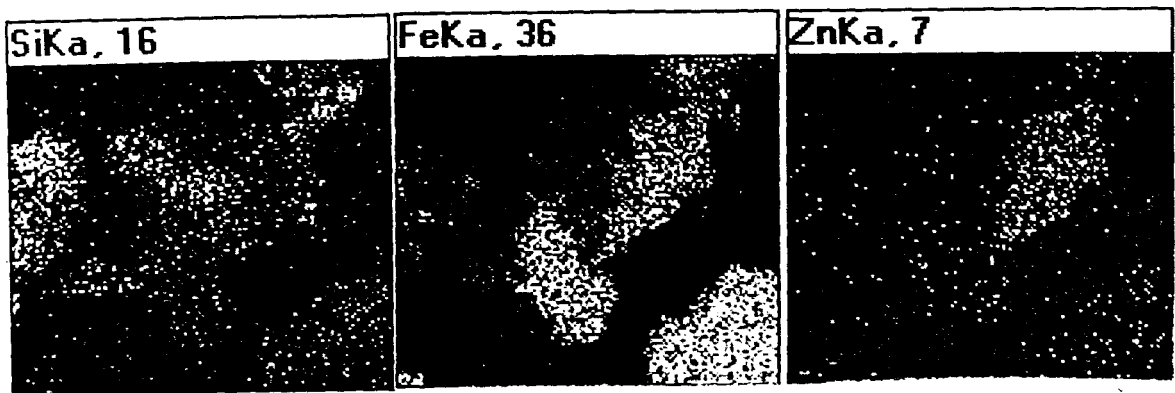


Figure 6.4.10 : Zoom 4 : Cartographie-X du spinelle contenant du zinc

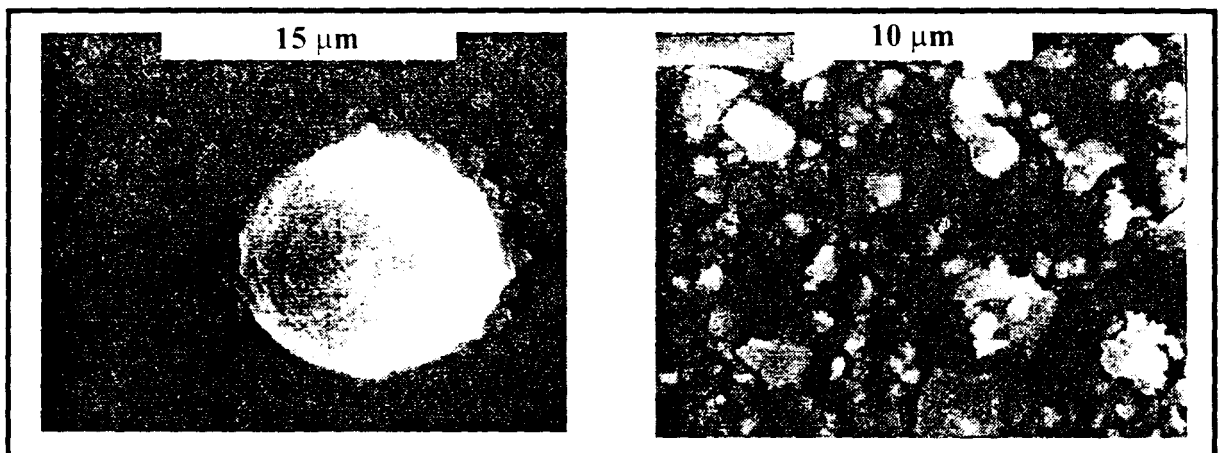


Figure 6.4.11 : Images au MEB (en électrons rétrodiffusés) de particules de la fraction dense.

particules (figure 6.4.10) montre une forte concentration en fer et en zinc. Le faciès des particules et les proportions relatives en Fe+Zn et O (estimé) d'environ 70 et 30% en masse indiquerait plutôt la présence de composé de type spinelle ($Zn_xFe_{2-x}O_4$). Elsass et al. (1998) et Ildefonse et al. (1998) ont déjà observé dans des sols très pollués en zinc des composés de type franklinite ($ZnFe_2O_4$) provenant des scories. Il serait donc probable que ce type de particule proviennent de l'altération des scories. En effet, nous avons observé dans cette même fraction des morceaux de scorie altérée d'où se libère des oxydes de fer riches en fer qui pourrait être des composés de type spinelle. Mahé-Le Carlier (1997) a montré que la wuestite présente dans les scories polymétalliques pouvait s'oxyder en spinelle. Par ailleurs, El-Falaky (1991) ; Workman et Lindsay (1990), Ma et Lindsay (1990) et Pulford (1986) signalent que les phases de type franklinite pourraient être des composés régulateurs de la solubilité du zinc dans les sols.

2.2 ETUDE DE LA FRACTION LOURDE

Les observations effectuées en mode retrodiffusé à partir des échantillons de la fraction lourde (figure 6.4.11) permettent de mettre en évidence la présence du plomb sur des particules de petites tailles (1 μm). Les analyses EDS indiquent que ces particules contiennent du fer et du silicium (figure 6.4.12 a). Par ailleurs, les particules de tailles plus importantes (50 à 100 μm) porteuses des plus fines sont également composées de Fe et Si. La taille des particules contenant du plomb est proche sinon inférieure à celle du faisceau d'analyse; il est alors difficile de conclure quant à la spéciation du plomb.

Des analyses ponctuelles effectuées en EDS ont mis en évidence les éléments Fe et S dans des particules de 10 μm , indiquant la présence de FeS_2 ou FeS dans l'échantillon. Le zinc a été identifié dans ces particules en association avec les éléments Fe et S laissant présager la présence de sulfures de zinc en association avec le sulfure de fer (figure 6.4.12 b). Compte tenu des conditions physico-chimiques du sol analysé (sol de surface, milieu aérobie et carbonaté) il est étonnant d'y trouver des composés soufrés. Les associations identifiées ici sont probablement minoritaires.

3. ETUDE EN MICROSPECTROMETRIE RAMAN

3.1 ETUDE DE LA FRACTION MAGNETIQUE

Les expériences de microspectrométrie Raman ont été réalisées sur les mêmes échantillons que ceux observés en MEB-EDS, ce qui nous permettra de faire le lien entre les analyses élémentaires ponctuelles et l'identification de phases.

Les spectres de diffusion Raman ont été obtenus en focalisant le faisceau laser sur des particules différentes présentes dans l'échantillon. La puissance du laser est de 18mW filtré à 1.8mW avec un temps d'acquisition variant de 30 à 120s selon les analyses. Les résultats présentés sont représentatifs des échantillons puisque l'analyse de nombreuses particules a été effectuée. Le tableau 6.4.1 résume les résultats obtenus pour les échantillons magnétiques.

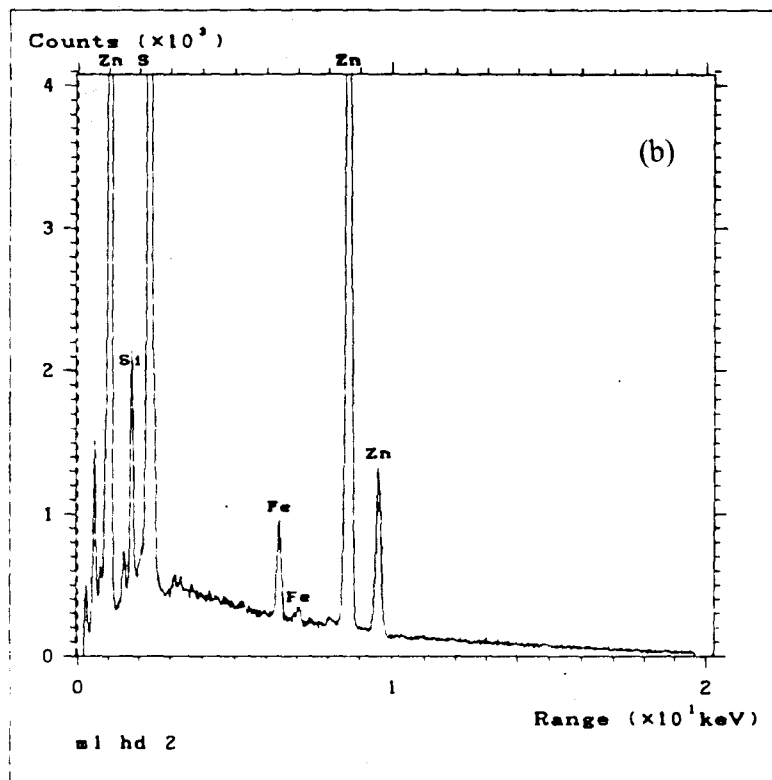
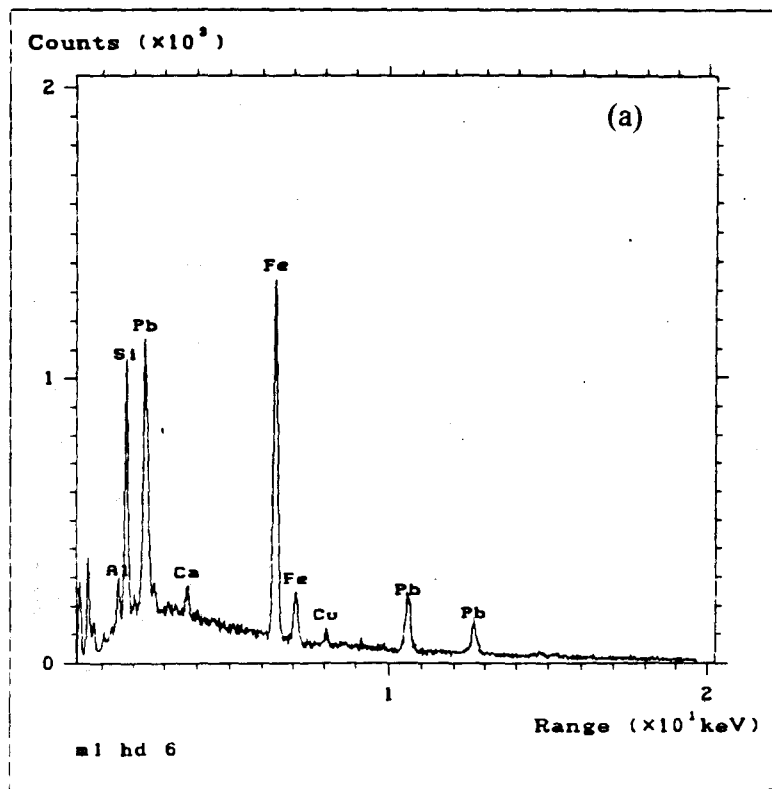
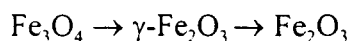


Figure 6.4.12 : Spectres EDX des particules de la fraction dense contenant des métaux

Tableau 6.4.1 : Microspectrométrie Raman des échantillons magnétiques

description des particules	position des bandes en cm ⁻¹	composés	références
-	249/300/391	α-FeOOH mal cristallisé	247/300/386/481/549 (Oh et Cook, 1997)
particule rouge	304/397/475/555	α-FeOOH cristallisé	247/300/386/481/549 (Oh et Cook, 1997)
particule jaune	226/243/293/407/493/610/663/811	α-Fe ₂ O ₃	-
particule verte	332/486/708	γ-Fe ₂ O ₃	381/486/670/718 (Oh et Cook, 1997)
particule noire	186/359/498/712	γ-Fe ₂ O ₃	381/486/670/718 (Oh et Cook, 1997)
particule noire	675(large)	Fe ₃ O ₄	676-550 (Dunnwald, 1989)
particule noire	319/450/602/685	Fe ₃ O ₄ /γ-Fe ₂ O ₃	-
particule orange	219/287/396/508/646	α-Fe ₂ O ₃ /FeO	-
particule rouge	218/276/393/585	α-Fe ₂ O ₃ -Pb	(figure 6.4.13)

Les composés identifiés par microspectrométrie Raman sont la goethite, l'hématite, la magnétite et enfin des mélanges de composés tels que hématite/wuestite ou hématite/magnétite. Ces résultats confirment une partie des identifications obtenues par DRX, c'est à dire hématite, magnétite et wuestite. Nous remarquons que la wuestite n'est pas identifiée seule, or, De Faria et al. (1997) ont montré que cette dernière se transforme en hématite sous l'effet énergétique du laser. Par ailleurs, nous remarquons la présence de γ-Fe₂O₃ non identifiée jusqu'alors. La maghémite est un composé ferrimagnétique, il n'est donc pas étonnant de le rencontrer dans cette fraction. De plus, signalons que la transformation sous le faisceau de la magnétite en hématite (martitization) selon le schéma suivant est également un phénomène décrit par De Faria et al. (1997).



Nous avons vérifié ce phénomène en analysant à plusieurs reprises les particules identifiées comme étant de la magnétite. Dans la majeure partie des cas, le composé se transforme en hématite ou la transformation conduit à un mélange magnétite/hématite ou maghémite/hématite. Dans quelques cas, la transformation ne s'est pas opérée. La stabilisation de Fe₃O₄ sous le laser (absence de martitization) conduit à l'hypothèse de la présence d'une impureté dans le Fe₃O₄. Or les analyses effectuées en MEB-EDS conduisent à l'identification de phases de type franklinite dans l'échantillon, il est donc possible que l'impureté présente dans la magnétite soit du zinc.

Enfin, nous avons mis en évidence sur certains spectres de diffusion Raman, la présence d'hématite modifiée. Le spectre enregistré pour ces particules rouges à proximité d'hématite pure (figure 6.4.13) est tout à fait comparable à ceux obtenus pour les modèles Fe₂O₃-Pb²⁺ décrits dans le chapitre 4. Dans ce cas également les modes E_g de l'hématite sont fortement décalés vers les plus faibles nombres d'ondes et les bandes de vibrations sont élargies : le réseau de l'hématite est perturbé probablement par la formation d'un complexe de sphère interne avec le plomb.

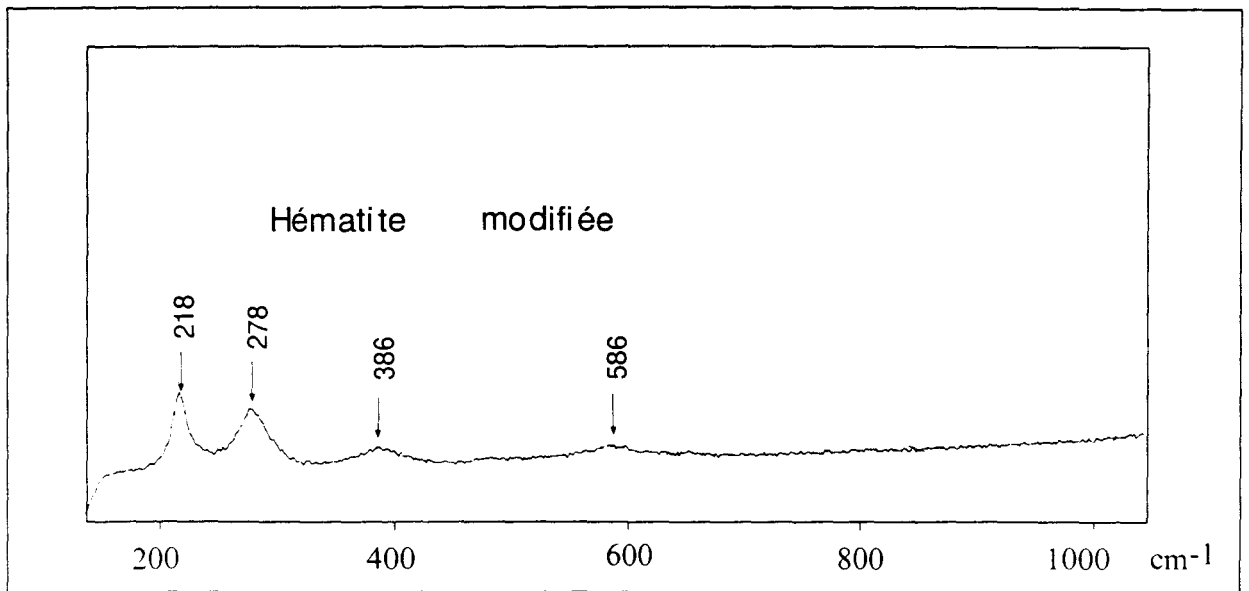


Figure 6.4.13 : Spectre de diffusion Raman d'une particule magnétique mise en évidence de l'association $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Pb}$

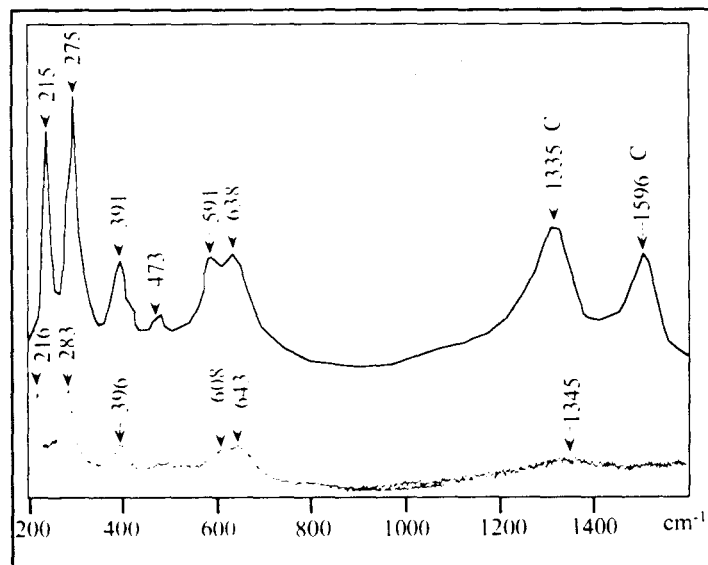


Figure 6.4.14 : Spectre de diffusion Raman d'une particule dense mise en évidence de l'association $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Pb}$

3.2 ETUDE DE LA FRACTION LOURDE

Les résultats des analyses par microspectrométrie Raman réalisées sur l'échantillon de densité supérieure à 3.3g/cm^3 sont résumés dans le tableau 6.4.2. Les analyses permettent de mettre en évidence la goethite, l'hématite et la magnétite. Ceci confirme les résultats des analyses DRX. Comme pour l'échantillon magnétique, nous avons également identifié la présence de mélange d'oxydes de fer. Ici ce sont les mélanges maghémite et hématite ou magnétite et hématite. L'observation des deux composés pour la même analyse s'explique par les transformations provoquées par le laser déjà évoquées plus haut et décrites par De Faria et al (1997).

Dans cet échantillon nous avons identifié trois types d'interactions possibles avec les métaux.

Le premier type, le plus fréquemment rencontré est l'interaction $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Pb}^{2+}$ identifiée à partir des microanalyses de particules rouges ou noires à proximité de l'hématite ou de charbon (figure 6.4.14). Les spectres de diffusion Raman obtenus sont comparables à ceux obtenus pour les particules $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Pb}^{2+}$ des modèles chimiques (chapitre 4).

Tableau 6.4.2: Microspectrométrie Raman de la fraction $> 3.3\text{ g/cm}^3$

description des particules	position des bandes en cm^{-1}	composés	références
grain orange	300/389/478/548	$\alpha\text{-FeOOH}$	247/300/386/481/549 (Oh et Cook, 1997)
particule rouge	227/243/292/409/497/616/660	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-
grain noir	500L/683	Fe_3O_4	550/676 (Dunnwald, 1989)
grain rouge/vert	221/245/288/328/409/492/608/660/696	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: 381/486/670/718 (Dunnwald, 1989)
grain noir	217/274/378/500L/600/683	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4 : 550/676 (Dunnwald, 1989)
grain noir ou rouge	218 283/397/608/643	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Pb}$	(figure 6.4.14 a)
particule noire	218/280/391/475/591/638/1335/1596	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Pb/C}$	(figure 6.4.14 b)
grain vert	221/255/280/397/643L/1302L	$\gamma\text{-FeOOH-Pb-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-FeOOH}$: 255/1307 (figure 6.4.15)
particule noire	262/325L/479/659/700	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ modifié	(figure 6.4.16 a)
particule rouge	215 274L/382/477 581/639	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Pb}$	(figure 6.4.16 b)

Le deuxième type d'interaction possible est $\gamma\text{-FeOOH-Pb-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Le spectre de diffusion Raman obtenu (figure 6.4.15) présente des bandes de vibration de $\gamma\text{-FeOOH}$ mal cristallisé (bandes larges et peu intenses) à 255 et 1302 cm^{-1} puis celles de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ modifié. L'action du laser provoque la déshydratation des oxyhydroxydes de fer conduisant à la formation de l'hématite. Ici, nous observons probablement la transformation incomplète puisque les spectres de diffusion Raman des deux composés sont présents. Le décalage des bandes de vibration du spectre de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ observé vers les plus faibles nombres d'ondes sont comparables à celui observé pour les modèles chimiques $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Pb}^{2+}$ et laisse donc présager d'une interaction du plomb avec l'hématite. Or, Fe_2O_3 étant un produit de décomposition de $\gamma\text{-FeOOH}$, Pb pourrait être initialement associé à la lépidocrocite.

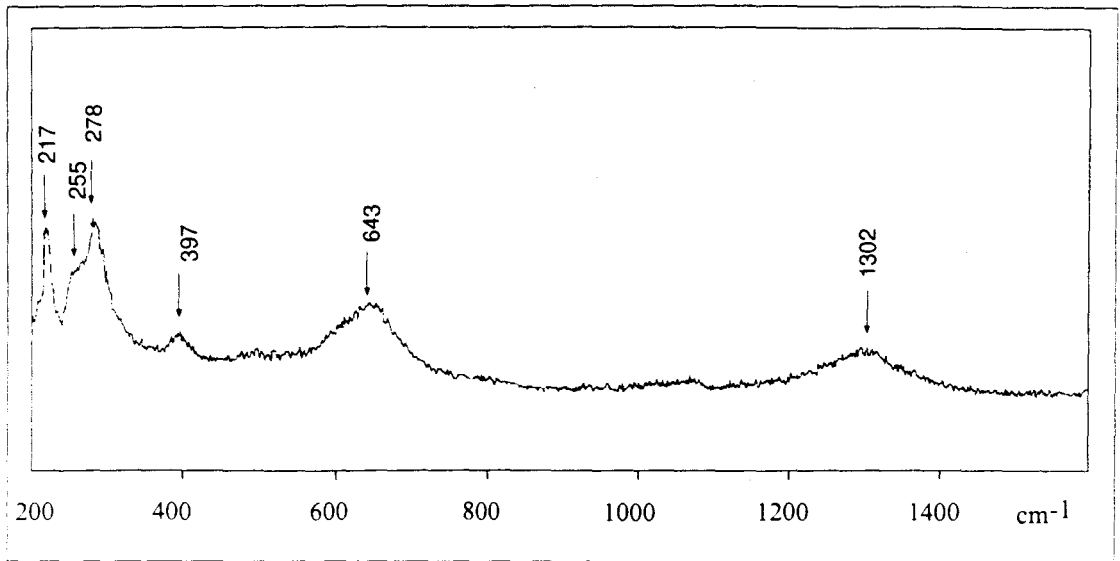


Figure 6.4.15 : Spectre de diffusion Raman d'une particule dense mise en évidence de l'association γ -FeOOH-Pb-Fe₂O₃

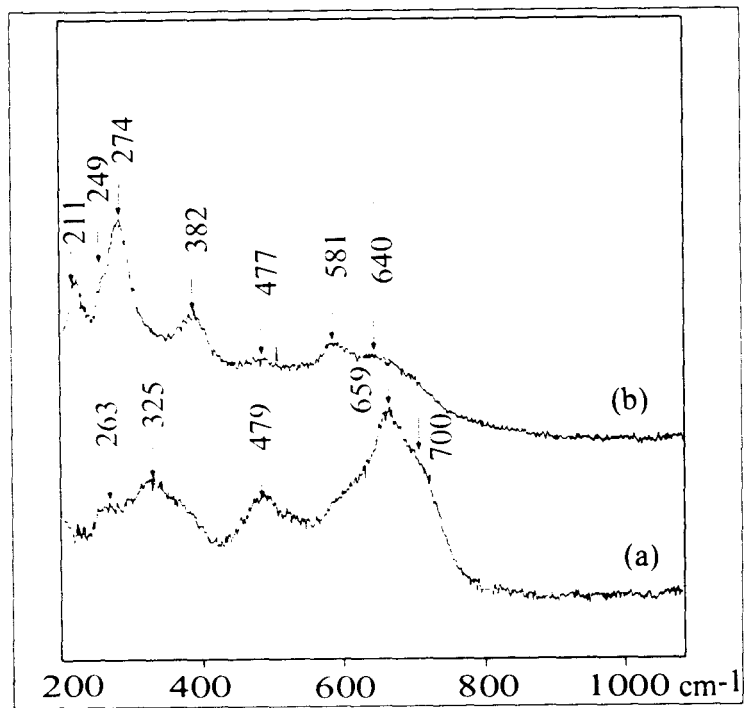


figure 6.4.16 : Spectre de diffusion Raman d'une particule dense mise en évidence de l'association γ -Fe₂O₃-Pb (a) transformation sous le faisceau (b)

Enfin, le troisième type d'interaction mis en évidence à partir des expériences de microspectrométrie Raman de particules noires pourrait être du type $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Pb}$. En effet, les spectres de diffusion Raman (figure 6.4.16 a) présentent les bandes de vibration de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ décalées vers les plus faibles nombres d'ondes (tableau 6.4.2). De plus, l'action du laser provoque une transformation de la maghémite en Fe_2O_3 (figure 6.4.16 b) dont le spectre serait comparable à celui de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Pb}^{2+}$ réalisé dans les mêmes conditions.

Toutefois, ne possédant pas de références des spectres de diffusion Raman de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Pb}$ cette interprétation reste une supposition.

4. SPECIATION DES METAUX DANS LES FRACTIONS LOURDES ET MAGNETIQUES RICHES EN FER

Les analyses chimiques et physiques des différentes fractions ont montré tout au long de cette étude une forte affinité du plomb et du zinc pour les composés du fer. La concentration des oxydes de fer dans les fractions magnétiques et denses a été réalisée. Leur caractérisation a montré qu'elles étaient constituées d'hématite, de magnétite, de wuestite et de goethite pour la fraction magnétique, d'hématite, de magnétite, de goethite, de magnésioferrite et de sulfure de fer pour la fraction de densité supérieure à 3.3g/cm^3 . L'analyse chimique de ces fractions indique un enrichissement en Pb et en Zn d'un facteur 2 à 3.

L'étude des associations entre ces différentes phases porteuses et les métaux par microscopie électronique et microspectrométrie Raman a montré que :

- **dans la fraction magnétique**, le zinc est présent dans des particules d'oxydes libérés par les scories. Il forme des solutions solides de type spinelle ou est associé aux oxydes de fer. Le plomb est trouvé en association avec l'hématite dont il perturbe le réseau par la formation de complexes internes, mais également dans des particules contenant Fe, Ti, Mn et Zn probablement sous forme de ferrites.
- **dans la fraction lourde**, le zinc est identifié sous forme de sulfure de zinc en association avec des particules de sulfure de fer. Le plomb est soit associé aux éléments Fe et Si dans des particules $< 1\mu\text{m}$, soit dans des morceaux de scories. On le trouve le plus souvent associé à l'hématite dont il perturbe le réseau cristallin, et modifie ainsi le spectre de diffusion Raman. Cependant, l'hématite est le produit de décomposition thermique des oxyhydroxydes de fer, eux même identifiés dans la fraction. Malgré les précautions expérimentales prises, l'association des oxyhydroxydes de fer FeOOH avec le plomb n'est donc pas à exclure.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'étude de la spéciation des métaux Pb et Zn dans un sol par des techniques physiques d'investigations nécessite une concentration préalable des métaux qui ne perturbe pas l'échantillon. Aussi, nous avons opéré un fractionnement granulométrique, magnétique densimétrique et optique du sol étudié. Ces séparations nous ont permis de concentrer les fractions minérales accumulatrices en métaux plomb et zinc.

Ainsi nous avons mis en évidence, par analyse élémentaire que le plomb et le zinc étaient présent en majorité dans la fraction $< 2\mu\text{m}$ (argileuse) et dans les fractions riches en fer et/ou en manganèse. Le plomb est également mis en évidence dans les particules riches en calcium.

La DRX nous a permis d'identifier les principaux minéraux cristallisés présents dans le sol: argiles de type smectite, illite, kaolinite, quartz, calcite, feldspath et oxydes de fer (III). La même technique utilisée sur les fractions permet d'identifier les composés mineurs : goethite, hématite, magnétite, wuestite,... et permet ainsi d'identifier les principales phases porteuses des métaux.

Les techniques de microanalyses élémentaires (MEBE-EDS et microsonde électronique) utilisées sur des particules individuelles des différentes fractions démontrent que l'élément plomb est associé aux aluminosilicates, au oxy-hydroxydes de fer et aux carbonates. Quant à l'élément zinc, il est exclusivement corrélé au fer sous forme de ferrites.

La microspectrométrie Raman sur les particules contenant du plomb nous permet d'identifier certaines espèces chimiques dans lesquelles il est engagé :

- Oxyde de plomb associé chimiquement à des oxydes et/ou hydroxydes de fer(III)
- PbSO_4 associé physiquement avec les hydroxydes de fer (III)
- PbCO_3 en proximité immédiate de grains de calcite

La section efficace Raman des composés du plomb facilite leur détection par microspectrométrie. Il n'en est pas de même pour les composés du zinc et les silicates.

Malgré la forte affinité des métaux pour les oxydes de manganèse, nous n'avons jamais pu mettre clairement en évidence une corrélation entre ces éléments. Ceci peut s'expliquer par la très faible proportion de Mn dans le sol étudié (350 ppm).

Les métaux Pb et Zn ont également été identifiés dans des scories issues du sol, associés aux oxydes de fer constituant en partie ces particules. Le faciès des scories rencontrées dans le sol montre clairement une dégradation des particules : les oxydes de fer contenant des métaux paraissent être progressivement libérés dans le sol conduisant à la formation de pores dans les particules. Ces pores sont bordés d'une matrice argilo-humique riche en fer contenant jusqu'à 3% de Pb et 2% de Zn. La comparaison de ces particules avec les scories en sortie de four (chapitre 5) indique clairement la formation de vacuoles.

De plus, pour l'interprétation des associations entre espèces polluantes et minéraux il conviendrait de mettre en oeuvre une stratégie de modélisation chimique plus poussée (par les techniques physiques employées) de la spéciation des polluants, représentative des problèmes liés à la pollution métallique du milieu naturel. En effet, certains observables expérimentaux mettent en évidence des phénomènes de précipitation de surface, adsorption, ... des métaux sur les minéraux qu'il conviendrait d'évaluer plus finement.

DISCUSSION GENERALE

DISCUSSION GENERALE

Les objectifs de l'étude étaient :

1/ D'évaluer la spéciation des métaux dans un sol, c'est à dire la détermination de leur état physico-chimique dans les sols pollués par des retombées de poussières issues d'une usine de production de métaux non ferreux, en activité depuis un siècle.

2/ D'évaluer l'historique de la spéciation, c'est à dire d'établir le processus d'évolution chimique des polluants depuis leur émission jusqu'à leur état physico-chimique dans le sol.

3/ De prévoir la mobilité et le devenir des polluants dans le sol en fonction des conditions physico-chimiques de leur environnement immédiat.

Cette étude a été menée dans un contexte bien précis : le sol étudié est situé à proximité de l'usine sous les vents dominant. Le contexte pédologique et géologique est bien défini.

1/ Evaluer la spéciation des métaux dans les sols :

1.1/ Méthodologie

Cette étude a été réalisée au moyen de techniques physiques d'investigation dans le but d'accéder à une information moléculaire de la spéciation. Les techniques qui ont été utilisées sont la diffraction des rayons X, la microscopie électronique et la microspectrométrie Raman. Compte tenu des teneurs en métaux dans les échantillons étudiés, il s'est avéré qu'une pré-concentration des phases porteuses était nécessaire. Ainsi, nous avons élaboré un schéma de fractionnement des différentes phases, dans la mesure du possible non destructif.

1.2/ Modèles de spéciation des métaux dans le sol étudié

L'étude par des extractions chimiques menée par Gommy (1997) en parallèle de notre étude sur le même sol montre que Pb et Zn sont présents respectivement à 38% et 22% dans la fraction acido-soluble attribuée aux carbonates et à 54% et 67% dans la fraction réductible contenant des oxydes et/ou hydroxydes de fer et/ou de manganèse. Ces indications ont été précieuses pour définir un schéma de fractionnement. Ainsi, notre démarche a consisté à isoler les fractions contenant des carbonates et celles des oxydes de fer. La séparation par couleur de particules a permis d'isoler les grains blancs riches en carbonates des grains rouges et noirs riches en fer. Les séparations par liqueur lourde et magnétique ne consistaient qu'à isoler les composés du fer. Enfin, les séparations granulométriques ont permis de corrélérer la taille des particules aux teneurs en métaux. Les analyses chimiques de ces différentes fractions ont montré que les métaux étaient présents majoritairement dans les fractions $< 2\mu\text{m}$ du sol, associés aux éléments fer et calcium. L'analyse statistique des données obtenues par microsonde électronique sur les fractions colorées corroborent ces résultats et mettent en évidence une association supplémentaire du plomb avec les aluminosilicates. Ainsi, les principales spéciations des métaux mises en évidence dans ce travail sont :

- la fixation du plomb avec les carbonates

Dans les fractions de couleur blanche, nous avons constaté un enrichissement en Pb. Nous avons montré la formation de cérusite à proximité de la calcite. L'étude de l'interaction des composés du plomb avec la calcite à partir de modèles chimiques a montré que ce composé est une des étapes de la transformation du plomb. Une autre étape est la formation d'une solution solide de surface de type $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CO}_3$, composé décrit récemment dans la littérature (Sturchio et al., 1997). Nous n'avons pas observé de tels composés dans les échantillons naturels, cependant ce mécanisme n'est pas à exclure.

Dans la fraction traitée par NaCl (particules < 10 μm), nous avons observé par MEB-EDS la présence de petites particules (< 1 μm) contenant uniquement l'élément Pb, enrobées par une matrice argileuse. L'environnement chimique de ces particules laisse supposer la présence de carbonates de plomb. En effet, Pb et PbS à l'air, en atmosphère humide, s'oxydent. Le pH basique du sol accélère cette oxydation, ce qui conduit, à terme, à la formation de la cérusite et/ou hydrocérussite. Nous l'avons vérifié lors de l'étude des modèles chimiques par microspectrométrie Raman.

- la fixation du plomb avec les oxydes de fer

Dans les fractions "dense" et magnétique nous avons identifié par microspectrométrie Raman les interactions Pb- Fe_2O_3 et indirectement Pb- FeOOH . Les particules composées d'hématite voient leur réseau cristallin modifié. Des spectres similaires ont été observés sur les particules d'hématite artificiellement dopées par Pb^{2+} . Les spectres de diffusion Raman des ferrites de plomb synthétisées par réaction solide-solide de Fe_2O_3 et PbO (Laureyns, 1973) sont différents : les composés identifiés ne correspondent donc pas à des ferrites. Boisset (1995), montre par EXAFS que le plomb forme un complexe de sphère interne avec les hydroxydes de fer. Le plomb s'adsorbe majoritairement sur des sites de bordure en formant des liaisons par arêtes et par sommet double avec les oxygènes ou les hydroxyles de surface. Cette caractérisation structurale n'a pas été réalisée avec de l'hématite, mais les expériences d'adsorption du plomb sur les deux substrats montrent que les mécanismes pourraient être similaires (Mc Kenzie, 1980). Les auteurs montrent également que les expériences conduisant à l'absorption du Pb sur l'hématite sont pour une partie irréversible, ce qui va dans le sens d'une adsorption spécifique conduisant à la formation de structures semblables à celles décrites par Boisset (1995).

Dans les fractions colorées, les données obtenues à la microsonde électronique ont montré que Pb est présent en coprécipitation avec la calcite et les oxydes de fer dans des fissures d'amas argileux, ce type d'association témoigne d'une réaction in situ en accord avec les possibles évolutions des poussières au contact du sol. Par ailleurs, l'identification de Pb sous forme de sulfate à proximité des oxydes de fer identifiés dans ces fractions serait une étape de la transformation des poussières au contact du sol.

Dans le cas des mélanges oxyde de fer/calcite, la fixation du plomb peut se faire aussi bien avec la calcite qu'avec les oxydes. En effet, la proximité de la calcite induit un pH de 8 conduisant à la précipitation d'hydroxydes ou de carbonates basiques de plomb. Toutefois, la

littérature décrit une forte affinité du plomb pour les oxydes de fer et les expériences d'adsorption du plomb sur les oxydes de fer montrent que le maximum d'adsorption est atteint à pH basique.

L'association Pb-hématite a également été identifiée dans des fragments lithiques, ce qui montrerait un apport en plomb provenant du fond géochimique. Des études de la migration des métaux en profondeur réalisées par d'autres équipes du PRC sur le site étudié (Sterckeman et al., 1997) indiquent des teneurs de l'ordre de 13 ppm à 1.80 m de profondeur. Nous rappelons que les teneurs limites en Pb et en Zn fixées par la Norme NFU 44-041 sont respectivement 100 et 300 ppm.

- la fixation du zinc avec les oxydes de fer

Le zinc est majoritairement associé à l'élément fer. Ceci a été confirmé par extraction chimique à l'hydroxylamine (70% de Zn dans la fraction réductible), par analyse chimique de chaque fraction (facteur d'enrichissement en Zn de 2 à 3 dans les fractions riches en fer), par traitement statistique des données de microsonde électronique et par les observations et analyses ponctuelles. Toutefois, la spéciation semble différente selon la nature des fractions isolées.

Dans la fraction $< 2\mu\text{m}$, les analyses MET-EDS et MEB-EDS montrent une association du zinc avec des oxydes de fer intimement liés aux minéraux argileux. Les calculs de formules structurales à partir des données quantitatives obtenues par microsonde électronique n'ont pas permis de déterminer la proportion de fer inclus dans les structures des argiles. Les oxydes identifiés dans cette fraction sont la goethite et la lépidocrocite. Ces composés sont décrits dans la littérature (Schlegel et al., 1997) comme des substrats fixateurs de zinc. De plus, le pH du milieu (pH ~ 8) favorise cette adsorption du zinc par les oxyhydroxydes de fer. Par ailleurs, nous avons vu que les traitements chimiques destinés à mettre les oxydes de fer en solution attaquent également les fractions les plus fines ($< 0.1\mu\text{m}$). Ce phénomène est d'ailleurs reporté dans la littérature : Rybicka et Calmano (1988) ont observé la mise en solution de Si et Al par NH_2OH 0.1mol/L à pH 2. Une association avec les argiles n'est donc pas à exclure. Les travaux de Hargé (1997) et Morin et al. (1998), indiquent que le Zn formerait in situ des smectites trioctaédriques de type saponite. Nos résultats ne permettent pas d'atteindre cette échelle mais ni nos expériences ni nos observations ne contredisent ces résultats.

Dans la fraction magnétique, les observations effectuées au MEB ont montré la présence de particules bien cristallisées de spinelles de fer substituées en zinc. L'état de cristallisation des particules observées exclu une néoformation. Ce composé de type franklinite ($\text{Fe(III)}_2\text{Fe(II)}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$) a été observé par Elsass et al. (1998) et Ildefonse et al. (1998) dans des sols très pollués. Les auteurs montrent que ce sont des oxydes provenant des scories polymétalliques. Des spinelles sont également identifiées dans des scories paléosidérurgiques et serait un produit d'oxydation de la wuestite présente initialement (Mahé-Le Carlier, 1997). Nous pouvons donc supposer que les particules de franklinite observées dans la fraction magnétique sont d'origine anthropique et proviennent d'une altération des scories.

Dans les fractions colorées rouges et noires, Zn a été identifié, tout comme Pb, dans des fissures d'amas argileux. Comme Pb, Zn atteint un maximum d'adsorption par les oxydes ou oxyhydroxydes de fer à pH basique. Les oxydes de fer identifiés dans ces fractions sont essentiellement des oxyhydroxydes de fer.

Enfin, dans la fraction lourde, Zn est identifié sous forme de sulfure ou sulfate en association avec du sulfure ou sulfate de fer. La présence de tels composés en milieu oxydant laisserait supposer l'observation de poussières tombées peu de temps avant le prélèvement de sol.

2/ Evaluer l'historique de la spéciation

Les données de spéciation de Pb et Zn obtenues dans les sols sont comparées à la spéciation des métaux rencontrée dans les poussières industrielles et les scories issues du process, responsables de la pollution des sols environnants.

Rappelons que les métaux dans les poussières à l'émission se trouvent essentiellement sous la forme de sulfures et de sulfates. Après leur passage dans l'atmosphère une grande partie des sulfures est transformée en sulfates voire en oxydes. En ce qui concerne les scories, Zn a été identifié associé aux composés du fer sous formes cristallisées de type $Fe_{1-x}Zn_xO$ ou fixé sur les oxydes ou oxyhydroxydes de fer. Pb est présent dans des grains de petite taille ($\sim 1\mu m$) ou sous forme de précipité en surface des particules.

Pour le plomb, la galène s'oxyde rapidement en anglésite, comme nous avons pu l'observer lors de l'étude des composés modèles. Les analyses des pluies recueillies dans le collecteur de précipitation indique qu'environ 90% du plomb se trouve sous forme insoluble. Au contact du sol, le milieu basique et humide (pH du sol = 8) conduit rapidement à la formation de complexes d'hydroxyde de plomb, plus ou moins hydraté, de forme $[Pb(OH)_2]$ polymérisant à proximité ou en surface des minéraux. Au contact du CO_2 de l'atmosphère les complexes se transforment en carbonate et/ou en carbonate basique. La proximité de la calcite favorise la synthèse de la cérusite, comme nous l'avons observé, ou peut conduire à la formation de solution solide de surface comme le montrent les expériences réalisées sur les composés modèles. Au contact des oxydes de fer, le complexe peut polymériser en surface conduisant à la perturbation, au moins en surface, du réseau cristallin de l'oxyde comme le montrent les spectres de diffusion Raman des composés modèles puis des échantillons de sol.

Pour le zinc, le processus d'évolution est légèrement différent. ZnS présent dans les poussières s'oxyde dans l'atmosphère et au contact du sol. Les analyses des eaux recueillies dans le collecteur de précipitation indique que 70% se trouvait sous forme dissoute. Le milieu basique du sol favoriserait la mise en solution du zinc sous forme Zn^{2+} . L'évolution de ZnS ne semble pas passer par un intermédiaire de carbonate de zinc, les analyses en microspectrométrie Raman n'ont jamais mis en évidence de tels composés. Zn^{2+} peut alors, soit se fixer sur les oxydes de fer et diffuser dans le réseau cristallin pour former des ferrites, soit, comme le décrit la littérature se placer en position échangeable dans les minéraux argileux puis migrer vers les cavités hexagonales, formées à la base de la couche T des argiles, pour se fixer aux hydroxydes des couches O (Ma et Uren, 1998 ; Janeba et al., 1998). Les expériences d'extractions séquentielles réalisées par Gommy (1997) montrent qu'une faible proportion de zinc (0.2 %) se trouve en position échangeable. D'autre part, nos expériences n'excluent pas

une association de Zn avec les minéraux argileux. Cependant, la spéciation majoritaire mise en évidence dans ce travail est l'association avec les oxydes de fer.

La dégradation des scories a pu être mise en évidence en extrayant et en observant les scories des fractions grossières du sol. En effet, on observe dans les scories du sol des vacuoles qui ne sont pas présentes dans les scories en sortie du four. Des observations faites au MEB-EDS ont clairement montré la libération des oxydes de fer contenant du zinc dans les sols, ce qui pourrait contribuer aux associations Fe-Zn fréquemment rencontrées. Cette dégradation des scories se confirme par la présence de spinelles bien cristallisées dans la fraction magnétique du sol. En effet, les spinelles sont des produits d'oxydation de la wuestite en forte proportion dans les scories métallurgiques. Par ailleurs, les précipités et petites particules de plomb (PbO, Pb ou PbCO₃) présents sur les surfaces des scories en sortie du process n'ont jamais été observés sur les scories du sol. Ceci, présupposerait également d'une mobilisation du plomb dans le sol et d'une évolution chimique des composés libérés similaire à celle évoquée pour les poussières.

3/ Prévoir le devenir des polluants dans le sol en fonction des conditions physico-chimiques de l'environnement

A partir des différentes formes physico-chimiques des métaux identifiées dans le sol, nous pouvons essayer de prévoir leur évolution dans le sol en fonction des conditions physico-chimiques du milieu. Les métaux sous forme de carbonates sont aisément solubles dès que le pH diminue, ceci peut se produire dès la tombée d'une pluie acide par exemple. En effet, l'usine productrice de métaux non ferreux émet dans l'atmosphère près de 9500 tonnes /an de SO₂ qui se transforme en acide sulfurique en atmosphère humide. Les formes oxydées des métaux, associées aux oxydes de fer, par exemple, seront réduites et les métaux mobilisés, dans des conditions hydromorphes (remontée de la nappe phréatique). Les études de l'INRA d'Arras sur la migration des métaux vers la nappe phréatique montrent que les métaux sont immobilisés dans le premier mètre du profil. Par ailleurs, les études menées sur le sol étudié par l'ISA de Lille sur des colloïdes prélevés à différentes profondeurs ont montré qu'une faible quantité de zinc et de plomb migrerait vers les horizons plus profonds avec les eaux gravitaires du sol (Sterckemann et al., 1997 et Douay et al., 1997), ils trouvent ~900 µg/l de Zn et 15 µg/l de Pb à 1 m de profondeur. La spéciation des métaux en fonction de la profondeur de l'horizon a été étudiée par extractions chimiques par Gommy (1997), elle montre que la spéciation des métaux à 1 m de profondeur est similaire à celle rencontrée en surface : Pb est plutôt associé aux fractions acido-solubles et réductibles et Zn est associé aux oxydes de fer. Ces différentes études tendraient à montrer que si les conditions de mobilisation des métaux devenaient favorables, ceux-ci seraient vraisemblablement de nouveau immobilisés avant d'atteindre des horizons profonds.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le sol contient les éléments nécessaires à la nutrition des plantes et filtre les eaux qui alimentent les nappes souterraines. C'est une composante essentielle de la qualité de l'eau et des végétaux présents dans la chaîne alimentaire. L'accumulation de polluants métalliques dans les sols constitue donc un danger pour l'environnement, en raison du risque de concentration dans les végétaux et de leur migration possible en profondeur vers les nappes d'eaux souterraines. La disponibilité des métaux dans un environnement physico-chimique donné est régi par leur spéciation. L'étude de l'état physico-chimique des métaux est donc indispensable à la compréhension des phénomènes de fixation et de libération des métaux avec les constituants du sol.

Notre travail a permis d'établir des modèles d'association entre les métaux (Pb et Zn) et les phases minérales d'un sol de surface pollué par des poussières industrielles d'une usine de production de plomb et zinc en utilisant une méthodologie conciliant une approche macroscopique et moléculaire. Les techniques spectroscopiques choisies pour atteindre notre objectif ont nécessité une concentration préalable des métaux et/ou de leurs phases porteuses.

Dans le but de comprendre l'évolution des métaux de leur émission à leur spéciation dans le sol, des poussières et des scories issues du procédé industriel ont été prélevées. Leur caractérisation tant morphologique que chimique montre que les poussières sont essentiellement émises dans l'atmosphère sous forme de particules de PbS et ZnS de taille inférieure à 20 μ m, puis retombent sur le sol sous leurs formes oxydées. Des associations entre les métaux et les éléments Fe et Ca ont été identifiées dans les retombées atmosphériques mais sont minoritaires. Les scories sont constituées d'une matrice amorphe de silicate de calcium contenant des oxydes de fer (II) riches en zinc.

Dans le sol, l'approche macroscopique montre que le zinc est concentré dans les fractions riches en fer. Il est présent sous la forme de particules isolées dans les fractions denses et magnétiques. Il est également identifié dans des particules formant des coprécipités avec les oxydes de fer et la calcite localisés dans des agrégats argilo-organiques. La spéciation du zinc dans la fraction argileuse n'a pas été clairement mise en évidence. Les analyses réalisées au MEB et à la microsonde électronique tendent à montrer une association entre Zn et les hydroxydes de fer de cette fraction, mais une association avec les particules d'argiles n'est pas à exclure.

L'approche microscopique montre la présence de spinelles zincifères et de particules d'oxydes de fer riches en zinc provenant probablement de l'altération des scories d'origine industrielles.

La section efficace de diffusion Raman des composés du zinc n'a pas permis d'obtenir une information à l'échelle moléculaire.

Pour le plomb, l'approche macroscopique montre qu'il est concentré dans les fractions riches en fer mais également dans celles riches en carbonates. Les observations et analyses en microscopie électronique indiquent que Pb est localisé dans des particules d'oxydes de fer dans des fragments de roche préexistantes, dans des agrégats argilo-organiques en coprécipitation avec les oxydes de fer et la calcite, en bordure des particules de calcite ou sous forme de particules isolées inférieures à 1 μ m. La microspectrométrie Raman permet d'identifier PbSO₄ à proximité des oxydes de fer, PbCO₃ en surface de la calcite et après

comparaison avec des modèles chimiques une association $\text{Pb-Fe}_2\text{O}_3$ conduisant à une perturbation de la structure de l'hématite.

Ce travail a permis de caractériser l'état physicochimique de la pollution et de déterminer l'évolution de cette contamination de l'émission au sol. La méthodologie employée donne des informations jusqu'à l'échelle moléculaire pour le plomb. Cependant, la microspectrométrie Raman nécessite l'utilisation de références chimiques. Celles-ci étant rares dans la littérature, il conviendrait de poursuivre les travaux sur les modèles chimiques. Par ailleurs, nous avons vu que cette technique n'est pas très appropriée pour les composés du zinc. Malgré tout, des investigations plus poussées sont susceptibles de donner des informations complémentaires. De plus, la technique de fractionnement des échantillons de sol a permis d'isoler des fractions intéressantes riches en métaux qui pourraient être étudiées par d'autres techniques fournissant des données sur la spéciation à l'échelle atomique (EXAFS, XPS...). Enfin, la démarche utilisée pour étudier un type de sol particulier pourrait être appliquée à d'autres sols de caractéristiques physico-chimiques différentes dans le but de comparer la spéciation des métaux.

Ce travail s'intègre dans l'étude réalisée par les diverses équipes du PRC sur tout un secteur pollué. Il fournit des données de spéciation pouvant être utilisées par des biologistes et des agronomes pour l'étude de la biodisponibilité, par des géologues et hydrogéologues pour l'étude du transfert vers les nappes. Enfin, les données sur les sols et les poussières complètent celles des médecins visant à évaluer l'impact des métaux sur la santé humaine.

BIBLIOGRAPHIE

- Abdel-Saheb, I., A. P. Schwab, M. K. Banks, and B. A. Hetrick, 1994, Chemical characterization of heavy metal contaminated soil in southeast Kansas: *Water, Air and Soil Pollution*, **78**, p. 73-82.
- Abdulkhadar, M., and B. Thomas, 1995, Study Raman spectra of nanoparticles of CdS and ZnS: *Nanostructured materials*, **5**, p. 289-298.
- Allison, J. D., D. S. Brown and K. J. Novo-Gradac, 1991, MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems : version 3.0.
- Alloway, B. J., 1995, Heavy metals in soils, Blackie Academic and Professional, 367 p.
- Al-Rajhi, M. A., S. M. Al-Shayeb, M. R. D. Seaward, and H. G. M. Edwards, 1996a, Particle size effect for metal pollution analysis of atmospherically deposited dust: *Atmospheric Environment*, **30**, p. 145-153.
- Altaner, S. P. and al., 1988, Evidence from ²⁹Si NMR for the structure of mixed-layer illite/smectite clay minerals: *Nature*, **331**, p. 699-702.
- Baize, D., 1988, Guide des analyses courantes en pédologie, INRA éditeur, 172 p.
- Babanin, V. F., B. V. Timofeyev, I. V. Shpil'kina, A. V. Ivanov, and R. N. Kuz'min, 1996, Status of Iron Minerals in Soils of Mali: *Eurasian Soil Science*, **28**, p. 168-177.
- Bakes, C. A., R. G. Mc Laren, A. W. Rate, R. S. Swift, Kinetics of cadmium and cobalt desorption from iron manganese oxides, *Soil Science Society American Journal*, **59**(3), p 778-785
- Bank, S. and al., 1989, Solid-State ¹¹³Cd nuclear magnetic resonance study of exchange montmorillonite: *Journal of Physic and Chemistry*, **93**, p. 4847-4855.
- Beattie, I. R., and T. R. Gilson, 1970, The single crystal Raman spectra of nearly opaque materials. Iron(III) oxide and chromium (III) oxide: *Journal of Chemical Society (A)*, p. 980-986.
- Benjamin, M. M. and J. O. Leckie, 1981, Multi-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide, *Journal of colloid and interface Science*, **79**(1), p 209-221.
- Bergaoui, L., 1995, : *Journal of Physic and Chemistry*, **99**, p. 2155.
- Bernard, M. C., A. H.-L. Goff, and N. Phillips, 1995, In situ Raman study of the corrosion of zinc-coated steel in the presence of chloride : I. Characterization and stability of zinc corrosion products: *Journal of Electrochemical Society*, **142**, p. 2163-2171.
- Biggins, P. D. E., and R. M. Harrison, 1980, Chemical speciation of lead compounds in street dusts: *Environmental Science and Technology*, **14**, p. 336-339.
- Bogacz, W., 1994, Influence of soil properties on the distribution of zinc in Polish soil: *Geomicrobiology journal*, **11**, p. 299-300.
- Boisset, M. C., 1995, Etude structurale des oxydes hydratés de fer et de manganese interaction avec une surface , application au piègeage du plomb, Thèse de Université de Paris VII, 193 p.
- Bonneau, M., and B. Souchier, 1994, Pédologie : Constituants et propriétés du sol, v. 2: Paris, 480p.
- Bonneviot, L., O. Clause, M. Che, M. Manceau, and H. Dexpert, 1989, EXAFS characterization of the adsorption sites of nickel ammine and ethylenediamine complexes on a silica surface: *Catalysis today*, **6**, p. 39-46.
- Boudene, C., 1993, Ces métaux en question, *Pollution atmosphérique*, **139**, p. 59-62.
- Brafman, O., and S. Mittra, 1968, Raman effect in wurtzite- and zinc-blende-type ZnS single crystal: *Chemical Review*, **171**, p. 931-934.
- Brindley, G. W. and G. Brown, 1980, Crystal structures of clay minerals and their identification, Mineralogical Society, London, 495p.
- Brigatti, M. F., F. Corradini, G. C. Franchini, S. Mazzoni, L. Medici, and L. Poppi, 1995, Interaction between montmorillonite and pollutants from industrial waste-waters : exchange of Zn²⁺ and Pb²⁺ from aqueous solution: *Applied Clay Science*, **9**, p. 383-395.
- Bunker, B. C., G. W. Arnold, E. K. Beauchamp, 1983, Mechanisms for alkali leaching in mixed Na-K-silicate glasses. *Journal of Non Cristalline Solids*, **58**, p. 295-322.
- Cambier, P., and R. Prost, 1981, Etude des associations argile-oxyde : organisation des constituants d'un matériau ferrallitique: *Agronomie*, **1**, p. 713-722.
- Cambier, P., Speciation of heavy metals in soil solutions and its importance for their mobility in the environment, workshop 1992, soil remediation, Paris.
- Charlet L. and A. Manceau, 1993, Structure, formation and reactivity of hydrous oxide particles: insights from X-ray absorption spectroscopy. In Environmental Particles, vol. 2, J. Buffle and H. P. Van Leeuwen ed., p. 117-164.
- Charlet, L., and A. Manceau, 1994, Evidence for the neoformation of clays upon sorptions of Co(II) and Ni(II) on silicates: *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **58**, p. 2577-2582.
- Chenu, C. and Tessier, D., 1995, Low temperature scanning electron microscopy of clay and organic constituents and their relevance to soil microstructures : *Scanning Microscopy*, **9**/4, p. 989-1010.
- Christensen, B. T., 1992, Traitement des sols par ultrasons.: *Advances in soils science*, **20**, p. 1-90.

- Churchman, G. J., and D. A. Weissman, 1995., Separation of sub-micron particles from soils and sediments without mechanical disturbance.: *Clays and clay Minerals*, **43**, p. 85-91.
- Claude, 1978, Etude de la valorisation des boues d'épuration secondaire des gaz de hauts fourneau, rapport CERCA n° 6254-22-3 258 179.
- Clément, C., 1988, Etude de coulis hydrauliques pour la rétention de cations polluants : Pb, Cd, Hg, Sr, Cs, Ecole Nationale supérieure des Mines de Paris, 150 p.
- Comans, R. N. J., and J. J. Middelburg, 1987, Sorption of trace metals on calcite : applicability of the surface precipitation model: *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **51**, p. 2587-2591.
- Cornell, R. M., and U. Schwertmann, 1996, The iron oxides : structure, properties, reactions, occurrence and uses: Weinheim, 573 p.
- Cotter-Howells, J. D., 1993, Separation of high density minerals from soil.: *The Science of the Total Environment*, **132**, p. 93-98.
- Cotter-Howells, J. D., P. E. Champness, J. M. Charnoch, and R. A. D. Patrick, 1994, Identification of pyromorphite in mine-waste contaminated soils by ATEM and EXAFS: *European Journal of Soil Science*, **45**, p. 393-402.
- Davies, B. E., 1983, Heavy metal contamination from base metal mining and smelting : implications for man and his environment. In Thornton editor, Applied Environmental Geochemistry. Academic Press, London, p 425-462.
- Davis, A., J. W. Drexler, M. V. Ruby, and A. Nicholson, 1993, Micromineralogy of Mine Wastes in relation to lead bioavailability, Butte Montana: *Environmental Science and Technology*, **27/7**, p. 1415-1425.
- Davis, A., M. V. Ruby, and P. D. Bergstrom, 1992, Bioavailability of Arsenic and Lead and soil from Butte, Montana, Mining District: *Environmental Science and Technology*, **26**.
- Decarreau, A., 1981a, Cristallogénèse à basse température de smectites trioctaédriques par vieillissement de coprécipités silicométalliques de formule $(\text{Si}_{(4-x)}\text{M}_3^{2+}\text{O}_{11}, n\text{H}_2\text{O}$ où x varie de 0 à 1 et où $\text{M}^{2+} = \text{Mg-Ni-Co-Zn-Fe-Cu-Mn}$: *Compte Rendu de l'Académie des Sciences, Paris*, **292**, p. 61-64.
- Decarreau, A., 1981b, Mesure expérimentale des coefficients de partage solide/solution pour les éléments de transition A^{2+} dans les smectites magnésiennes (A = Ni, Co, Zn, Fe, Cu, Mn): *Compte Rendu de l'Académie des Sciences, Paris*, **292**, p. 459-462.
- Decarreau, A., 1985, Partitioning of divalent transition elements between octahedral sheets of trioctahedral smectites and water: *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **49**, p. 1537-1544.
- Decarreau, A., F. Colin, A. Herbillon, A. Manceau, D. Nahon, H. Paquet, D. Trauth-Badaud, and J. J. Trescases, 1987, Domain segregation in Ni-Fe-Mg smectites: *Clays and clay minerals*, **35**, p. 1-10.
- Delattre-Louvel, F., C. LApeyre, R. Struillou, and M. Arnould, 1993, Retention mechanisms for toxic cations using artificial confinement barrier of clay-cement mixture: *Engineering Geology*, **34**, p. 151-158.
- De Launey, L., 1933, Cours de Géologie appliquée, Paris & Liège, 381 p.
- Denaix, L., Semlali, M.R. and Douay, F., 1998, Circulation d'éléments métalliques en trace (Zn, Pb, Cd) par voie soluble ou colloïdale dans les sols pollués par des apports atmosphériques, 16th World Congress of Soil Science, Montpellier, 20-26 august.
- De Faria, L. A. D., S. V. Silva, and M. T. D. Oliveira, 1997, Raman Microspectroscopy of some Iron Oxides: *Journal of Raman Spectroscopy*, **28**, p. 873-878.
- Deschamps, F., 1996, Etude de la spéciation du plomb et du zinc dans les retombées atmosphériques à proximité d'une usine de production des métaux non ferreux: DEA thesis, Lille 1.
- Deurer, R., U. Forstner, and G. Schmoll, 1978, Selective chemical extraction of carbonate-associated trace metals in recent lacustrine sediments: *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **42**, p. 425-427.
- De-Zhong, Y., Y. Jin-yan, and L. Bang-hua, 1990, Mössbauer study of magnetism and content of Krasnozern magnetic minerals: *Chinese Science Bulletin*, **35**, p. 1539-1541.
- Dixon, J.B. and Weed, S.B., 1977, Minerals in Soil Environments, Soil Science Society of America Publication, 948 pp.
- Douay, F. and H. Fourier, 1996, Typologie et cartographie des sols, Rapport PRC, mars 1996.
- Dreicer, 1994, Toxic metals in soil - plant system, J. Willey and Sons Ltd, S. M. Ross, 482 p.
- Drits, V. A., B. A. Sakhrov, and A. Manceau, 1993a, Structure of ferroxite as determined by simulation of X-ray diffraction curves: *Clay minerals*, **28**, p. 209-222.
- Drits, V., E. Silvester, A. I. Gorshkov and A. Manceau, 1997, Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonale birnessite: I. Results from X-ray diffraction and selected area electron diffraction.. *American Mineralogist*, **9-10**, P. 946-961.
- Ducaroir, J., and I. Lamy, 1995., Evidence of trace metal association with soil organic matter using particle size. Fractionation after physical dispersion treatment.: *Analyst*, **120**, p. 741-745.

- Ducaroir, J. and I. Lamy, 1997, Rapport PRC, Spéciation des métaux dans les sols, décembre 1997.
- Duchaufour, P., 1995, Pédologie, sol, végétation, environnement: Paris.
- Dünwald, J. and Otto, A., 1989, An investigation of phase transitions in rust layers using raman spectroscopy: *Corrosion Science*, **29/9**, p. 1167-1176.
- Elliott, H. A., J. H. Linn, and G. A. Shields, 1989, Role of Fe in extractive decontamination of Pb-polluted soils: *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, **6**, p. 223-229.
- Elkhatib, E. A., G. M. Elshebiny, and A. M. Balba, 1991, Lead sorption in calcareous soils: *Environmental Pollution*, **69**, p. 269-276.
- Elkhatib, E. A., G. M. Elsubruiti, and A. M. Balba, 1993, Thermodynamics of lead sorption and desorption in soils: *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, **156**, p. 461-465.
- Elsass, F., Jaunet, A.M., Latrille, C. and van Oort F., 1998, Aide à la spéciation physiques du Pb dans l'environnement à partir de données analytiques microscopiques, 16th World Cobgres of Soil Science, Montpellier, 20-26 august.
- Essington, M. E., and S. V. Mattigod, 1990, Element partitioning in size and density fractionned sewage sludge and sewage amended soil: *Soil Science Society American journal*, **54**, p. 385-394.
- Farmer, M. E., and R. W. Linton, 1984, Correlative surface analysis studies of environmental particles: *Environmental Science and Technology*, **18**, p. 319-326.
- Faust, G. T., 1951, Thermal analysis and X-ray studies of sauconite and some zinc minerals of the same paragenetic association: *The American Mineralogist*, **36**, p. 795-822.
- Fendorf, S. E., 1994, Mechanisms of Cr(III) sorption on silica - Cr(III) surface structure derived by EXAFS spectroscopy.: *Environmental Science and Technology*, **28**, p. 284-289.
- Fendorf S. and M. Fendorf, 1996, Sorption mechanisms of lanthanum on oxide minerals. *Clays and clay minerals*, **44**, p. 220-227.
- Fergusson, J. E., and D. E. Ryan, 1984, The elemental composition of street dust from large and small urban areas related to city type, source and particle size: *The Science of the Total Environment*, **34**, p. 101-116.
- Fischer, J. C., C. Douaez, B. Ouddane, A. Boughriet, and M. Wartel, 1998, La spéciation des métaux dans les particules en suspension : cas du manganèse: *Océanis*, **18**, p. 563-568.
- Florence, T. M., 1986, Electrochemical approach to trace element speciation in water : a review: *Analyst*, **111**, p. 489-505.
- Forbes, E. A., M. Posner, and J. P. Quirk, 1976, Specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite: *Soil Science*, **27**, p. 154-166.
- Foster, R. L., and P. F. Lott, 1980, X-ray Diffractometry Examination of Air Filters for Compounds Emitted by Lead Smelting Operation: *Environmental Science and Technology*, **14**, p. 1240-1244.
- Foucault, A., and J. F. Raoult, 1995, Dictionnaire de Géologie, Masson, 346 p.
- Gadde, R. R., and H. A. Laitinen, 1974, Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides: *Analytical chemistry*, **46**, p. 2022-2026.
- Gan, H., G. W. Bailey, and Y. S. Yu, 1996, Morphology of lead(II) and chromium(III) reeaction products on phyllosilicate surfaces as determined by atomic force microscopy: *Clays and clay minerals*, **44**, p. 734-743.
- Garcia-Miragaya, J., and M. Davalos, 1986, Sorption and desorption of Zn on Ca-Kaolinte: *Water, Air and Soil Pollution*, **27**, p. 217-224.
- Gasser, U. G., and R. A. Dahlgren, 1994, Solid phase speciation and surface association of metals in sepeintinitic soils: *Soil Science*, **158**, p. 409-420.
- Gehring, A. U., I. V. Fry, T. Lloyd, and G. Sposito, 1993, Residual manganese (II) entrapped in single layer hydrate montmorillonite inter-layers: *Clays and clay minerals*, **41**, p. 565-569.
- Gergeaud, V., 1993, Particules magnétiques et métaux lourds dans l'environnement : le système de l'étant de Berre: DEA de Géosciences de l'Environnement thesis, Université d'Aix Marseille III.
- Gibb, J. P. and K. Cartwright, 1982, Retention of zinc, cadmium, copper and lead by geologic materials. Cooperative groundwater Report, Illinois state survey, Illinois State Geological Survey, 113 p.
- Golf, P. L., N. Baffier, S. Bach, and J. P. Pereira-Ramos, 1996, Synthesis, ion exchange and electrochemical properties of lamellar phyllomanganates of birnessite group: *Materials Research Bulletin*, **31**, p. 63-75.
- Gommy, C., 1997, Optimisation d'un schéma de spéciation des métaux Pb, Zn, Cd et Cu : application a des sols pollués du Nord de la France, Thèse de l'Université de technologie de Compiègne, 355 p.
- Griffith, W. P., 1970, Raman studies on Rock-forming Minerals. Part II. Minerals containing MO₃, MO₄ and MO₆ groups: *Journal of Chemical Society (A)*, p. 286-291.
- Hall, P. L., 1980, The application of electron spin resonance spectroscopy to studies minerals : isomorphous substitutions and external surface properties: *Clay minerals*, v. 15, p. 321-335.

- Hargé, J. C., 1997, Spéciation comparée du zinc, du plomb et du manganèse dans des sols contaminés, Thèse de l'Université de Grenoble I, 199 p.
- Harrison, R. M., D. P. H. Laxen, and S. J. Wilson, 1981a, Chemical Associations of Lead, Cadmium, Copper and Zinc in Street Dusts and Roadside Soils: *Environmental Science and Technology*, **15**, p. 1378-1383.
- Harrison, R. M., C. R. William, and I. K. O'Neil, 1981b, Characterization of Airborne heavy metals within Primary Zinc-Lead Smelting works: *Environmental Science and Technology*, **15**, p. 1197-1204.
- Harter, R. D., and R. Naidu, 1995, Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils: *Advances in Agronomy*, **55**, p. 219-263.
- Healey, T. W., A. P. Hearing, and D. W. Fuerstenau, 1966, The effect of crystal structure on the surface properties of a series of manganese dioxides: *Science*, **21**, p. 435-444.
- Hench, L. L. and D.E. Clark, 1978, Physical chemistry of glass surfaces, *Journal of Non Crystalline Solids*, **28**, p. 83-105.
- Henley, J., 1977, Improved heavy-liquid separation at fine particles sizes.: *American Mineralogist*, **62**, p. 377-381.
- Herman, R. G., C. E. Bogdan, and A. J. Sommer, 1987, Discrimination among carbonate minerals by Raman Spectroscopy using the laser microprobe: *Applied Spectroscopy*, **41**, p. 437-440.
- Hiller, D. A., and G. W. Brümmer, 1995, Mikrosondenuntersuchungen an unterschiedlich stark mit schwermetallen belasteten Böden. 1. Methodische Grundlagen und Elementanalysen an pedogenen Oxiden: *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, **158**, p. 147-156.
- Holtzapffel, T., Les Minéraux Argileux, préparation, analyse diffractométrique et détermination, S.G.N. Publication, 136 pp.
- Hopke, P. K., R. E. Lamb, and D. F. S. Natusch, 1980, Multielemental characterization of Urban Roadway Dust: *Environmental Science and Technology*, **14**, p. 164-172.
- Houdret, J. L., 1994, Métrologie des polluants atmosphériques, Douai, Rapport Ecole des Mines de Douai.
- Ildonse, P., G. Morin, G. Calas, F. Juillot, and M. Buatier, 1998, Intégration des différentes méthodes d'étude de la spéciation des métaux lourds : exemple des sols d'Evin (Pas de Calais): Club CRIN Environnement et Société de l'industrie Minérale : Spéciation des métaux dans les sols, mars 1998.
- INERIS, 1993, Mortalité cellulaire liée aux modes d'action du cadmium, Rapport annuel scientifique, 131 p.
- Janeba, D., P. Capkova, and H. Schenk, 1998, Molecular simulation of Zn-montmorillonite: *Clay minerals*, v. 33, p. 197-204.
- Jaunet, A.M., Elsass, F., Lapeyronnie, J.P. and Tessier, D., 1998, Caractérisation des microstructures et des nanostructures des constituants du sol par MET, 16th World Congress of Soil Science, Montpellier, 20-26 august.
- Jeanroy, E et al., 1994, Les formes du fer dans les sols : confrontation des méthodes chimiques avec la spectroscopie Mössbauer.: *Sciences du Sol*, p. 185.
- Jenne, E. A., 1968, Controls on Mn, Fe, Co, Ni and Zn concentrations in soils and water : the significant role of hydrous Mn and Fe oxides, Trace inorganics in water, *Advances in chemistry series*, **73**, p. 337-387.
- Jorgensen, S. S., and M. Willems, 1987, The fate of lead in soils : the transformation of lead pellets in shooting-range soils: *Ambio*, **16**, p. 11-15.
- Kalbasi, M., G. J. Racz, and L. A. Lewen-Rudgers, 1978, Reaction products and solubility of applied zinc compounds in some Manibota soils: *Soil Science*, **125**, p. 55-64.
- Kämpf, N. and Schwertmann, U., 1982, The 5-M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils: *Clays and Clay Minerals*, **30/6**, p. 401-408.
- Kedziorek, M. A. M., and A. C. M. Bourg, 1996, Acidification and solubilisation of heavy metals from single and dual component model solids: *Applied Geochemistry*, **11**, p. 299-304.
- Kerven, G. L. e. a., 1995, Quantitative ²⁷Al NMR spectroscopic studies of Al(III) complexes with organic acid ligands and their comparison with Geochem predict values.: *Plant and soil*, **171**, p. 35-39.
- Kirby, C.S. and Rimdstidt, J.D., 1993, Mineralogy and surface properties of municipal solid waste ash: *Environ. Sci. Tech.*, **27**, p. 652-660.
- Koshino, Y. and A. Narukawa, 1994, *A. Analyst*, **119**, p. 2473-2475.
- Kumar, K., L. J. Singh, and K. V. P. Rao, 1995, Components of pH-dependent CEC in acid soils of Manipur: *Journal of the Indian Society of Soil Science*, **43**, p. 263-264.
- Lafite, R. *Spectra Analyse*, 1995, **183** (mars-avril), P. 35-38.
- Lamble, G. M. e. a., 1995, Structural studies of selenate incorporation into calcite crystal.: *Physica B*, **208-209**, p. 589-590.
- Laperche, V., S. J. Traina, P. Gaddam, and T. J. Logan, 1996, Chemical and mineralogical characterizations of Pb in a contaminated soil : reaction with synthetic apatite: *Environmental Science and Technology*, **30**, p. 3321-3326.

- Lardillier D. and r. Guillermo, 1983, Analyse des métaux lourds dans les terres, Rapport E.N.S.T.I.M.D., septembre 1983, 82 p.
- Laureyns, J., 1973, Thèse de Chimie minérale appliquée de l'Université de Lille.
- Lee, F. L., and J. A. Kittrick, 1984, Electron microprobe analysis of elements associated with zinc and copper in an oxidizing and an anaerobic soil environment: *Soil Science Society American journal*, **48**, p. 548-554.
- Ledéser, B and Sobanska, S., 1998, Localisation des métaux polluants dans la porosité de sols contaminés, 16th World Congress of Soil Science, Montpellier, 20-26 august, p. 445.
- Le Goff, H., J. Flis, N. Boucherit, S. Joiret, and J. Wilinski, 1990, Use of Raman Spectroscopy and Rotating split ring disk electrode for identification of surface layers on iron IM NaOH: *Journal of Electrochemical Society*, v. 137, p. 2685-2691.
- Lhéraud, M., 1974, Le plomb, "Que sais-je" N° 1545.
- Liang, J. J., and B. L. Sherriff, 1993, Lead exchange into zeolite and clay minerals : a ^{29}Si , ^{27}Al , ^{23}Na solid state NMR study: *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **57**, p. 3885-3894.
- Lin, Z., B. Comet, U. Qvarfort, and R. Herbert, 1995, The chemical and mineralogical behaviour of Pb in shooting range soils from central Sweden: *Environmental Pollution*, **89**, p. 303-309.
- Lindsay, W. L., 1979, Chemical equilibria in soils: New York, Wiley & Sons.
- Linton, R. W., D. F. S. Natusch, R. L. Salomon, and J. C. A. Evans, 1980, Physicochemical Characterization of lead in Urban Dusts. Amicroanalytical approach to Lead tracing: *Environmental Science and Technology*, **14**, p. 159-164.
- Lum, K. R., E. A. Kokotich, and W. H. Schroeder, 1987, Bioavailable Cd, Pb and Zn in wet and dry deposition: *The Science of the Total Environment*, **63**, p. 161-173.
- Ma. L. Q., A. L. Choate, and G. N. Rao, 1997, Effect of incubation and Phosphate Rock on lead extractability and speciation in contaminated soils: *Journal of Environmental Quality*, **26**, p. 801-807.
- Ma. Q., and L. Lindsay, 1990, Divalent zinc activity in arid zone soils obtained by chelation: *Soil Science Society American journal*, **54**, p. 719-722.
- Ma. L. Q., and G. N. Rao, 1997, Effects of phosphate rock on sequential chemical extraction of lead in contaminated soils: *Journal of Environmental Quality*, **26**, p. 788-794.
- Ma, Q. Y., S. J. Traina, T. J. Logan, and J. A. Ryan, 1993, In situ lead immobilization by apatite: *Environmental Science and Technology*, **27**, p. 1803-1810.
- Ma. Y. B., and N. C. Uren, 1998, Dehydration, diffusion and entrapment of zinc in bentonite: *Clays and clay minerals*, **46**, p. 132-138.
- Mahoney J. J. and D. Langmuir, 1991, Adsorption of Sr on kaolinite, illite, montmorillonite at high ionic strengths. *Radiochimica Acta*, **54**, p. 139-144.
- Manceau, A. and J. M.. Combes, 1988, Structure of Mn and Fe oxides and oxyhydroxides : A topological approach by exafs, *physics and chemistry of Minerals*, **15**, p. 283-295.
- Manceau, A. and al., 1992, Etude de la fixation des métaux lourds par les composés du fer et du manganèse, Rapport Ministère de l'Environnement, DRAEI.
- Manceau, A., and V. A. Drits, 1993, Local structure of ferrihydrite and feroxyhite by EXAFS spectroscopy: *Clay minerals*, **28**, p. 165-184.
- Manceau, A. and al., 1995, Crystal chemistry of hydrous iron silicate scale deposits at the Salton sea geothermal field.: *Clays and clay minerals*, **43**, p. 304-317.
- Manceau, A., M. C. Boisset, G. Sarret, J. L. Hazemann, M. Mench, P. Cambier, and R. Prost, 1996, Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy: *Environmental Science and Technology*, **30**, p. 1540-1552.
- Manceau, A., and W. P. Gates, 1997, Surface structural model for ferrihydrite: *Clays and clay minerals*, v. 45, p. 448-460.
- Martin, E., 1996, Réactivité du fer et du manganèse au cours de la diagénèse précoce de sédiments de l'estuaire de la Seine, Thèse de l'Université des sciences et technologies de Lille I, 257 p.
- Martin, J. M., P. Nirel, and A. J. Thomas, 1987, Sequential extraction techniques : promises and problems: *Marine chemistry*, **22**, p. 313-341.
- Maskall, J., and I. Thornton, 1995, Heavy metal in soils and rocks at historical smelting site, London, Report for International Lead and zinc research organisation, february 1995, 227 p.
- Mattigod, S. V., A. L. Page, and I. Thornton, 1986, Identification of some trace metal minerals in a mine-waste contaminated soil: *Soil Science Society American journal*, **50**, p. 254-258.
- McKenzie, R. M., 1980, The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron: *Australian Journal of Soil Research*, **18**, p. 61-73.
- Merian, E., 1991, Metal and their compounds in the environment : occurrence, analysis and biological relevance, Merian VHC, 1438 p.

- Mernagh, T. P., 1991, Use of the Laser Raman Microprobe for discrimination Amongst feldspar Minerals: *Journal of Raman Spectroscopy*, **22**, p. 453-457.
- Mesquita, M. E., and J. M. V. e. Silva, 1996, Zinc adsorption by a calcareous soil. Copper interaction: *Geoderma*, **69**, p. 137-146.
- Michaud, D., M. Baril, C. Dion, and G. Perrault, 1996, Characterization of airborne dust from two nonferrous foundries by physicochemical methods and multivariate statistical analyses: *journal of air and waste management Association*, **46**, p. 450-457.
- Moore, D. M., and J. R. Reynolds, 1989, X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, Oxford University Press, 332p.
- Morin, G., Juillot, F., Ildefonse, P., Buatier, M, Calas, G., Chevallier, P., Populus, P., Brown Jr., G., Trainor, T. and Ostergen, J., 1998 Spéciation directe de métaux toxiques dans des sols contaminés et dans des analogues naturels (EXAFS et Micro-SXRF), 16th World Congress of Soil Science, Montpellier, 20-26 august, p. 448.
- Muller, J. P., and P. Callas, 1993, Mn²⁺-bearing kaolinites from lateritic weathering profiles : Geochemical significance: *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **57**, p. 1029-1037.
- Naylor, L. M., and R. C. Loehr, 1981, Increase in dietary cadmium as a result of application of sewage sludge to agricultural land: *Environmental Science and Technology*, **15**, p. 881-886.
- Newhook, R., G. Long, M. E. Meek, R. G. Liteplo, P. Chan, J. Argo, and W. Dormer, 1994, Cadmium and its compounds : evaluation of risk to health from environmental exposure in Canada: *Journal of Environmental Science and Health (Part C)*, **12**, p. 195-217.
- Newman, A.C.D., 1987, Chemistry of clays and clay minerals, Mineralogical Society Publication, n°6, 480 pp.
- Nirel, P., and F. Morel, 1990, Pitfalls of sequential extractions: *Water Research*, **24**, p. 1055-1056.
- Norrish, K., and R. M. Taylor, 1961, The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites: *Soil Science*, **12**, p. 294--306.
- Nriagu, J. O., 1974, Lead orthophosphates-IV formation and stability in the environment: *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **38**, p. 887-898.
- Oh, S., D. C. Cook, and H. E. Townsend, 1997, Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel: *Corrosion Science*, p. 59-65.
- Oliveira, S. M. B. d., R. A. L. Imbernon, C. S. D. M. Partiti, and H. R. Rechenberg, 1996, Mössbauer spectroscopic study of iron oxides and hydroxides in gossans: *Geoderma*, **73**, p. 245-256.
- OMS, 1985, Lead Environmental Aspects, Genève.
- Page, A. L., R. H. Miller, and D. R. Keeney, 1982, Methods of soil analysis, Part 2, Chemical and microbial properties, Madison Ed..
- Panda, D., V. Subramanian, and R. C. Panigrahy, 1995, Geochemical fractionation of heavy metal in Chilka lake (east coast of India) - a tropical coastal lagoon: *Environmental Geology*, **26**, p. 199-210.
- Pascal, P., 1962, Nouveau traité de chimie minérale - le zinc, Tome V: Paris.
- Pascal, P., 1963, Nouveau traité de chimie minérale - le plomb, Tome VIII: Paris.
- Pearson, R. G., 1963, Hard and soft acids and bases: *Journal of the American Chemical Society*, **85**, p. 3533-3539.
- Pendias, A. and Pendias H., 1992, Trace elements in soils and plants: CRC Press, Boca Raton.
- Petit, F., 1992, Etude physicochimique de g-MnO₂ et d'oxydes mixtes de manganèse, Thèse de l'Université de Rouen, 146 p.
- Petit, S., 1990, Etude cristallographique de kaolinites ferrifères et cuprifères de synthèse (150-250°C), Thèse de l'Université de Poitiers, 235 p.
- Pickering, W. F., 1981, Selective chemical extraction of soil components and bound metals species: *Analytical chemistry*, **12**, p. 233-266.
- Pickering, W. F., 1986, Metal ion speciation - soils and sediments (a review): *Ore Geology Reviews*, **1**, p. 83-146.
- Pierre, T. G. S., B. Singh, J. Webb, and B. Gilkes, 1992, Mössbauer spectra of soil kaolins from south-western Australian: *Clays and clay minerals*, **40**, p. 341-346.
- Pulford, I. D., 1986, Mechanisms controlling zinc solubility in soils: *Journal of Soil Science*, **37**, p. 427-438.
- Ratha, D. S., and B. K. Sahu, 1993, Source and distribution of metals in urban soils of Bombay, India, using multivariate statistical techniques: *Environmental Geology*, **22**, p. 276-285.
- Ravi-Chander, D. V., C. Venkobachar, and B. C. Raymahashay, 1994, Retention of fly ash-derived copper in sediments of the Pandu River near Kanpur, India: *Environmental Geology*, **24**, p. 133-139.
- Refait, P., and J. M. R. Genin, 1997, Mechanisms of oxidation of Ni(II)-Fe(II) hydroxides in chloride-containing aqueous media : role of the pyroaurite-type Ni-Fe hydroxichlorides: *Clay minerals*, **32**, p. 597-613.

- Rhoades, J. D., 1982, Cation exchange capacity, in *Methods of soil analysis, part 2, chemical and microbial properties*, American society of agronomy and soil science society of American Publisher, Madison.
- Robert, M., 1996, *Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour le développement.*: INRA Ed., Paris, 241 p.
- Rönngrén, L., S. Sjöberg, S. Z. Forsling, P. W. Schindler, 1991, Surface reaction in aqueous metal sulfide systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, **145**, p. 396-404.
- Rouiller, J., A. Berthes, G. Burtin, and B. Guillet, 1984, Fractionnement des argiles par ultracentrifugation en continu : évolution des illites en milieu podzolique: *Science Geological Bulletin*, **37**, p. 319-331.
- Ruby, M. V., A. Davis, and A. Nicholson, 1994, In situ formation of lead phosphates in soils as a method to immobilize lead: *Environmental Science and Technology*, **28**, p. 646-654.
- Rybicka, E. H., W. Calmano, W., 1988, Changes in physico-chemical properties of some clays minerals by reducing extraction reagents: *Applied Clay Science*, **3**(1), p. 75-84.
- Rybicka, E. H., W. Calmano, and A. Breeger, 1995, Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals; an experimental study: *Applied Clay Science*, **9**, p. 369-381.
- Rybicka, E. H., M. J. Wilson, and W. J. McHardy, 1994, Chemical and mineralogical forms and mobilization of copper and lead in soils from a Cu-smelting area in Poland: *Journal of Environmental Science and Health*, **A29**, p. 531-546.
- Sappin-Didier, V., 1995, 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, 187 p.
- Sarcia, C., and A. Talbot, 1984, Pollution des sols par les métaux lourds autour des usines Penarroya et de la Rapport, C.R.A.M., B.R.G.M.
- Schlegel, M. L., A. Manceau, and L. Charlet, 1997, EXAFS study of Zn and ZnEDTA sorption at the goethite water interface.
- Schulze, D. G., 1988, Separation and concentration of iron-containing phases, in J. W. Stucki and al. ed., *Iron in Soils and Clay Minerals*, D. Reidel Publishing Company, p. 63-81.
- Schuman, L. M., 1979, Zinc, Manganese and copper in soil fractions: *Soil Science*, **127** (1), p. 10-17.
- Schuman, L. M., 1985, Fractionation method for soil microelements: *Soil Science*, **140**, p. 11-22.
- Schwertmann, U., 1988, Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments, in Reidel, ed., *Iron in soils and Clay minerals*.
- Schwertmann, U., and N. Taylor, 1989, *Iron Oxides*, in *Minerals in soil environments*, Soil Science Society of America, ed, Madison.
- Sery, A. and al., 1995, Chemical state of Cd in phosphate ores by EXAFS spectroscopy.: 3ème Conférence internationale sur la Biogéochimie des éléments de trace, mai 1995.
- Sigg, L., M. Stumm, and P. Behra, 1994, *Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*, Masson Ed., Paris, 391 p.
- Silvester, E., A. Manceau and V. A. Drits, 1997, Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonale birnessite: II. Results from chemical studies and EXAFS spectroscopy. *American Mineralogist*, **9-10**, p. 962-978.
- Simpson, L. J., and C. A. Melendres, 1996, Surface enhanced Raman Spectroelectrochemical studies of corrosion films on iron in aqueous carbonates solution: *Journal of Electrochemical Society*, **7**, p. 2146-2152.
- Singhal, S. K., and R. K. Rattan, 1995, Soil zinc fractions and their availability in some inceptisols and entisols: *Journal of the Indian Society of Soil Science*, **43**, p. 80-83.
- Skjæwstad, J. O. and al., 1994, The removal of magnetic materials from surface soils a solid state ¹³C CP/MAS NMR study: *Australian Journal of Soil Research*, **32**, p. 1215-1229.
- Soltner, D., 1994, *Les bases de la production végétale, Tome 1 : Le sol*, 20ème édition, Sainte-Gemme-sur-Loire, Eds Sciences et Techniques agricoles.
- Sorell, C. A., G. F. Sandström, and S. Z. Herbert, *A guide to field identification - Rocks and Minerals*.
- Soulier, A., 1995, Les formes solides du fer dans les sols hydromorphes approche géochimique, micromorphologique et minéralogique, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Rennes, 272 p.
- Spadini, L., A. Manceau, P. W. Schindler, and L. Charlet, 1994, Structure and stability of Cd²⁺ surface complexes on ferric oxides: *Journal of Colloid and Interface Science*, **168**, p. 73-86.
- Sparks, K. M., J. D. Wells, and B. B. Johnson, 1995, Characterizing trace metal adsorption on kaolinite: *European Journal of Soil Science*, **46**, p. 633-640.
- Sposito, G., 1983, On the surface complexation model of the oxide-aqueous solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, **91**, p. 329-340.

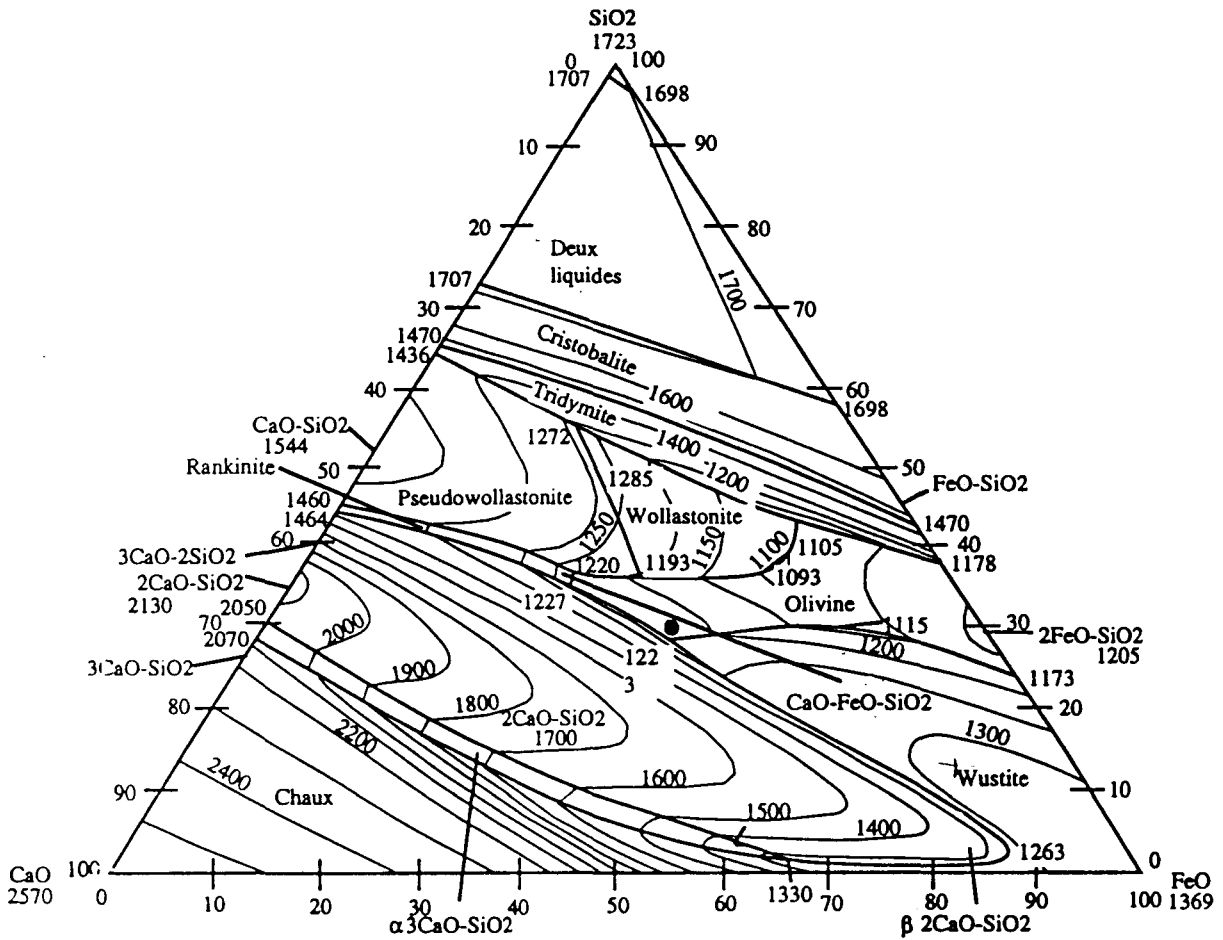
- Sposito, G., 1989, *The chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York.
- Stadler, P. W. Schindler, 1993, The effect of dissolved ligands on the sorption of Cu(II) by Ca-Montmorillonite. *Clays and clay minerals*, **42**, p. 148-160.
- Stipp, S. L., J. M. F. Hochella, G. A. Parks, and J. O. Leckie, 1992, Cd²⁺ uptake by calcite, solid state diffusion and the formation of solid solution : interfac process observed with near surface sensitive techniques (XPS, LEED and AES): *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **56**, p. 1941-1954.
- Stone, A. T., K. L. Godtfredsen, and B. Deng, 1994, Sources and reactivity of reductant encountered in aquatic environments, in *Chemistry of aquatic systems : local and global perspectives*, G. Bidoglio. and W. Stumm, ed., Brussels.
- Struck, B. D., M. Froning, R. Pelzer, I. Sistemich, and P. Ostapczuk, 1996, Atmospheric dispersion and physicochemical behaviour of Cd and Pb in rainwater after emission by a lead work: *Environmental Science and Technology*, **182**, p. 85-91.
- Sturcio, N. C., 1997, Lead adsorption at the calcite water interface : SXR standing wave and X-ray reflectivity studies: *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **61**, p. 257-263.
- Tabatabai, M. A., 1982, Sulfur in Methods of soils analysis, in *Methods of soil analysis, Part 2, Chemical and microbial properties*, American Society of Agronomy and Soil Science Society of America ed., Madison.
- Tessier, A., P. G. C. Campbell, and M. Bisson, 1979, Sequential extraction procedure fir the speciation of particulate trace metals in sediments: *Analytical chemistry*, **51**, p. 844-851.
- Thibeau, R. J., C. W. Brown, and R. H. Heidersbach, 1978, Raman Spectra of possible corrosion products of iron: *Applied spectroscopy*, **32**, p. 532-535.
- Thierry, D., D. Massinon, and A. Hugot-Le-Goff, 1991, In Situ determination of corrosion products formed on painted galvanized steel by Raman spectroscopy: *Journal of Electrochemical Society*, **138**, p. 879-880.
- Tiller, K. G., J. Gerth, and G. Brümmer, 1984, The sorption of Cd, Zn and Ni by clay fractions : procedures for partition of bound forms and their interpretation: *Geoderma*, **34**, p. 1-16.
- Tinet, D., and V. Laperche, 1996, Etude des conditions de piègeage d'éléments polluants dans des aluminosilicates poreux, Rapport de fin de contract 91074, Réhabilitation des sols contaminés par le plomb, mars 1996.
- Tingle, T.N., 1993, Characterization of leadon mineral surfaces in soils contaminated by mining and smelting: *Applied Surface Science*, **72**, p. 301-306
- Trettenhahn, G. L. J., G. E. Nauer, and A. Neckel, 1993, Vibrational spectroscopy on the PbO-PbSO₄ system and some related compounds: *Vibrational Spectroscopy*, **5**, p. 85-100.
- Trolard, F., J. M. R. génin, M. Abdelmoula, G. Bourrié, B. Humbret, and A. Herbillon, 1997, Identification of green rust mineral in a reductomorphic soil by Mössbauer and Raman spectroscopies: *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **61**, p. 1107-1111.
- Tuin, B. J. W., and M. Tels, 1990, Distribution of six heavy metals in contaminated clay soils before and after extractive cleaning: *Environmental Technology*, **11**, p. 935-948.
- Van Cappelen P., L. Charlet, W. Stumm, P. Wersin, 1993, A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochimica and cosmochimica acta*, **52**, 55-62.
- Vangronsveld, J., and H. Clijster, 1994, Toxic effects of metals in plants and the chemical elements, biochemistry uptake, tolerance and toxicity, Farago M. E., VCH ed., Weinheim, p. 149-177.
- Veron, A., 1995, Conférence "Le plomb un poison pour l'homme, de l'or pour le géochimiste", Marseille, 1 mai 1995.
- Vilain, M., 1989, *La production végétale : La maitrise technique de la production: Tec et Doc ed., Tome 2, Paris.*
- Wada, K., and Y. Kakuto, 1980, Selective adsorption of zinc on halloysite: *Clays and clay minerals*, **28**, p. 321-327.
- Wallace, G. A., and A. Wallace, 1994, Lead and other potentially toxic heavy metals in soil: *Soils Science and plant Analysis*, **25**, p. 137-141.
- Wallmann, K., W. Petersen, C. Reiners, and H. Gramm, 1995, Trace element diagenesis in pollutes sediments of the river Elbe estuary, in *Sediments and toxics substances*, Springer, ed.
- Wieland E. and W. Stumm, 1992, Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solution at 25°C. *Geochimica and cosmochimica acta*, **56**, p 3339-3355.
- Wilson, M.J, 1987, *Determinative methods in clay mineralogy*, Blackie and Son Limited Publication, 308 p.
- Wixson, B. G., and B. E. Davies, 1994, Guideline for lead in soil: *Environmental Science and Technology*, **28**.
- Workman, S. M., and W. L. Lindsay, 1990, Estimating divalent cadmium activities measured in arid zone soils using competitive chelation: *Soil Science Society American journal*, **54**, p. 987-993.

- Wroblewski, A., 1996, Rapport PRC : Etude d'un secteur pollué par les métaux. Etude de la dispersion des poussières industrielles, Ecole des Mines de Douai.
- Xhoffer, C. and R. Van Grieken, Environmental Aerosol characterization by single particle analysis techniques, in Environmental particles, vol. 2, J. Buffle and H. P. Van Leeuwen ed., 426p.
- Xia, K. e. a., 1995, Extended X-Ray Absorption Fine Structure study of lead(II) binding to humic acid polymers and oxide surfaces.: 3ème Conférence internationale sur la Biogéochimie des éléments de trace.
- Xiang, H. F., H. A. Tang, and Q. H. Ying, 1995, Transformation and distribution of zinc in acid, neutral and calcareous soils of China: *Geoderma*, **66**, p. 121-135.
- Xu, Y., F. W. Schwartz, and S. J. Traina, 1994, Sorption of Zn²⁺ and Cd²⁺ on hydroxyapatite surfaces: *Environmental Science and Technology*, **28**, p. 1472-1480.
- Yarlagadda, P. S., M. R. Matsumoto, J. E. Vanbenschoten, and A. Kathuria, 1995, Characteristics of heavy metals in contaminated soils: *Journal of Environmental Engineering*, **121** (4), p. 276-286.
- Yong, R. N., and Y. Phadungchewit, 1993, pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils: *Canadian Geotechnical journal*, **30**, p. 821-833.
- Zachara, J. M., C. E. Cowan, and C. T. Resch, 1991, Sorption of divalent metals on calcite: *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **55**, p. 1549-1562.
- Zhang, M., A. K. Alva, Y. C. Li, and D. V. Calvert, 1997a, Chemical association of Cu, ZN, Mn and Pb in selected sandy citrus soils: *Soil Science*, **162**, p. 181-188.
- Zhang, P., J. A. Ryan, and L. T. Bryndzia, 1997b, Pyromorphite formation from goethite adsorbed lead: *Environmental Science and Technology*, **31**, p. 2673-2678.

ANNEXES

Digramme de phase ternaire du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$

- localisation des analyses chimiques globale de scories

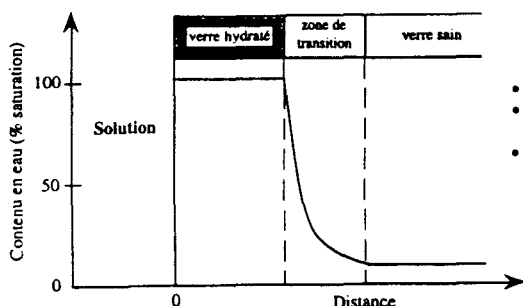


Altération des verres silicatés

(d'après Mahé- Le Carlier, 1997)

Un processus global de dissolution d'un verre silicaté fait intervenir en général trois étapes :

- 1/ Une phase d'échange entre proton et cations modificateurs.
- 2/ Une phase permanente, souvent associée à une dissolution stoechiométrique
- 3/ Une phase de néoformation



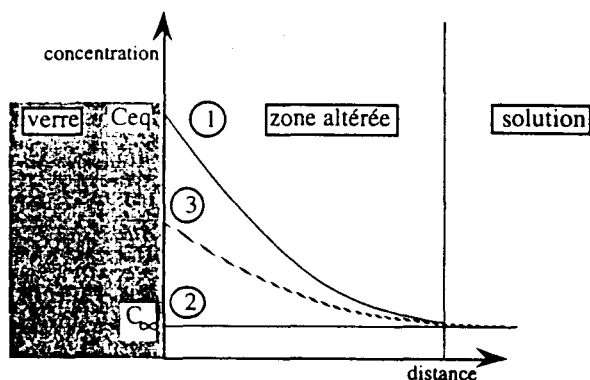
- le verre sain,
- une zone de transition constituant un "front d'attaque" du verre sain et dans laquelle les alcalins sont libérés,
- une couche hydratée contenant une teneur en eau constante, déterminée par la concentration des groupements silanols.

modèle d'hydratation d'un verre silicaté d'après Bunker et al., 1983.

(cas de verres sodo-potassiques)

Les paramètres qui influencent la dissolution sont :

- * La composition chimique du verre, plus la concentration en éléments formateurs est élevée, plus le verre est résistant à la lixiviation
- * En milieu acide, il se produit une lixiviation des éléments formateurs de réseau, en milieu neutre ou basique, il se produit une hydrolyse de la silice, conduisant à une destruction totale du réseau vitreux.
- * Le rapport surface de l'échantillon / volume de solution



concentrations en fonction de la distance pour trois types de contrôles de la réaction
 1=contrôle par transport,
 2=contrôle par la surface, 3=contrôle mixte. (C_{eq} = concentration à l'équilibre, C_{∞} = concentration dans la solution, loin de l'interface)

contrôle de la réaction de dissolution

Protocole de traitement des argiles par NaCl

(d'après I. Poiroux, rapport Ecole des Mines de Douai, 1997)

On remplit une colonne en verre borosilicaté, de diamètre interne 5 cm, avec une suspension de sol et de sable préparée en milieu CaCl_2 $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, contenant 67 g de sol M1 0-8cm et 448 g de sable de Fontainebleau (lavé à l'acide et rincé plusieurs fois à l'eau). La hauteur de lit est de 28 cm, sa porosité de 36%. Le sable de Fontainebleau est utilisé pour augmenter la perméabilité de la colonne, le sol M1 étant très argileux.

On commence par équilibrer le milieu poreux avec une solution de CaCl_2 $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L (pH naturel = 5.3), injectée à 50 ml/h. L'écoulement se fait du bas vers le haut de la colonne, disposée verticalement, à débit constant. Le milieu est totalement saturé. La pression différentielle entre l'entrée et la sortie de la colonne est mesurée en continu, ce qui permet de suivre la perméabilité du milieu poreux, par application de la loi de Darcy. De plus, la transmission optique de l'effluent (en sortie de colonne) est mesurée à 600 nm. Lorsque l'effluent est clair, la transmission optique est de 100%. Lorsqu'il est trouble (présence de particules en suspension), la transmission optique peut devenir nulle.

Après passage de 49 Vp de solution de CaCl_2 $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, la perméabilité se stabilise; on considère alors que le régime hydrodynamique et l'équilibre chimique sont établis.

A l'instant $t=0$, on permute la vanne d'entrée afin d'injecter une solution de NaCl 10^{-3} mol/L (pH naturel = 5.8) au même débit. L'injection de NaCl se traduit par une chute brutale de la perméabilité, qui diminue de 65 % en 15 Vp, et d'une baisse significative de la transmission optique de l'effluent, qui devient trouble et jaunâtre.

En fait, le remplacement des cations Ca^{2+} par les cations Na^+ entraîne un relargage important de particules fines du sol, dû à l'effet dispersant des cations sodium (monovalents, à fort rayon d'hydratation) par rapport aux cations calcium (divalents, à faible rayon d'hydratation). Les cations sodium peuvent, en particulier, remplacer les cations calcium à la surface des argiles, et provoquer l'écartement des feuillets des smectites ou la dispersion des argiles non gonflantes. Ces phénomènes expliquent la brusque diminution de la perméabilité et de la turbidité de l'effluent.

Pendant toute la durée de l'injection de NaCl , on recueille l'effluent, qui est ensuite centrifugé 15 minutes à 4500 tr/min. Le culot de centrifugation contient les particules relarguées pendant l'expérience.

NB1: on a équilibré le milieu poreux avec du calcium, car le sol est naturellement calcique (présence de carbonates de calcium).

NB2: des solutions plus dispersantes que NaCl 10^{-3} mol/L peuvent être utilisées, en particulier des solutions de NaCl de concentration plus faible, ou bien même de l'eau déminéralisée.

NB3: pour garantir un bon relargage des particules, il faut que la perméabilité du milieu poreux soit importante, sinon les particules dispersés bouchent la porosité mais ne sortent pas de la colonne.

La microspectrométrie Raman

Les spectroscopies vibrationnelles sont basées sur le phénomène de la vibration moléculaire et cristalline. L'effet Raman a été observé pour la première fois en 1928 par le scientifique indien Sir Chandrasekhara Venkata Raman, et se caractérise par une diffusion inélastique de la lumière par la matière irradiée.

L'opérateur d'interaction entre une molécule et une radiation électromagnétique, représentée par le champ électrique \vec{E} , est de la forme $H' = -\vec{p} \cdot \vec{E}$, où \vec{p} est le vecteur moment dipolaire de total de la molécule.

\vec{p} peut être mis sous la forme : $\vec{p} = \vec{\mu} + a\vec{E}$, $\vec{\mu}$ est le moment dipolaire intrinsèque et a le tenseur de polarisabilité de rang 2.

Dans le premier terme μ , l'énergie du photon donne directement l'énergie de la transition, c'est le domaine de l'infrarouge. Dans le second terme a , la différence entre l'énergie des photons incidents et des photons diffusés donne l'énergie de la transition, c'est la diffusion Raman. Le passage de la molécule d'un état vibrationnel initial, défini par le nombre quantique v , à un état vibrationnel final défini par v' est observable en diffusion Raman si le tenseur de polarisabilité possède au moins un élément non nul ($\frac{\partial \alpha}{\partial t} \neq 0$). Les intensités Raman des différentes transitions dépendent essentiellement des propriétés intrinsèques des composés et sont

proportionnelles à $\left| \frac{\partial \alpha}{\partial t} \right|^2$.

La spectrométrie Raman présente de nombreux avantages, parmi lesquels le fait d'utiliser des rayonnements appartenant au domaine du visible (632 nm HeNe, 641 nm KrXe, 488 Ar⁺), de permettre d'obtenir des spectres dans une très large gamme spectrale allant de 2000 à 50 cm^{-1} en une seule acquisition, sur des types et des formes d'échantillons très variés tels que gaz, liquides, solides, poudres, cristaux, ... puisque l'on peut sonder des volumes de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$. De plus cette technique est non destructive et permet de travailler *in situ*.

La spectrométrie Raman présente cependant certains désavantages, avec entre autre celui d'avoir une faible section efficace pour certains composés et de provoquer dans certains cas (présence de matière organique, impuretés, ...) un phénomène de fluorescence pouvant avoir un effet masquant pour les raies Raman beaucoup plus faibles.

Le montage de Microspectrométrie Raman confocale est schématisé sur la figure 1, il comprend les éléments suivant :

- une source laser
- une platine de microscopie (xyz) à déplacement micrométrique (xy)
- un système de visualisation vidéo (caméra + moniteur)
- un microscope optique, permettant de travailler en lumière transmise ou réfléchie
- un spectromètre : chambre confocale et spectrographe
- un détecteur multicanal CCD (Charge-Coupled device)
- une unité de collection et de traitement des données.

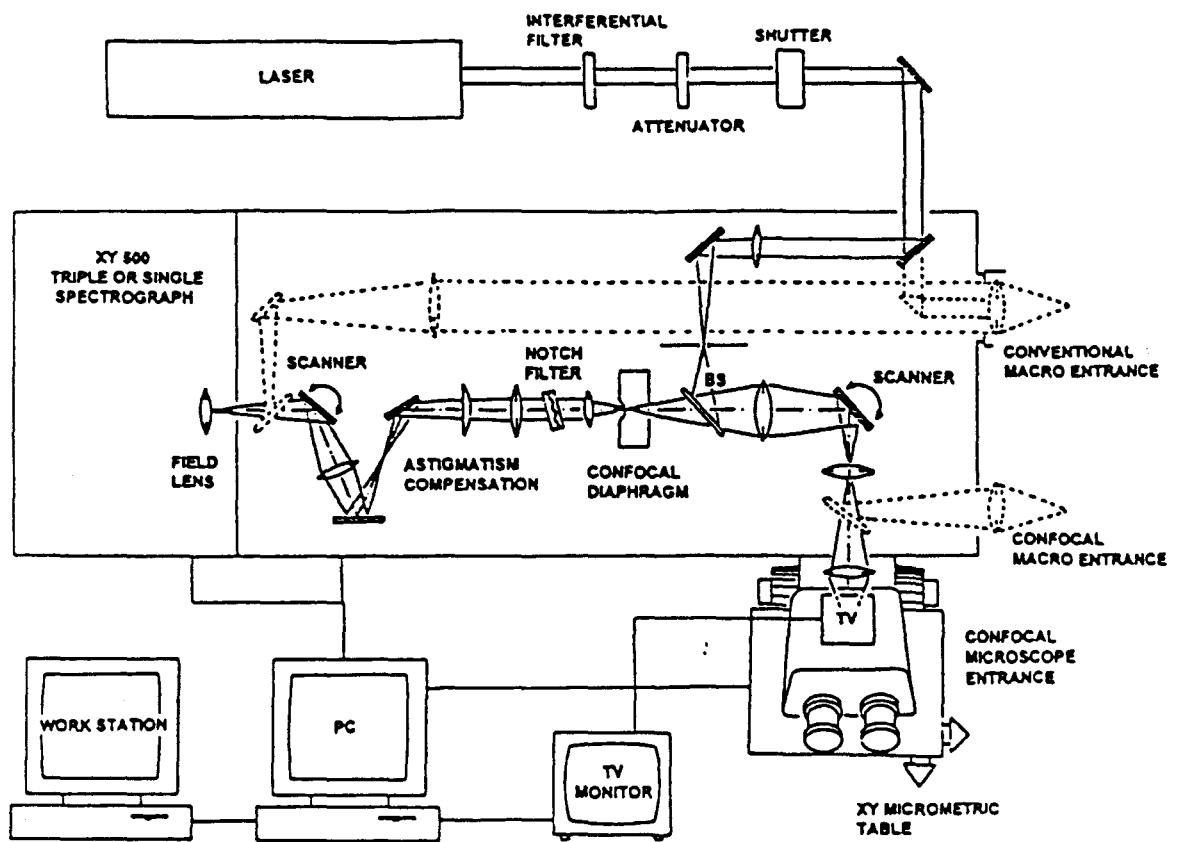


Figure 1 : Schéma d'un microspectromètre Raman

Analyse factorielle avec rotation spécifique

L'analyse factorielle est une technique statistique multivariée qui permet d'analyser et de produire des représentations simplifiées de tableaux de grandes dimensions. En effet, il est relativement aisé d'examiner isolément les différentes variables d'un système. Par contre, les causes qui induisent un état du système sont souvent difficiles à détecter et nécessitent la prise en compte de l'ensemble des éléments constitutifs du système. L'analyse factorielle permet d'identifier les causes d'un état et d'interpréter leur nature. Dans notre cas, cette méthode multivariée va mettre en évidence une corrélation entre les variables, c'est à dire des associations entre les polluants Pb et Zn et les éléments constitutif du sol de surface étudié.

La phase essentielle de l'analyse factorielle consiste à transformer l'ensemble des variables quantitatives initiales (concentrations) toutes plus ou moins corrélées entre elles en un nombre plus réduit de variables synthétiques, appelées facteurs. Ces nouveaux indices, non corrélés entre eux, sont les combinaisons linéaires des variables initiales qui satisferont au critère de choix de "l'inertie projetée maximum".

Transformation des données et nuage des individus

A chaque individu (analyse microsonde) est associée une suite de variables (concentration). Un individu peut donc être représenté par un point dans l'espace vectoriel R^n , dont chaque dimension représente une variable (éléments). L'ensemble des T individus va constituer un ensemble de points $N(T)$.

Avant l'analyse factorielle, chaque valeur numérique est centrée-réduite:

$$Z_{it}^{\circ} = \frac{Z_{it} - \bar{Z}_i}{\sigma_i}$$

Z_{it}° : valeur de la variable i de l'échantillon t

\bar{Z}_i : moyenne de la variable i

σ_i : écart-type de la variable i

Cette transformation n'a aucune influence sur la ressemblance entre individus, ni sur la liaison entre les variables. La réduction des données (division par σ_i) est la façon la plus classique de s'affranchir de l'arbitraire des unités de mesure. De ce fait, on utilise comme unité de mesure pour la variable i, l'écart-type. Toutes les variables présentent alors la même variabilité et de ce fait, la même influence dans le calcul des distances entre individus. Après le centrage-réduction, le centre de gravité G du nuage des individus $N(T)$ est confondu avec l'origine O des axes.

AJUSTEMENT DU NUAGE DES INDIVIDUS

Pratiquement, on recherche une suite $\{u_j; j=1, \dots, p; p \leq n\}$ de directions privilégiées de R^n appelées axes factoriels, qui permet de fournir des images approchées du nuage $N(T)$. Chaque direction u_j rend maximum l'inertie par rapport à G de la projection H_j de $N(T)$ sur u_j . Dans la recherche d'une suite, on impose à chaque direction d'être orthogonale aux directions déjà trouvées. Les axes factoriels sont choisis de manière à rendre maximum $\sum_{j=1}^n \sum_{t=1}^T (GH_{jt})^2$ ou à rendre minimum $\sum_{j=1}^n \sum_{t=1}^T (tH_{jt})^2$. Cette deuxième écriture, forme classique du critère des moindres carrés, montre que les axes factoriels rendent minimum l'écart entre le nuage des individus et sa projection.

Mathématiquement, l'inertie de $N(T)$ par rapport au centre de gravité G va s'écrire:

$$In(T) = \sum_{t=1}^T m_t \times \|Z_t^\circ - Z_G^\circ\|^2$$

m_t : pondération attribuée au point t

Z_t° : vecteur des coordonnées centrées-réduites du point t

Z_G° : vecteur des coordonnées centrées-réduites du point G

Le centrage-réduction va, d'une part, transformer les vecteurs coordonnées Z_t en Z_t° et, d'autre part, confondre le point G avec l'origine O . Les masses m_t , attribuées aux différents individus t , sont tous égaux à 1. L'inertie du nuage $N(T)$ s'écrit alors:

$$In(T) = \sum_{t=1}^T m_t \times \|Z_t^\circ\|^2$$

Chaque direction R^n peut être repérée par un vecteur unitaire u_j . L'inertie du nuage $N(T)$ par rapport à G , expliquée par la direction u_j , est égale à la somme des carrés des projections orthogonales (GH_{jt}) des points t sur le vecteur u_j . Elle se définit donc par la relation suivante:

$$In(u_j) = \sum_{t=1}^T \|GH_{jt}\|^2$$

$$\text{avec } \|GH_{jt}\|^2 = (Z_t^\circ \cdot u_j)^2$$

L'inertie totale va s'écrire:

$$\text{In}(T) = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^T \|GH_{ji}\|^2 = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^T (Z_i^{\circ} u_j)^2 = \sum_{i=1}^T (Z_i^{\circ} U)^2$$

Z_i° est le vecteur transposé de Z_i° . U est la matrice des coordonnées des n vecteurs u_j .

On peut remarquer que $Z_i^{\circ} Z_i^{\circ}$ est la matrice (n,n) de terme courant $Z_{ii}^{\circ} \times Z_{ii}^{\circ}$. On peut donc écrire:

$$(Z_i^{\circ} U)^2 = U' Z_i^{\circ} Z_i^{\circ} U$$

D'où, on a:

$$\text{In}(T) = \sum_{i=1}^T U' Z_i^{\circ} Z_i^{\circ} U$$

$$\text{In}(T) = U' \left[\sum_{i=1}^T Z_i^{\circ} Z_i^{\circ} \right] U$$

En posant que V est une matrice carrée (n, n) de terme général $v_{ii} = \sum_{i=1}^T Z_{ii}^{\circ} \times Z_{ii}^{\circ}$, on a:

$$\text{In}(T) = U' V U$$

V est une matrice symétrique car, $v_{ii} = v_{ii}$. Elle est donc diagonalisable et de valeurs propres réelles. On peut, de plus, constituer une base orthonormée avec les vecteurs propres de V .

Le premier axe factoriel va correspondre à la direction de l'espace qui rend maximum $\text{In}(u_1)$. Il s'agit donc de trouver le vecteur propre u_1 de V qui maximise $u_1' V u_1$, sous la contrainte $u_1' u_1 = 1$. D'après le théorème de Lagrange (Volle, 1993), nous devons chercher les extréma de:

$$L = u' V u - \mu u' u \quad u \text{ est un vecteur de } \mathbb{R}^n.$$

En dérivant cette expression on aboutit à:

$$\frac{\partial L}{\partial u} = 2 \times (V u - \mu u) = 0$$

$$\text{donc, } V u = \mu u$$

Le premier axe factoriel (u_1) est donc forcément l'un des vecteurs propres de V . Le multiplicateur de Lagrange, μ , est alors égal à la valeur propre (λ_1) associée à ce vecteur et la relation s'écrit donc:

$$Vu_1 = \lambda_1 \cdot u_1$$

En multipliant cette relation par u_1' , on obtient:

$$u_1'Vu_1 = \lambda_1 = \text{In}(u_1)$$

Le premier axe factoriel est donc le vecteur propre u_1 correspondant à λ_1 , la plus grande valeur propre de V . L'inertie expliquée par cet axe, est λ_1 .

En généralisant notre raisonnement, le sous-espace à p dimensions ($p \leq n$) expliquant la plus grande inertie, contient les p premiers vecteurs propres de V , notés u_j .

On écrit que:

$$\sum_{j=1}^p u_j'Vu_j = \sum_{j=1}^p \lambda_j$$

L'inertie expliquée par (u_1, \dots, u_p) est égale à la somme des valeurs propres associées à u_1, \dots, u_p . Il est clair que si $p = n$, l'inertie expliquée par u_1, \dots, u_p devient l'inertie expliquée par l'espace tout entier, d'où:

$$\text{In}(T) = \sum_{j=1}^n \lambda_j = n$$

L'inertie du nuage est égale à la somme des valeurs propres de V , c'est-à-dire à la trace de V . Le pourcentage d'inertie expliqué par l'axe factoriel de rang j est:

$$F_j = \frac{\lambda_j}{\text{In}(T)} \times 100$$

Le calcul de la coordonnée du point-individu t (G_{jt}) du vecteur Z_t° sur l'axe factoriel j est effectué à partir de la relation suivante:

$$G_{jt} = u_j' Z_t^\circ = \sum_{i=1}^n u_{ij} \times Z_{it}^\circ$$

u_{ij} : coordonnée du vecteur propre unitaire j sur l'axe d'origine i

Les programmes usuels d'analyse factorielle éditent des représentations planes, donnant l'image de la projection du nuage $N(T)$ sur le plan défini par un couple d'axes factoriels (u_j, u_j) . Le point t est situé sur le plan défini par ses deux coordonnées G_{jt} et G_{jt} . On apprécie la qualité de la représentation du nuage par ce plan, à l'aide de la part de l'inertie totale expliquée par ces deux axes: F_j et F_j .

L'analyse factorielle calcule aussi les poids des variables initiales sur les axes factoriels. Ils sont obtenus par la relation suivante:

$$L_{ij} = \sqrt{\lambda_j} \times u_{ij} \quad i \text{ variant de } 1 \text{ à } n.$$

L_{ij} représente donc le poids ou projection de la variable initiale i sur l'axe factoriel j dans l'espace vectoriel R^T . C'est aussi la corrélation entre la variable initiale i et l'axe factoriel j .

Considérons deux variables initiales i et i' , bien représentées sur un axe factoriel j . Ceci peut être interprété comme étant la conséquence d'une liaison qui existe entre ces deux variables originelles. L'examen de la part de l'inertie totale expliquée par l'axe j , F_j , va permettre d'évaluer l'importance de cette liaison dans la structure générale du nuage de points. Ainsi, l'analyse factorielle met en évidence les liaisons entre variables et les hiérarchise.

$[L_{ij}]^2$ mesure la qualité de la représentation de la variable i par sa projection sur l'axe factoriel j . On peut vérifier que:

$$\sum_{j=1}^n [L_{ij}]^2 = 1$$

La qualité de la représentation $Q_p(i)$ de la variable i par le sous-espace à p dimensions formé des p premiers axes factoriels peut être mesurée par:

$$Q_p(i) = \sum_{j=1}^p [L_{ij}]^2$$

Si la variable i est bien représentée dans un sous-espace à p dimensions (par exemple $Q_p(i) > 0,95$), on en déduira qu'il est inutile de chercher à améliorer la représentation de cette variable par la prise en compte d'autres axes factoriels.

Mathématiquement, l'analyse factorielle se résume à la diagonalisation de la matrice d'inertie V et, donc, à la recherche des valeurs propres λ_j et des vecteurs propres u_j qui lui sont associés.

Choix du nombre de facteurs a retenir et rotation spécifique

Un des principaux problèmes que l'on rencontre en employant l'analyse factorielle est choix du nombre de facteurs à prendre en considération. Le critère de Guttman nous aide dans ce choix en proposant de retenir uniquement les axes factoriels ayant des valeurs propres supérieures à 1.

Dans les applications de l'analyse factorielle aux données environnementales, on est obligé de "tourner" les facteurs afin de les rendre interprétables en terme de corrélation. Cette procédure mathématique, qui s'apparente en géométrie à une rotation d'axes, permet de s'approcher d'un cas idéal appelé la simple structure. La technique de itérative du "varimax rotation", employée dans cette étude pour approcher la simple structure, cherche à maximiser la variance des projections au carré de l'ensemble des variables. Ce type de rotation va permettre une meilleure répartition de l'inertie (ou variance) du système sur tous les facteurs préalablement choisis.

Tableau 1 : Poids des variables d'origine sur les premiers axes factoriels après la "varimax rotation"

Variables i	Principaux facteurs j		
	1	2	3
Si	0.048	<u>0.911</u>	-0.217
Fe	0.037	0.013	<u>0.824</u>
Ca	-0.257	<u>-0.716</u>	-0.286
Mn	-0.103	-0.032	0.461
P	-0.131	-0.483	0.479
Zn	0.04	-0.128	<u>0.826</u>
Pb	<u>0.687</u>	0.066	0.306
Na	<u>0.784</u>	0.102	0.022
Mg	<u>0.598</u>	-0.060	-0.154
Al	<u>0.695</u>	0.266	-0.161
K	<u>0.742</u>	0.282	-0.089

Tableau 2 : Matrices des corrélations

r = facteur de corrélation

N = nombre de corrélations

p = probabilité d'erreur (doit être < 0.005)

Sample Correlations							
		SI	FE	CA	MN	P	ZN
SI	r	1.0000	-0.2431	-0.5105	-0.1820	-0.4035	-0.2263
	N	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
	p	0.0000	0.0014	0.0000	0.0175	0.0000	0.0030
FE		-0.2431	1.0000	-0.2923	0.2139	0.3413	0.4944
		(170)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
		0.0014	0.0000	0.0001	0.0051	0.0000	0.0000
CA		-0.5105	-0.2923	1.0000	0.0323	0.3290	-0.0838
		(170)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
		0.0000	0.0001	0.0000	0.6762	0.0000	0.2772
MN		-0.1820	0.2139	0.0323	1.0000	0.0953	0.3119
		(170)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
		0.0175	0.0051	0.6762	0.0000	0.2165	0.0000
P		-0.4035	0.3413	0.3290	0.0953	1.0000	0.4144
		(170)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
		0.0000	0.0000	0.0000	0.2165	0.0000	0.0000
ZN		-0.2263	0.4944	-0.0838	0.3119	0.4144	1.0000
		(170)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
		0.0030	0.0000	0.2772	0.0000	0.0000	0.0000
PB		0.0783	0.1897	-0.2398	-0.0335	-0.0286	0.2688
		(170)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
		0.3100	0.0132	0.0016	0.6646	0.7112	0.0004
Na		0.1445	0.0121	-0.2762	-0.0538	-0.1130	0.0244
		(170)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
		0.0601	0.8757	0.0003	0.4857	0.1425	0.7524
Mg		0.0644	-0.0455	-0.0872	-0.0569	-0.0943	-0.0659
		(170)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
		0.4044	0.5556	0.2583	0.4614	0.2213	0.3929
Al		0.2338	-0.0861	-0.3871	-0.0383	-0.2685	-0.1218
		(170)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
		0.0022	0.2645	0.0000	0.6197	0.0004	0.1136
K		0.3046	-0.0293	-0.2662	-0.0979	-0.2473	-0.1107
		(170)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
		0.0001	0.7047	0.0005	0.2043	0.0011	0.1507
O		0.8849	-0.1054	-0.3796	-0.0629	-0.3170	-0.2012
		(170)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
		0.0000	0.1714	0.0000	0.4155	0.0000	0.0085

Coefficient (sample size) significance level

PB	Na	Mg	Al	K	
0.0783	0.1445	0.0644	0.2338	0.3046	0.884
(170)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
0.3100	0.0601	0.4044	0.0022	0.0001	0.000
0.1897	0.0121	-0.0455	-0.0861	-0.0293	-0.105
(170)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
0.0132	0.8757	0.5556	0.2645	0.7047	0.170
-0.2398	-0.2762	-0.0872	-0.3871	-0.2662	-0.379
(170)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
0.0016	0.0003	0.2583	0.0000	0.0005	0.000
-0.0335	-0.0538	-0.0569	-0.0383	-0.0979	-0.062
(170)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
0.6646	0.4857	0.4614	0.6197	0.2043	0.415
-0.0286	-0.1130	-0.0943	-0.2685	-0.2473	-0.317
(170)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
0.7112	0.1425	0.2213	0.0004	0.0011	0.000
0.2688	0.0244	-0.0659	-0.1218	-0.1107	-0.201
(170)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
0.0004	0.7524	0.3929	0.1136	0.1507	0.008
1.0000	0.4522	0.2743	0.1786	0.5271	0.126
(170)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
0.0000	0.0000	0.0003	0.0198	0.0000	0.100
0.4522	1.0000	0.2554	0.5504	0.5023	0.182
(170)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
0.0000	0.0000	0.0008	0.0000	0.0000	0.017
0.2743	0.2554	1.0000	0.3878	0.2586	0.143
(170)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
0.0003	0.0008	0.0000	0.0000	0.0007	0.062
0.1786	0.5504	0.3878	1.0000	0.5176	0.316
(170)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
0.0198	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.000
0.5271	0.5023	0.2586	0.5176	1.0000	0.367
(170)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
0.0000	0.0000	0.0007	0.0000	0.0000	0.000
0.1263	0.1820	0.1431	0.3165	0.3678	1.000
(170)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
0.1008	0.0175	0.0626	0.0000	0.0000	0.000

Graphiques en étoile et classification ascendante hiérarchique

Graphique en étoile

Le graphique en étoile est un outil de visualisation des tendances et ressemblances entre les différents individus, décrits par plusieurs variables. Dans notre cas, ce type de graphique nous permettra de regrouper les analyses microsonde et donc une étoile va représenter un type de particule ou de composé présent dans la particules analysée. Ceci nous permet de regrouper les particules ou les phases de même composition porteuses des métaux. Chaque étoile est constituée d'une série de raies partant d'un point central. Une raie est la représentation d'une variable (percentile) pour un individu donné (élément), dans une échelle rapportée à la valeur la plus grande de la variable considérée. Pour calculer la longueur d'une raie, on considère l'ensemble des valeurs du percentile obtenues pour tous les éléments (11). La valeur maximale de percentile $p(y_{\max}^p)$ va correspondre à la raie la plus longue pour les 11 représentations de ce percentile. La longueur de cette raie est notée L_{\max}^p . La valeur minimale, pour ce même percentile, est représentée par une raie de longueur égale à : $L_{\min}^p = 0.1 \times L_{\max}^p$. Les autres valeurs sont associées à des raies de longueurs intermédiaires calculées à partir de la relation suivante :

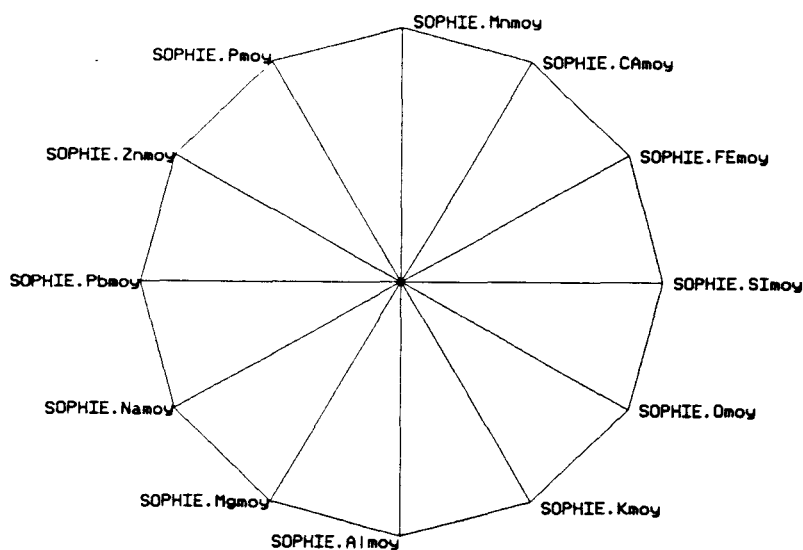
$$L_{ip} = \left(\frac{y_{ip}}{y_{\max}^p} \times L_{\max}^p \right) + 0.1 \times L_{\max}^p$$

y_{ip} : valeur du percentile p pour l'élément i

y_{\max}^p : valeur la plus grande du percentile p obtenue pour les 11 éléments

L_{ip} : longueur de la raie correspondant à la valeur du percentile p pour l'élément i

L_{\max}^p : longueur de la raie correspondant à la valeur la plus grande du percentile p



Classification ascendante hiérarchique dans un espace métrique

La classification ascendante hiérarchique est un outil d'analyse des données qui va permettre, par la construction de partitions hiérarchisées, de mesurer les proximités entre les polluants et les autres éléments. Le résultat de la classification hiérarchique se présente sous la forme d'un arbre appelé dendrogramme. La méthode de classification est basée sur l'algorithme de Ward. Ce dendrogramme est construit par itération successives en partant de la partition initiale formée des 11 éléments correspondant aux analyses microsondes, munis chacun d'une masse égale à 1. A chaque itération, on calcule pour chaque couple de points un indice de distances, $\delta(i, i')$, qui se définit de la façon suivante :

$$\delta(i, i') = \frac{m_i \times m_{i'}}{m_i + m_{i'}} \times \|Y^i - Y^{i'}\|^2$$

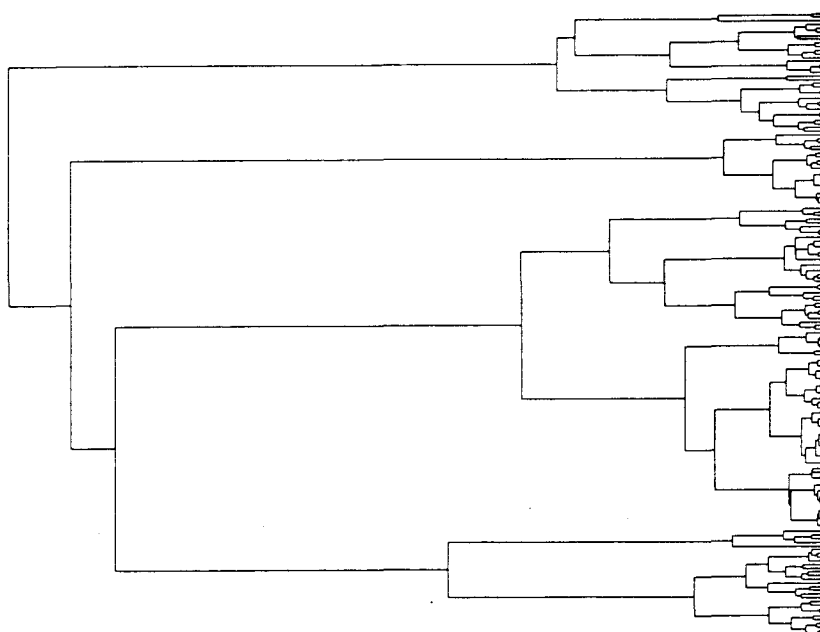
Y^i : vecteur contenant les coordonnées de l'élément i dans l'espace des percentiles à 170 dimensions

m_i : masse du profil de l'élément i

$Y^{i'}$: vecteur contenant les coordonnées de l'élément i' dans l'espace des percentiles à 170 dimensions

$m_{i'}$: masse du profil de l'élément i'

Les deux points dont l'indice de distance est le plus faible sont agrégés, c'est à dire qu'ils vont être remplacés dans le nuage des points par leur centre de gravité, affecté d'une masse égale à la somme des masses de ces deux points. L'indice de distance de ces deux points correspond également à la perte d'inertie provoquée dans le nuage par leur agrégation. Ce procédé est réitéré jusqu'à ce que tous les points soient réunis au centre de gravité du nuage. Les agrégats de points appelés "noeuds" sont placés sur le dendrogramme à des hauteurs correspondant aux pertes d'inerties associées à ces différentes agrégations.



n° analyse	CLASSE	SI	FE	CA	MN	P	ZN	PB	NA	MG	AL	K	O	FSCORE1	FSCORE2	FSCORE3
31	1	15 473	3 236	0 728	0 083	0 001	0 001	0 001	0 251	0 406	13 166	1 016	31 526	0 778091	0 670182	-0 786561
34	1	13 61	2 156	0 412	0 028	0 086	0 097	0 104	0 291	0 492	9 804	1 13	26 216	0 707505	0 375017	-0 430815
36	1	13 199	9 776	0 576	0 147	0 001	0 001	0 001	0 235	2 147	14 882	1 458	33 524	1 400821	0 478765	-0 765
51	1	18 456	4 844	0 352	0 001	0 144	0 023	0 041	0 405	0 866	11 597	2 937	34 811	1 216015	0 618708	-0 596345
52	1	22 518	3 586	0 27	0 033	0 027	0 001	0 021	0 269	0 987	12 828	4 326	40 301	1 21448	1 017493	-0 852358
53	1	18 171	10 182	0 428	0 008	0 026	0 092	0 001	0 266	1 707	11 643	2 885	36 161	1 199935	0 730324	-0 471141
56	1	23 342	14 026	0 461	0 001	0 095	0 027	0 001	0 358	1 431	6 266	2 41	38 211	0 716246	0 898605	-0 305648
91	1	12 503	5 589	10 325	0 004	0 089	0	0 825	0 351	2 082	10 896	0 126	31 798	1 455557	-0 01708	-0 74374
121	1	14 619	0 221	20 319	0	0 12	0 075	0 149	0 046	9 758	0 163	0 022	31 673	1 873129	-1 126289	-1 463161
132	1	15 832	3 554	7 262	0 078	0 063	0 14	0 504	0 817	1 608	6 977	0 199	29 932	1 594659	0 058434	-0 330914
133	1	12 188	2 13	6 096	0 007	0 093	0	0 46	0 37	0 729	5 936	0 265	23 133	0 645388	0 015707	-0 625052
136	1	0 061	10 156	0 146	0 279	0	0 118	0 086	0 03	6 804	11 691	0 048	18 235	2 124561	-0 842789	-0 736074
137	1	20 721	2 418	1 08	0	0 003	0 085	0 791	0 418	0 33	5 095	0 916	29 977	0 83941	0 673087	-0 310228
161	1	15 65	5 076	14 169	0 06	0 089	0 065	0 688	0 19	3 774	8 473	0 039	35 801	1 349715	-0 055797	-0 753862
162	1	14 284	3 218	9 572	0 045	0 065	0 149	0 628	0 447	2 059	8 481	0 191	30 512	1 33244	0 031295	-0 416026
164	1	12 838	2 781	7 782	0 028	0 099	0 019	0 783	0 277	1 422	5 386	0 263	24 968	0 752546	-0 032227	-0 554951
moyenne		15 2165625	5 1843125	4 998625	0 050125	0 0625625	0 0558125	0 31775	0 3138125	2 287625	8 95525	1 1394375	31 0486875	1 18753113	0 21833969	-0 63386725
55	2	27 034	2 06	0 305	0 008	0 001	0 001	0 001	0 817	0 691	12 145	6 509	44 999	2 101752	1 136455	-0 926613
60	2	5 11	34 374	1 624	0 093	0 594	0 544	0 734	1 329	0 279	3 93	0 217	21 66	2 048358	-0 570244	2 489572
62	2	30 642	0 658	0 393	0 001	0 054	0 001	0 001	0 601	1 211	12 795	6 969	49 36	1 961659	1 30809	-0 984674
116	2	28 787	0 113	0 27	0	0	0	0 068	0 402	0	9 853	13 324	44 578	1 886048	1 418179	-0 960523
118	2	29 252	0 064	0 267	0 054	0	0 206	0	0 251	0 023	9 962	13 349	45 234	1 652177	1 538537	-0 427998
122	2	22 442	16 041	1 388	0	0	0 153	3 09	0 515	1 566	3 929	8 548	37 471	2 733543	0 682579	0 512995
123	2	20 279	10 852	5 708	0	0	0	0 769	0 821	1 729	5 883	7 329	36 798	2 370958	0 464099	-0 585041
124	2	21 655	16 103	3 516	0	0	0	1 309	0 352	1 742	3 942	9 399	37 556	1 922373	0 745061	-0 280755
125	2	19 537	14 14	1 929	0 048	0	0	1 413	0 778	1 52	6 729	6 75	35 988	2 504975	0 533042	-0 273509
126	2	19 062	13 91	1 651	0 027	0	0	2 37	0 386	1 334	7 669	7 515	36 046	2 399892	0 627666	-0 113706
138	2	22 186	12 822	0 853	0 101	0	0	4 616	0 292	2 075	4 299	10 655	37 177	3 372736	0 563637	0 297981
139	2	23 002	13 757	3 146	0	0	0 136	2 463	0 335	2 735	3 972	9 947	39 138	2 670726	0 635242	0 123326
157	2	22 782	15 597	0 419	0 041	0	0 027	3 077	0 801	1 908	6 116	6 597	39 259	3 183508	0 59388	0 161064
158	2	18 071	13 622	0 342	0 096	0	0 091	2 044	0 561	1 363	7 484	5 183	33 748	2 287373	0 534893	0 131984
159	2	22 992	13 249	2 795	0 027	0	0 036	3 145	0 415	2 098	4 835	9 497	39 168	2 898291	0 642184	0 054377
168	2	0 602	0 117	6 998	0 039	0 153	0 3	1 881	0 743	0 491	2 638	0 947	7 23	1 739581	-0 983532	0 493246
169	2	0 173	0 148	8 079	0	0 152	0 411	1 863	0 857	0 515	1 637	1 229	6 391	1 889381	-1 073135	0 750966
moyenne		19 624	10 4486471	2 33417647	0 03147059	0 05611765	0 11211765	1 69658824	0 60329412	1 25176471	6 34347059	7 292	34 8106471	2 33066653	0 517449	0 02721718
11	3	0 518	1 439	0 111	0 003	0 001	0 001	0 077	0 014	0 146	0 18	0 028	1 343	-0 488032	-0 466704	-0 564162
16	3	1 68	5 365	30 661	0 465	0 081	0 049	0 001	0 051	0 152	0 531	0 154	16 583	-0 534915	-0 712332	-0 461904
17	3	0 705	8 032	31 657	0 094	0 17	0 07	0 001	0 012	0 147	0 215	0 003	16 333	-0 581065	-0 854972	-0 42834
18	3	0 838	3 731	34 48	0 087	0 059	0 068	0 035	0 009	0 146	0 374	0 047	16 365	-0 554974	-0 848033	-0 724335
19	3	0 718	3 823	35 032	0 062	0 067	0 001	0 087	0 022	0 215	0 324	0 092	16 532	-0 497889	-0 895003	-0 894974
22	3	0 561	11 237	23 589	0 204	0 048	0 135	0 001	0 047	0 12	1 334	0 046	14 848	-0 449211	-0 576242	-0 146695
25	3	1 306	2 153	22 564	0 059	0 039	0 078	0 001	0 097	0 558	1 341	0 101	13 029	-0 229947	-0 733378	-0 678821
28	3	0 421	0 868	1 159	0 2	0 018	0 018	0 001	0 001	0 012	0 001	0 013	1 336	-0 608215	-0 45969	-0 433658
30	3	0 295	4 967	21 347	0 109	0 03	0 08	0 001	0 033	0 014	0 825	0 102	11 305	-0 504598	-0 651945	-0 489947
37	3	0 005	0 07	43 718	0 395	0 066	0 001	0 189	0 011	0 127	0 008	0 001	17 851	-0 564995	-1 054969	-0 927354
38	3	0 979	2 611	36 577	0 102	0 021	0 089	0 001	0 001	0 145	0 405	0 058	17 213	-0 581605	-0 832843	-0 768267
42	3	0 001	0 055	41 858	0 255	0 001	0 022	0 206	0 001	0 104	0 001	0 001	16 93	-0 560867	-0 988209	-0 98152
43	3	0 024	0 111	44 386	0 001	0 033	0 134	0 001	0 007	0 122	0 001	0 001	18 071	-0 589707	-1 046404	-0 866892

44	3	0.257	2.647	0.338	0.016	0.041	0.001	0.001	0.021	0.041	0.078	0.065	1.371	-0.537377	-0.487407	-0.486077
45	3	0.001	0.234	44.262	0.115	0.095	0.085	0.155	0.029	0.14	0.001	0.009	18.049	-0.505373	-1.112398	-0.835365
50	3	0.429	2.219	28.258	0.095	0.001	0.116	0.001	0.146	0.092	0.088	0.088	14.354	-0.287284	-0.783845	-0.63541
58	3	0.339	0.701	0.21	0.013	0.179	0.001	0.001	0.004	0.051	0.213	0.039	1.65	-0.547972	-0.603334	-0.401734
63	3	1.149	1.395	0.214	0.018	0.001	0.04	0.059	0.001	0.015	0.501	0.193	2.397	-0.513926	-0.391582	-0.459515
76	3	0.015	1.049	5.949	0.022	0.034	0.027	0.124	0.159	0.304	0.262	0.092	4.497	-0.197475	-0.831023	-0.555044
80	3	1.68	0.749	38.747	0.114	0.066	0.201	0.119	0.111	0.111	0.985	0.125	18.845	-0.321253	-0.895139	-0.502713
81	3	0.213	0.046	40.767	0.027	0.04	0	0.129	0.082	0.161	0.09	0.038	18.932	-0.416577	-1.051515	-1.119056
83	3	3.792	0.099	5.509	0.006	0.038	0.046	0	0.002	0.022	0.383	0.141	7.204	-0.589797	-0.343956	-0.531839
84	3	0.15	0.037	20.201	0.005	0.069	0.094	0.104	0.023	0.007	0.315	0.052	8.855	-0.496359	-0.774083	-0.565512
85	3	4.014	1.696	3.445	0.062	0.17	0.014	0.148	0.097	0.147	1.324	0.225	8.205	-0.281158	-0.427411	-0.372764
86	3	0.14	3.466	33.641	0.432	0.783	0.067	0.132	0.059	0.608	0.017	0.022	18.339	-0.355144	-1.531748	0.199097
87	3	0.723	2.428	36.592	0.039	0.037	0	0	0.04	0.231	0.321	0.045	18.739	-0.503335	-0.913482	-1.022215
88	3	0.009	2.217	34.726	0.378	0.473	0.027	0.026	0.071	0.555	0.95	0.031	18.729	-0.324895	-1.289582	-0.343084
89	3	1.638	7.329	29.42	0.13	0.127	0.04	0	0.004	0.208	0.934	0.155	17.068	-0.524133	-0.729559	-0.543084
90	3	1.428	1.087	37.617	0.059	0.046	0.058	0	0	0.167	0.529	0.113	17.805	-0.563634	-0.870814	-0.908205
92	3	0	1.434	37.117	0.179	0.514	0.054	0.13	0.013	0.777	0.034	0	18.568	-0.361401	-1.42414	-0.370978
93	3	0.052	3.214	33.684	0.34	0.987	0.081	0.075	0.052	0.491	0.058	0	18.673	-0.39887	-1.692239	0.394153
94	3	0.007	1.897	34.586	0.271	0.638	0.027	0	0.081	0.619	0.787	0.012	18.509	-0.328377	-1.453965	-0.239186
95	3	0.021	1.665	34.194	0.381	0.564	0.009	0	0.108	0.637	1.258	0.001	18.681	-0.233259	-1.386561	-0.319739
96	3	0.078	3.532	32.693	0.066	0.841	0	0.075	0.023	0.443	0.078	0	15.732	-0.432234	-1.589879	-0.076425
98	3	0.353	0.122	39.384	0	0.278	0.118	0	0.038	0.08	0.18	0.024	18.832	-0.527873	-1.177681	-0.579868
99	3	0.211	15.855	24.584	0.082	0.113	0.062	0	0.186	0.071	1.788	0.122	18.643	-0.202759	-0.854111	-0.207671
100	3	0.926	1.471	27.831	0.03	0.247	0	0.096	0.096	0.074	3.347	0.068	18.109	-0.187814	-0.922248	-0.739731
104	3	0.024	0.118	36.676	0.035	0.287	0.027	0.093	0.085	0.075	0.01	0.048	15.282	-0.435359	-1.205806	-0.724485
105	3	0.065	0.164	30.047	0.062	0.227	0.09	0.019	0.057	0.074	0.052	0.013	12.64	-0.498559	-1.045673	-0.533373
113	3	0.116	0.096	32.836	0	0.236	0.064	0.038	0.116	0.123	0.872	0.048	14.711	-0.321587	-1.100112	-0.880804
114	3	7.834	2.078	28.858	0	0.219	0.192	0.099	0.055	0.254	0.9	0.212	22.534	-0.437562	-0.527197	-0.25523
117	3	0.885	1.986	35.541	0.027	0.249	0.145	0	0.038	0.172	0.634	0.055	17.135	-0.475418	-1.034928	-0.435702
119	3	2.171	0.499	28.454	0.009	0.194	0.109	0.173	0.077	0.146	1.608	0.123	18.014	-0.280847	-0.856915	-0.522529
120	3	1.153	1.888	32.497	0.05	0.233	0.091	0	0.063	0.218	1.507	0.1	18.952	-0.381052	-0.98983	-0.560982
141	3	0.686	0.347	37.94	0.11	0.22	0.09	0	0.025	0.133	0.229	0.021	18.725	-0.551838	-1.079909	-0.835052
142	3	0.713	0.374	37.967	0.226	0.232	0	0	0.013	0.196	0.332	0.062	18.985	-0.584146	-1.086536	-0.800923
143	3	0.531	1.721	36.438	0.238	0.218	0	0.075	0.01	0.113	0.283	0.531	18.478	-0.511588	-1.039912	-0.730858
149	3	0.897	0.659	37.255	0.137	0.24	0	0.262	0.019	0.124	0.375	0.088	18.962	-0.456253	-1.090089	-0.762142
150	3	0.592	0.295	37.771	0.182	0.239	0	0	0.054	0.158	0.198	0.065	16.61	-0.51096	-1.118921	-0.819259
151	3	1.337	1.956	35.511	0.113	0.232	0	0.094	0	0.142	0.613	0.117	17.359	-0.529626	-0.998839	-0.758578
152	3	2.911	2.3	33.069	0.075	0.272	0.036	0	0.082	0.151	0.546	0.095	18.258	-0.457105	-0.929338	-0.615731
153	3	1.124	1.882	35.127	0.135	0.298	0	0.247	0.035	0.124	1.259	0.087	17.518	-0.370639	-1.069469	-0.862465
155	3	1.468	2.636	15.757	0.09	0.263	0	0	0.016	0.187	0.543	0.014	9.715	-0.518689	-0.7823	-0.458102
165	3	0.018	0.015	0.023	0	0	0.009	0.133	0.005	0.005	0	0.033	0.819	-0.522131	-0.481986	-0.559202
moyenne		0.89261111	2.21968519	28.2013889	0.11824074	0.20138889	0.05116667	0.05944444	0.04596296	0.19381111	0.5812963	0.07435185	14.0595926	-0.44717996	-0.91955863	-0.55748572
15	4	10.624	10.422	0.314	0.12	0.062	0.027	0.001	0.104	0.032	4.592	0.195	20.054	-0.236532	0.337044	-0.197188
21	4	3.016	15.377	0.99	0.118	0.143	0.111	0.037	0.016	0.002	0.663	0.097	9.459	-0.563259	-0.178411	0.325134
23	4	0.69	8.767	3.556	0.178	0.078	0.133	0.347	0.074	0.113	1.273	0.079	6.463	-0.240334	-0.418857	0.1447
27	4	1.039	22.121	15.345	0.084	0.194	0.259	0.001	0.207	0.208	2.565	0.116	18.758	-0.088301	-0.445789	0.869614
32	4	4.258	4.659	0.447	0.01	0.001	0.054	0.001	0.079	0.199	4.11	0.483	10.508	-0.112849	-0.115758	-0.437884
35	4	20.635	0.304	0.1	0.001	0.001	0.052	0.001	0.028	0.029	3.708	0.097	27.274	-0.545549	0.835459	-0.53055
39	4	2.857	18.613	21.212	0.099	0.071	0.205	0.018	0.038	0.142	0.563	0.096	17.443	-0.526851	-0.372505	0.215145
40	4	1.125	19.438	23.788	0.26	0.228	0.178	0.001	0.015	0.219	0.359	0.114	17.362	-0.582657	-0.589278	0.432743
41	4	1.732	20.131	22.517	0.196	0.172	0.217	0.001	0.041	0.209	0.599	0.102	17.913	-0.507877	-0.484265	0.478252

46	4	1 285	18 876	24 533	0 391	0 118	0 061	0 018	0 034	-0 204	0 432	0 073	17 587	-0 562418	-0 510362	0 06244
47	4	1 14	17 037	22 812	0 162	0 118	0 082	0 124	0 002	0 139	0 224	0 014	15 88	-0 571455	-0 542939	0 001182
48	4	2 085	18 141	22 996	0 367	0 071	0 204	0 161	0 013	0 272	0 916	0 234	18 169	-0 458866	-0 394261	0 374221
57	4	21 577	9 501	0 375	0 045	0 123	0 014	0 062	0 146	0 646	6 956	1 389	34 876	0 177472	0 884562	-0 336013
61	4	0 894	1 761	1 7	0 343	0 167	0 063	0 32	0 025	0 072	7 803	0 172	9 782	0 164589	-0 374606	-0 1768
64	4	1 477	10 133	29 114	0 077	0 276	0 193	0 495	0 049	0 214	0 487	0 084	17 703	-0 280728	-0 855935	0 170356
71	4	11 62	4 291	0 389	0 038	0 089	0 147	0 245	0 031	0 427	5 398	2 777	20 699	0 22559	0 286553	-0 131662
72	4	8 264	1 406	2 093	0 001	0 184	0 014	0 001	0 272	0 28	3 795	0 821	15 029	0 166731	-0 180572	-0 475271
77	4	0 286	0 224	8 179	0 007	0 045	0 022	0 568	0 221	0 687	2 1	0 121	6 541	0 31635	-0 740857	-0 609005
78	4	0 075	0 175	7 59	0 001	0 078	0 245	1 157	0 165	0 558	1 291	0 072	5 35	0 387552	-0 765475	0 140812
79	4	1 348	0 631	6 57	0 001	0 001	0 26	1 019	0 187	0 487	1 497	0 275	6 594	0 367771	-0 588091	0 099939
82	4	0 648	0 304	0 592	0	0 061	0	0 077	0	0 029	0 435	0 108	39 381	-0 716581	0 522921	-0 489846
102	4	19 404	0 302	0 472	0	0 012	0 201	0	0 021	0 052	3 378	0 156	25 7	-0 532949	0 758161	-0 14335
111	4	23 347	0	0 126	0	0 007	0	0	0 078	0 014	2 668	0 167	29 136	-0 584611	0 934293	-0 643093
112	4	0 88	0 133	29 887	0 037	0 224	0 055	0	0 265	0 111	4 85	0 181	18 034	0 194966	-0 958696	-0 744056
131	4	4 812	1 164	7 303	0	0 064	0 028	0 21	0 49	0 576	2 399	0 094	11 367	0 51826	-0 532509	-0 598815
134	4	28 401	1 867	4 41	0	0 023	0	0 767	0 173	0 65	3 152	0 783	35 943	0 079074	0 938055	-0 558034
140	4	33 569	0 573	5 041	0 005	0 085	0	1 6	0 363	0 226	2 589	0 415	43 384	0 398403	1 207364	-0 313137
144	4	0 64	10 83	21 752	0 405	0 213	0 195	0	0 054	0 152	0 341	0 014	13 593	-0 520718	-0 687986	0 312279
145	4	1 356	19 685	20 341	0 195	0 286	0 228	0 27	0	0 246	0 74	0 046	16 754	-0 436567	-0 586143	0 687268
147	4	1 029	8 672	4 759	0 05	0 162	0 297	0 118	0 004	0 081	0 228	0 035	6 187	-0 501998	-0 464892	0 545988
148	4	1 27	4 39	30 894	0 246	0 246	0 036	0	0 003	0 171	0 516	0 105	54 144	-0 781346	0 131365	-0 414481
166	4	10 027	2 65	1 166	0 039	0 042	0 084	0 156	0 045	0 232	3 088	0 468	15 87	-0 256587	0 137889	-0 321581
167	4	6 665	1 85	0 399	0	0 041	0 094	0 089	0 18	0 333	6 224	0 602	14 7	0 262394	-0 041232	-0 42116
170	4	7 544	3 172	2 368	0 066	0 071	0 102	0 196	0 223	0 549	1 845	0 499	13 035	0 056625	-0 183566	-0 232021
moyenne		6 86526471	7 51758824	10 1214706	0 10417647	0 1105	0 11355882	0 23708824	0 10717647	0 25179412	2 40541176	0 32594118	19 0785882	-0 18391929	-0 11821526	-0 09164276
1	5	2 332	50 143	0 9	0 318	0 306	0 087	0 001	0 001	0 169	0 444	0 105	18 472	-0 658987	0 135245	1 559
2	5	2 711	47 81	0 978	0 365	0 237	0 001	0 001	0 57	0 194	0 506	0 097	18 309	0 20859	-0 028043	1 217284
3	5	3 323	45 727	1 019	0 227	0 411	0 105	0 001	0 03	0 269	0 825	0 207	18 93	-0 536736	0 021634	1 51721
4	5	2 319	54 088	1 226	0 247	0 31	0 171	0 236	0 072	0 219	0 745	0 077	20 107	-0 417759	0 149478	1 889794
5	5	3 066	52 822	1 296	0 372	0 297	0 108	0 109	0 07	0 177	0 292	0 088	20 156	-0 544457	0 194659	1 729092
10	5	5 07	36 985	0 791	0 164	0 221	0 211	0 169	0 09	0 077	5 447	0 16	22 512	-0 07839	0 281641	1 25557
12	5	3 244	33 074	0 842	0 313	0 152	0 017	0 001	0 197	0 18	3 472	0 381	18 052	-0 084251	0 092302	0 641306
14	5	3 956	50 951	1 161	0 176	0 286	0 013	0 018	0 109	0 277	1 1	0 196	21 342	-0 415576	0 196209	1 278199
24	5	1 928	34 243	12 982	0 175	0 294	0 336	0 001	0 097	0 186	0 402	0 105	18 317	-0 445334	-0 267799	1 459835
49	5	1 851	33 935	14 089	0 226	0 204	0 222	0 001	0 017	0 183	0 519	0 114	18 526	-0 578697	-0 193988	1 073953
54	5	0 106	31 98	0 016	0 659	0 022	0 001	0 001	0 001	0 027	0 207	0 013	28 559	-0 81097	0 542826	0 726385
65	5	1 998	21 924	20 316	0 15	0 328	0 418	0 806	0 048	0 181	0 504	0 084	18 008	-0 173084	-0 577184	1 374722
67	5	2 503	23 503	18 895	0 113	0 269	0 542	0 865	0 009	0 265	0 838	0 108	18 747	-0 154239	-0 437076	1 673467
70	5	2 117	38 289	1 376	0 199	0 287	0 354	1 002	0 008	0 157	0 585	0 122	15 281	-0 178647	-0 07176	1 98938
73	5	2 929	23 367	4 808	0 211	0 183	0 24	0 092	0 023	0 229	1 159	0 132	13 681	-0 44783	-0 146728	0 905616
74	5	1 758	34 437	1 004	0 085	0 335	0 26	0 475	0 008	0 152	0 873	0 105	13 918	-0 346186	-0 168354	1 524986
75	5	1 476	42 666	1 215	0 173	0 26	0 409	0 291	0 018	0 167	0 857	0 008	15 829	-0 423689	0 025628	2 07705
127	5	0 099	23 942	0 169	1 015	0	0 199	0 189	0 035	0 121	1 146	0 113	31 459	-0 606146	0 81474	1 15648
128	5	2 638	19 196	3 174	0 956	0	0 087	1 745	0 368	0 397	4 791	0 236	31 341	0 875946	0 303262	0 850877
129	5	0 193	22 378	0 249	0 904	0	0 086	0 247	0 062	0 135	2 692	0 049	31 054	-0 415434	0 549772	0 742294
146	5	3 948	27 656	6 076	0 157	0 136	0 2	0 199	0 02	0 332	1 947	0 272	17 196	-0 332748	-0 013226	0 831346
154	5	2 592	26 467	11 439	0 183	0 283	0 147	0 411	0 052	0 175	0 791	0 173	16 595	-0 329502	-0 334923	0 833179
160	5	0 277	22 283	0 834	1 349	0	0 017	1 479	0 133	0 151	3 129	0 063	30 566	0 161542	0 457221	1 008025
163	5	0 573	43 223	0 427	0 09	0	0 034	0	0 074	0 116	1 475	0	14 89	-0 44121	0 16741	0 771165
moyenne		2 208625	35 045375	4 38675	0 36779167	0 200875	0 17770833	0 3475	0 08791667	0 189	1 44775	0 12525	20 4927917	-0 29890733	0 06220692	1 25359146

29	6	1 094	22 441	13 764	5 527	0 226	0 775	0 001	0 167	0 166	3 085	0 163	18 811	-0.693391	0.324327	4.7905
59	6	3 223	46 483	1 679	0 165	0 954	0 662	0 844	0 02	0 246	1 126	0 086	20.5	-0.14106	-0.402003	3.64819
66	6	4 767	48 792	1 558	0 158	0 449	0 72	1 948	0 044	0 319	1 477	0 265	22 599	0.356563	0.074447	3.532145
68	6	2 72	40 826	2 341	0 118	0 691	0 915	2 445	0 029	0 24	0 968	0 243	18 343	0.544029	-0.375033	4.126297
69	6	1 466	43 03	1 858	0 071	0 45	0 778	1 685	0 063	0 158	0 782	0 03	16.603	0.238108	-0.198059	3.439201
moyenne		2 654	40 3144	4 24	1 2078	0 554	0 77	1 3846	0 0646	0 2258	1 4876	0 1574	19 3712	0.0608498	-0.1155042	3.9072666
6	7	47 114	0 463	0 019	0 011	0 034	0 09	0 001	0 009	0 001	0 008	0 025	53 881	-1.258291	2.320281	-0.288665
7	7	32 923	17 069	0 359	0 193	0 171	0 001	0 001	0 07	0 067	1 37	0 071	44 322	-0.891743	1.604953	0.16767
8	7	38 791	3 622	0 192	0 111	0 001	0 154	0 085	0 061	0 033	3 869	0 115	49 134	-0.724082	1.983512	-0.091152
9	7	38 75	10 235	0 318	0 054	0 147	0 037	0 001	0 042	0 246	1 646	0 667	49 381	-0.851673	1.865146	-0.066715
13	7	21 12	34 48	0 579	0 206	0 056	0 001	0 001	0 004	0 056	0 501	0 111	34 868	-0.926063	1 2406	0.580672
20	7	46 365	0 124	0 083	0 011	0 001	0 009	0 001	0 01	0 001	0 001	0 009	52 914	-1.256366	2.285979	-0.540566
26	7	39 534	0 336	0 389	0 102	0 001	0 001	0 001	0 143	0 022	1 988	0 162	47 499	-0.790387	1 89236	-0.562666
33	7	46 99	0 058	0 027	0 017	0 001	0 089	0 151	0 001	0 001	0 096	0 032	53 73	-1.203788	2.332145	-0.30777
97	7	46 63	0 045	0 052	0	0	0 163	0 023	0	0	0 04	0 022	53 252	-1.246519	2.325986	-0.153803
101	7	44 156	0 008	0 091	0 03	0	0	0 186	0 018	0 008	0 113	0	50 502	-1.132412	2.141164	-0.526967
103	7	44 121	0 058	0 069	0	0 002	0	0	0 031	0 021	0 671	0 013	50 981	-1.133887	2.154154	-0.587331
106	7	38 208	0 048	0 044	0	0	0	0	0 01	0	0 209	0 074	43 957	-1.112903	1.804782	-0.58309
107	7	41 566	0	0 007	0	0	0	0	0 028	0	0 395	0 008	47 768	-1.127495	1.999625	-0.584519
108	7	44 596	0 044	0 064	0 046	0	0 086	0	0 015	0 026	0 334	0 058	51 245	-1.182002	2.199207	-0.341633
109	7	41 726	0 034	0 324	0	0	0 076	0	0 025	0 012	2 12	0 039	49 611	-0.989094	2.055769	-0.431609
110	7	36 699	0	0 126	0	0	0	0 093	0 01	0 017	1 713	0 05	43 527	-0.937037	1.737421	-0.601008
115	7	45 538	0 057	0 072	0 053	0	0	0	0 02	0 005	0 189	0	52 133	-1.220489	2 24071	-0.550079
130	7	47 019	0 169	0 117	0	0	0	0	0 023	0	0 009	0	53 712	-1.247069	2.320102	-0.588798
135	7	45 91	0 085	0 102	0 006	0	0	0	0 062	0 023	0 187	0 126	52 606	-1.137277	2.241363	-0.576542
156	7	36 731	0 207	0 2	0 045	0 009	0 162	0 186	0 005	0 022	0 381	0 19	42 459	-0.982757	1.724711	-0.108693
moyenne		41 22435	3 3571	0 1617	0 04425	0 02115	0 04345	0 0365	0 02935	0 02805	0 792	0 0686	48 8741	-1.0675667	2 0234985	-0.3361632

Calcul des espèces en présence par MINTEQA2

 PART 1 of OUTPUT FILE

PC MINTEQA2 v3.10 DATE OF CALCULATIONS: 4-FEB-99 TIME: 10:16:50

Temperature (Celsius): 25.00
 Units of concentration: MOLAL
 Ionic strength: 0.010 molal; FIXED
 If specified, carbonate concentration represents total inorganic carbon.
 Do not automatically terminate if charge imbalance exceeds 30%
 Precipitation is allowed for all solids in the thermodynamic database and
 the print option for solids is set to: 1
 The maximum number of iterations is: 40
 The method used to compute activity coefficients is: Davies equation

Intermediate output file

330 0.000E-01 -6.18 y
 410 1.000E-02 -2.00 y
 492 1.000E-02 -2.00 y
 600 2.000E-04 -3.70 y
 140 0.000E-01 -16.00 y
 281 0.000E-01 -16.00

H2O has been inserted as a COMPONENT

3 3
 3301403 21.6829 -0.5300
 3028100 4.0080 30.8450
 330 6.1800 0.0000

INPUT DATA BEFORE TYPE MODIFICATIONS

ID	NAME	ACTIVITY GUESS	LOG GUESS	ANAL TOTAL
330	H+1	6.607E-07	-6.180	0.000E-01
410	K+1	1.000E-02	-2.000	1.000E-02
492	NO3-1	1.000E-02	-2.000	1.000E-02
600	Pb+2	1.995E-04	-3.700	2.000E-04
140	CO3-2	1.000E-16	-16.000	0.000E-01
281	Fe+3	1.000E-16	-16.000	0.000E-01
2	H2O	1.000E+00	0.000	0.000E-01

Charge Balance: UNSPECIATED

Sum of CATIONS= 1.040E-02 Sum of ANIONS = 1.000E-02

PERCENT DIFFERENCE = 1.961E+00 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)

```

-----
| IMPROVED ACTIVITY GUESSES PRIOR TO FIRST ITERATION: |
|   CO3-2           Log activity guess:   -9.32         |
|-----|

```

PART 3 of OUTPUT FILE

PC MINTEQA2 v3.10 DATE OF CALCULATIONS: 4-FEB-99 TIME: 10:16:50

PARAMETERS OF THE COMPONENT MOST OUT OF BALANCE:

ITER	NAME	TOTAL MOL	DIFF FXN	LOG ACTVTY	RESID
0	NO3-1	1.000E-02	1.130E-03	-2.00000	1.129E
1	NO3-1	1.000E-02	1.348E-06	-2.04591	3.477E

PC MINTEQA2 v3.10 DATE OF CALCULATIONS: 4-FEB-99 TIME: 10:16:50

ITERATIONS= 3: SOLID PB(OH)2 (C) PRECIPITATES

PART 3 of OUTPUT FILE

PC MINTEQA2 v3.10 DATE OF CALCULATIONS: 4-FEB-99 TIME: 10:16:50

PARAMETERS OF THE COMPONENT MOST OUT OF BALANCE:

ITER	NAME	TOTAL MOL	DIFF FXN	LOG ACTVTY	RESID
3	NO3-1	1.000E-02	-8.148E-06	-2.04596	7.148E

ID	NAME	ANAL MOL	CALC MOL	LOG ACTVTY	GAMMA	D
492	NO3-1	1.000E-02	9.991E-03	-2.04561	0.901127	-5

.204E-18						
410 K+1	1.000E-02	1.000E-02	-2.04521	0.901127	-1	
.041E-17						
600 Pb+2	2.000E-04	9.357E-05	-4.20970	0.659392	0	
.000E-01						
140 CO3-2	0.000E-01	7.208E-10	-9.32305	0.659392	0	
.000E-01						
330 H+1	0.000E-01	7.332E-07	-6.18000	0.901127	0	
.000E-01						
281 Fe+3	0.000E-01	7.297E-21	-20.54378	0.391808	0	
.000E-01						
2 H2O	0.000E-01	-2.091E-04	-0.00015	1.000000	0	
.000E-01						

Type I - COMPONENTS AS SPECIES IN SOLUTION

ID	NAME	CALC MOL	ACTIVITY	LOG ACTVTY	GAMMA
NEW LOGK					
330 H+1		7.332E-07	6.607E-07	-6.18000	0.90113
0.045					
410 K+1		1.000E-02	9.011E-03	-2.04521	0.90113
0.045					
492 NO3-1		9.991E-03	9.003E-03	-2.04561	0.90113
0.045					
600 Pb+2		9.357E-05	6.170E-05	-4.20970	0.65939
0.181					
140 CO3-2		7.208E-10	4.753E-10	-9.32305	0.65939
0.181					
281 Fe+3		7.297E-21	2.859E-21	-20.54378	0.39181
0.407					

Type II - OTHER SPECIES IN SOLUTION OR ADSORBED

ID	NAME	CALC MOL	ACTIVITY	LOG ACTVTY	GAMMA
NEW LOGK					
3301400 HCO3 -		7.443E-06	6.707E-06	-5.17349	0.90113
16.375					
3301401 H2CO3 AQ		9.930E-06	9.953E-06	-5.00205	1.00231
16.690					
3300020 OH-		1.687E-08	1.520E-08	-7.81815	0.90113
-13.953					
2813300 FeOH +2		4.236E-17	2.793E-17	-16.55393	0.65939
-2.009					
2813301 FeOH2 +		1.553E-14	1.399E-14	-13.85407	0.90113
-5.625					
2813302 FeOH3 AQ		2.482E-16	2.488E-16	-15.60422	1.00231
-13.601					
2813303 FeOH4 -		4.177E-18	3.764E-18	-17.42437	0.90113
-21.555					
2813304 Fe2(OH)2+4		1.111E-31	2.100E-32	-31.67785	0.18905

-2.227					
2813305	Fe3(OH)4+5	8.288E-43	6.139E-44	-43.21193	0.07407
-5.170					
6001400	Pb(CO3)2-2	9.227E-13	6.084E-13	-12.21580	0.65939
10.821					
6003300	PbOH +	2.020E-06	1.820E-06	-5.73985	0.90113
-7.665					
6003301	Pb(OH)2 AQ	1.069E-09	1.072E-09	-8.97000	1.00231
-17.121					
6003302	Pb(OH)3 -	2.066E-14	1.861E-14	-13.73015	0.90113
-28.015					
6003303	Pb2OH +3	6.418E-09	2.514E-09	-8.59955	0.39181
-5.953					
6004920	PbNO3 +	9.118E-06	8.217E-06	-5.08531	0.90113
1.215					
6003304	Pb3(OH)4+2	2.461E-12	1.623E-12	-11.78970	0.65939
-23.699					
6001401	PbCO3 AQ	5.085E-07	5.096E-07	-6.29275	1.00231
7.239					
6003305	Pb(OH)4 -2	9.807E-20	6.467E-20	-19.18930	0.65939
-39.518					
6001402	PbHCO3 +	3.408E-07	3.071E-07	-6.51275	0.90113
13.245					

 Type III - SPECIES WITH FIXED ACTIVITY

ID	NAME	CALC MOL	LOG MOL	NEW LOGK	DH
2	H2O	-2.091E-04	-3.680	0.000	0.000
330	H+1	1.990E-04	-3.701	6.180	0.000
3301403	CO2 (g)	-1.822E-05	-4.739	21.683	-0.530
3028100	HEMATITE	-7.912E-15	-14.102	4.008	30.845

 Type IV - FINITE SOLIDS (present at equilibrium)

ID	NAME	CALC MOL	LOG MOL	NEW LOGK	DH
2060004	PB(OH)2 (C)	9.442E-05	-4.025	-8.150	13.990

 Type V - UNDERSATURATED SOLIDS (not present at equilibrium)

ID	NAME	CALC MOL	LOG MOL	NEW LOGK	DH
3028101	MAGHEMITE	4.036E-11	-10.394	-6.386	0.000
5060000	CERRUSITE	3.956E-01	-0.403	13.130	-4.860
2060000	MASSICOT	1.738E-05	-4.760	-12.910	16.780
2060001	LITHARGE	2.692E-05	-4.570	-12.720	16.380
2060002	PBO, .3H2O	1.479E-05	-4.830	-12.980	0.000
5060001	PB2OCO3	1.310E-05	-4.883	0.500	11.460
5060002	PB3O2CO3	5.592E-09	-8.252	-11.020	26.430

2028102	GOETHITE	3.133E-03	-2.504	-0.500	14.480
5060003	HYDCERRUSITE	3.503E-02	-1.456	17.460	0.000
2060005	PB2O(OH)2	1.259E-10	-9.900	-26.200	0.000
3028102	LEPIDOCROCIT	4.216E-04	-3.375	-1.371	0.000
2028100	FERRIHYDRITE	1.273E-07	-6.895	-4.891	0.000

PART 4 of OUTPUT FILE

PC MINTEQA2 v3.10 DATE OF CALCULATIONS: 4-FEB-99 TIME: 10:16:50

PERCENTAGE DISTRIBUTION OF COMPONENTS AMONG
TYPE I and TYPE II (dissolved and adsorbed) species

NO3-1		99.9	PERCENT BOUND IN SPECIES #	
492	NO3-1			
K+1		100.0	PERCENT BOUND IN SPECIES #	
410	K+1			
Pb+2		88.6	PERCENT BOUND IN SPECIES #	
600	Pb+2			
		1.9	PERCENT BOUND IN SPECIES #6003300	PbOH +
		8.6	PERCENT BOUND IN SPECIES #6004920	PbNO3 +
CO3-2		40.8	PERCENT BOUND IN SPECIES #3301	
400	HCO3 -			
		54.5	PERCENT BOUND IN SPECIES #3301401	H2CO3 A
Q				
		2.8	PERCENT BOUND IN SPECIES #6001401	PbCO3 A
Q				
		1.9	PERCENT BOUND IN SPECIES #6001402	PbHCO3
+				
H+1		2.8	PERCENT BOUND IN SPECIES #	
330	H+1			
		28.3	PERCENT BOUND IN SPECIES #3301400	HCO3 -
		75.4	PERCENT BOUND IN SPECIES #3301401	H2CO3 A
Q				
		1.3	PERCENT BOUND IN SPECIES #6001402	PbHCO3
+				
Fe+3		98.1	PERCENT BOUND IN SPECIES #2813	
301	FeOH2 +			
		1.6	PERCENT BOUND IN SPECIES #2813302	FeOH3 A
Q				
H2O		98.8	PERCENT BOUND IN SPECIES #6003	
300	PbOH +			

PART 5 of OUTPUT FILE

PC MINTEQA2 v3.10 DATE OF CALCULATIONS: 4-FEB-99 TIME: 10:16:50

----- EQUILIBRATED MASS DISTRIBUTION -----

IDX ITATED	NAME	DISSOLVED		SORBED		PRECIP
		MOL/KG	PERCENT	MOL/KG	PERCENT	MOL/KG
	PERCENT					
492	NO3-1 0.0	1.000E-02	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01
410	K+1 0.0	1.000E-02	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01
600	Pb+2 47.2	1.056E-04	52.8	0.000E-01	0.0	9.442E-05
140	CO3-2 0.0	1.822E-05	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01
330	H+1 0.0	2.633E-05	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01
281	Fe+3 0.0	1.582E-14	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01
1	H2O 0.0	2.045E-06	100.0	0.000E-01	0.0	0.000E-01

Charge Balance: SPECIATED

Sum of CATIONS = 1.020E-02 Sum of ANIONS 9.998E-03

PERCENT DIFFERENCE = 9.953E-01 (ANIONS - CATIONS)/(ANIONS + CATIONS)

EQUILIBRIUM IONIC STRENGTH (m) = 1.000E-02

EQUILIBRIUM pH = 6.180

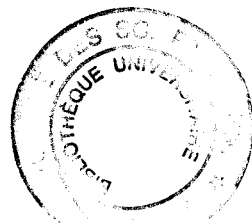
DATE ID NUMBER: 990204

TIME ID NUMBER: 10165050

PART 6 of OUTPUT FILE

PC MINTEQA2 v3.10 DATE OF CALCULATIONS: 4-FEB-99 TIME: 10:16:50

Saturation indices and stoichiometry of all minerals



ID #	NAME	Sat. Index	Stoichiometry in [brackets]			
2028100 .000] 2	FERRIHYDRITE	-6.895	[-3.000]	330	[1.000]	281 [3
2028102 .000] 2	GOETHITE	-2.504	[-3.000]	330	[1.000]	281 [2
3028100 .000] 2	HEMATITE	0.000	[-6.000]	330	[2.000]	281 [3
3028101 .000] 2	MAGHEMITE	-10.394	[-6.000]	330	[2.000]	281 [3
5060000	CERRUSITE	-0.403	[1.000]	600	[1.000]	140
2060000 .000] 2	MASSICOT	-4.760	[-2.000]	330	[1.000]	600 [1
2060001 .000] 2	LITHARGE	-4.570	[-2.000]	330	[1.000]	600 [1
2060002 .330] 2	PBO, .3H2O	-4.830	[-2.000]	330	[1.000]	600 [1
5060001 .000] 2	PB2OCO3	-4.883	[-2.000]	330	[2.000]	600 [1
5060002 .000] 140	PB3O2CO3	-8.252	[1.000] 140 [-4.000]	330	[3.000]	600 [1
2060004 .000] 2	PB(OH)2 (C)	0.000	[2.000] 2 [-2.000]	330	[1.000]	600 [2
5060003 .000] 140	HYDCERRUSITE	-1.456	[-2.000]	330	[3.000]	600 [2
2060005 .000] 2	PB2O(OH)2	-9.900	[2.000] 2 [-4.000]	330	[2.000]	600 [3
3028102 .000] 2	LEPIDOCROCIT	-3.375	[-3.000]	330	[1.000]	281 [2