

**ÉCOLE DOCTORALE ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE
ET DE L'UNIVERS (EMSTU)**

LABORATOIRE : BRGM / CEMHTI

THÈSE présentée par :
Antonine POITEVIN

soutenue le : **29 novembre 2012**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**
Discipline : **Physique et chimie de l'environnement**

Caractérisation multi-échelles des phases porteuses des polluants métalliques Zn et Pb dans un sédiment mis en dépôt. De l'analyse de terrain au rayonnement synchrotron.

THÈSE dirigée par :

Louis HENNET
Catherine LEROUGE

Ingénieur de Recherche, CEMHTI - Orléans
Ingénieur de Recherche, BRGM - Orléans

RAPPORTEURS :

Jean-Louis HAZEMANN
Guillaume MORIN

Directeur de Recherche, Institut Néel - Grenoble
Directeur de Recherche, IMPMC - Paris

JURY:

Ary BRUAND
Jean-Louis HAZEMANN
Louis HENNET
Catherine LEROUGE
Guillaume MORIN
Dominique THIAUDIERE

Professeur, ISTO - Orléans, Président du jury
Directeur de Recherche, Institut Néel - Grenoble
Ingénieur de Recherche, CEMHTI - Orléans
Ingénieur de Recherche, BRGM - Orléans
Directeur de Recherche, IMPMC - Paris
Chercheur SOLEIL - Gif-sur-Yvette

A Soraya

Remerciements

Au commencement d'une thèse, il y a des partenaires financiers. Je remercie donc en premier lieu les organismes suivants pour leur participation pécuniaire : le BRGM, l'Institut Carnot, la Région Centre et le CEMHTI.

De la genèse au dénouement de ce travail, et parfois jusqu'à des heures tardives des jours ouvrables et ouvrés, il y eut également des directeurs de thèse. Je présente donc mes chaleureux remerciements à Catherine Lerouge et Louis Hennet pour leur soutien et leur accompagnement. Catherine, tu m'as initiée aux tréfonds de la minéralogie et tu m'as transmis le goût d'observer des lames minces sous toutes les coutures. J'en ai gardé de belles photos de paysages riches, variés, colorés, argileux et d'objets bizarres, polymorphes, carbonatés, framboïdaux qui composaient ce sol du Nord-Pas de Calais. Je te remercie pour ces beaux souvenirs ! Louis, tu m'as permis d'avoir accès à de formidables et gigantesques instruments de travail en France et en Angleterre et je suis heureuse d'avoir partagé ces voyages dans l'infiniment petit à tes côtés. Ton soutien indéfectible m'a permis d'arriver au bout et pour ceci et bien plus encore, je t'exprime mon infinie gratitude.

Je remercie également les membres de mon jury pour avoir accepté de juger mon travail : Ary Bruand, Jean-Louis Hazemann, Guillaume Morin et Dominique Thiaudière.

Aux collègues de MIN et les repas au A4, plus particulièrement Véro (merci pour les DRX et ton aide pour le pot) et Véro (est-ce que tu fais livraison à domicile pour les œufs ?!), notre litholamelleur urgentiste j'ai nommé Dominique G. (grâce à toi, je sais fabriquer des lames minces !), papa Hub et sa tourte à la viande (mais pas que), Nico (colloque de bureau hors pair). Et parce que parfois l'amitié vient parfois mettre son grain de sel (ou devrais-je dire grain de zircon ? Non je n'ose pas) là où on ne s'y attend pas, je salue ici BenJ et Del (Camille, Céline et Antonine également). La SARL P., terrassement et gros œuvre, retraitement de palettes vous propose à l'envi un service soigné de restauration sur balcons (ou sur cartons), il n'y a qu'à fixer une date !

Pour tous les moments de partage, de joie, de peine parfois, de craquages, de capuccinos, de sodexo, de débats, de fly, you fools !, je remercie l'équipe du larvae project. Julien, pour les espaces insécables et les échappées vers Curiosity, Benito parce que « c'est pas les vacances » et « jusqu'au bout de toi-même », Myriam pour les olaf, les Gewurtz, les pic-nic au labo, les soleils sur les calendriers (la liste est longue) et Oph car tututu-tu tu tutu et parce qu'un poussin wesh et une girafe partageront pour toujours des UDC.

Un grand merci aux personnes que j'ai eu la chance de rencontrer sur Orléans et qui m'ont fait l'honneur de partager leur amitié avec moi. Julie, Paulette (tea time ?), Micka et Val (Clst pour Roch, do you copy ?), Aurore et Antoine (vive le Saint Nec'), Fred et Jebril (yams au ski, ça se tente), Toto et Lulu les grands voyageurs et tous les autres Aziza et Wiwi, Audrey Nassayé, Binoit, Mathieu C, VP, Matthieu L, Joeffrey et Cathy, Louis M, Seb C, Cédric (fanfaron 1^{er} du nom), Rudy (pour m'avoir accueilli dans le bureau !), Séverine (merci pour ton aide lors de mon pot), Marina, Olivier W, Florence, Mayon, Rémi (zazazaa), Seb C (le géologue),...

Je n'oublie pas celles et ceux avec qui nous nous côtoyons depuis un peu plus longtemps et qui sont dans mon cœur. Sadabridna, septembre 2014 les loulous, je serai là. Marie, Julien et on-ne-sait-pas-son-nom (mais de quoi j'me mêle ?) Et bien sûr Cloclo et Line (et le Cloughues en général) car Hakuna Matata forever. Pas besoin de mots en fait ! Un grand merci à romain.

J'adresse enfin mille mercis aux membres de ma famille qui ont fait le déplacement pour assister à ce final : Brigitte et Yves, Teddy mon cousin (« pro-fite ! »), Marlène, Claude (merci pour ta sagesse et ta douceur), ou qui, si ce n'est physiquement, étaient là quand même comme mon grand-père (j'aurai dû mettre une webcam !).

La palme du nombre de kilomètres parcourus revient à ma sœur ma sœur (kilomètres parcourus au sens premier comme au sens figuré).

Pour fermer cette parenthèse et boucler la boucle je finirais par : Au commencement du thésard, il y a avait... des êtres magiques sans qui je ne serai pas en train d'écrire ce manuscrit (ça tombe sous le sens !). Je leur dédie ma thèse.



Sommaire

Chapitre I - Enjeux, problématique et moyens	3
I. Enjeux : les sédiments et leur devenir après mise en dépôt.....	3
I.1. Les sédiments considérés comme des déchets.....	3
I.2. Le devenir des sédiments après curage	4
II. Problématique : la contamination des sédiments	4
II.1. Les types de contamination	4
II.2. Les principales phases porteuses	6
II.2.a. Les carbonates.....	6
II.2.b. Les oxydes et les oxyhydroxydes.....	7
II.2.b.i. Les oxydes de zinc	7
II.2.b.ii. Les oxydes et oxyhydroxydes de fer.....	7
II.2.c. Les sulfures et les sulfates	8
II.3. L'évolution après dépôt des ETM et des phases fixatrices au cours du temps.....	12
III. Moyens : pour l'étude des sédiments	12
III.1. Les méthodes de caractérisation chimique.....	12
III.1.a. Les extractions chimiques sélectives.....	12
III.1.b. Les extractions chimiques séquentielles.....	13
III.1.c. Conclusions	14
III.2. Les méthodes de caractérisation physique	14
Chapitre II - Présentation du site et analyses <i>in situ</i>	15
I. Introduction.....	15
II. Matériel et méthodes.....	15
II.1. Fosse d'étude	15
II.2. Prélèvements et conditionnement des échantillons	15
II.3. Mesures du pH, du potentiel redox Eh et de la température	16
II.4. Lixiviations et mesures de teneurs en ions SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NH_4^+ et NO_3^- et en fer par colorimétrie.....	16
II.5. Mesures en éléments traces métalliques par fluorescence X portable (FP-XRF))	17
III. Observations et analyses <i>in situ</i>	17
IV. Teneurs en espèces chimiques et élémentaires - Analyses <i>in situ</i>	19
IV.1. Détermination des paramètres physiques.....	20
IV.2. Détermination des éléments solubles au KCl	21

IV.3. Teneurs totales mesurées par FP-XRF.....	23
IV.4. Étude de la spéciation du fer	24
V. Conclusion	24
Chapitre III - Caractérisation globale du sédiment mis en dépôt.....	27
I. Méthodes	27
I.1. Dosage des éléments majeurs par fluorescence X et éléments traces par ICP-AES et ICP-MS27	
I.2. Teneurs en carbone, soufre et carbonates	28
I.3. Capacité d'Echange Cationique CEC.....	29
I.4. Caractérisation de phases du sédiment par Diffraction des Rayons X.....	30
II. Résultats	31
II.1. Teneurs totales en éléments majeurs (fluorescence X, ICP) et en traces (ICP)	31
II.2. Teneurs totales en carbone et en soufre	34
II.3. Résultats des analyses par diffraction des rayons X sur échantillons totaux.....	36
II.3.a. Diffractogrammes de Rayons X	36
II.3.b. Calcul modal de phases	37
II.3.b.i. Utilisation du logiciel ARQUANT pour l'estimation des phases argileuses à partir des diagrammes DRX de la fraction < 2 µm	37
II.3.b.ii. Utilisation du logiciel MODPATTERN pour l'estimation des phases minéralogiques à partir des diagrammes DRX de poudre	39
II.3.b.iii. Utilisation du logiciel MINEV pour la reconstitution minéralogique totale du sédiment.....	40
III. Conclusion	42
Chapitre IV - Extractions chimiques séquentielles et séparations granulométriques	43
I. Matériel et méthode	44
I.1. Échantillons	44
I.2. Le protocole d'extractions chimiques séquentielles	44
I.3. Les protocoles d'attaques totales ou pseudo-totales	46
I.4. Le dosage des éléments dans les fractions liquides par ICP-AES ou ICP-MS.....	46
I.5. L'analyse des résidus solides d'extractions chimiques séquentielles	47
I.6. Séparations granulométriques	47
II. Résultats	48
II.1. Etude des éléments solubilisés par les attaques séquentielles	48
II.2. Etude des éléments dans les résidus solides d'extractions chimiques	51
II.2.a. Etude par SR-XRF des résidus solides	51
II.2.b. Etude par DRX des résidus.....	55

II.2.c. Etude de la spéciation du fer dans les résidus solides d'extractions chimiques séquentielles.....	56
III. Caractérisation des fractions granulométriques.....	57
III.1. Bilan granulométrique.....	57
III.2. Détermination de la composition minéralogique des fractions granulométriques par DRX	59
III.3. Analyses chimiques des fractions granulométriques par SR-XRF	62
IV. Conclusions	63
Chapitre V - Etude des phases porteuses de zinc et de plomb	65
I. Préparation des échantillons.....	65
II. Techniques analytiques	65
II.1. Microscopie optique.....	65
II.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB).....	65
II.3. Microsonde Électronique (MSE).....	66
II.4. Cartographies de répartition chimique par SR- μ XRF	67
III. Description des sédiments en lames minces.....	67
IV. Localisation des éléments zinc et plomb parmi les phases et analyses quantitatives.....	76
IV.1. Analyses d'hydroxydes de fer secondaire dans une zone réactionnelle avec une phase phosphatée.....	76
IV.2. Les sulfures de fer	85
IV.3. Analyses d'une particule anthropique	86
IV.4. Analyses de phases carbonatées.....	88
IV.5. Analyses des gypses	95
V. Conclusion	95
Chapitre VI - Discussion	97
I. Discussion sur la représentativité	97
II. Discussion autour de la nature des phases porteuses et du fonctionnement du site	99
III. Discussion autour des méthodes et des techniques analytiques employées au cours de cette étude	102

Table des abréviations

BCR	Community Bureau of Reference of the Commission of the European Communities
CEC	Capacité d'Echange Cationique
DRX	Diffraction des Rayons X
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
ETM	Eléments Traces Métalliques
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FP-XRF	Field Portable – X-ray Fluorescence
ICP-AES/MS	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy/Mass Spectroscopy
LD	Limite de Détection
LN	Lumière Naturelle
LP	Lumière Polarisée
LR	Lumière Réfléchie
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MSE	Microsonde Electronique
SR-XRF	Synchrotron Radiation X-ray Fluorescence
TEM	Microscope Electronique à Transmission
VNF	Voies Navigables de France
wt%	Weight percent = pourcentage massique
XAS	X-rays Absorption
XRF	Fluorescence X

Introduction

L'entretien des voies navigables en France nécessite des opérations régulières de curage des sédiments. Dès lors, d'importants volumes (plusieurs millions de m³/an) sont extraits et la contamination chimique (organique et inorganique) des boues en font des déchets qu'il va falloir gérer. Dans le Nord-Pas de Calais, le mode de gestion à moindre coût le plus utilisé est la mise en dépôt sécurisé. Cependant, d'anciens sites de stockage qui n'ont pas fait l'objet de sécurisation préalable ou de traitement du sédiment subsistent. C'est le cas du site étudié dans ce travail. Le risque environnemental associé au dépôt d'un sédiment contaminé sur un sol nu est un risque chimique de migration des polluants dans le sol sous-jacent jusque dans les nappes. Il est associé à la mise en solution de phases porteuses d'éléments traces (Zn, Cd, As, Pb,...) qui, selon les quantités mises en jeu, peuvent représenter un risque毒ique pour les espèces et la santé humaine. Il est donc important d'étudier la mobilité de ces polluants métalliques et de déterminer quelles en sont les phases porteuses.

Dans ce cadre, les objectifs de la thèse comportent deux aspects principaux:

Le premier consiste à étudier le sédiment afin d'être en mesure d'expliquer le fonctionnement du site d'étude - que l'on peut appeler un anthroposol - d'un point de vue pédologique, chimique et minéralogique. Il s'agit dans un premier temps d'identifier les phases porteuses et la distribution des éléments traces métalliques (ETM) parmi ces phases. Dans un second temps, il s'agit de déterminer la nature de ces phases : leur origine (détritique/authigène), leur stabilité et les facteurs influençant une instabilité de ces phases (pH, potentiel redox, niveau d'eau) liés à d'éventuels effets saisonniers.

Le second consiste à se pencher sur les méthodes d'analyses applicables et disponibles pour l'étude de ce matériau complexe qu'est le sédiment (hétérogénéité chimique, granulométrie fine, présence de phases amorphes, présence de phases micrométriques et sub-micrométriques réactives). Ce travail propose donc de s'intéresser à l'objet d'étude autant qu'au développement analytique et méthodologique qui permet de l'étudier.

L'ensemble du travail s'articule autour de la notion de changement d'échelle pour l'étude des phases porteuses de polluants métalliques limités - dans notre cas - au plomb et au zinc. Il se décompose en cinq chapitres.

Dans un premier temps (**chapitre I**), un état des lieux a été établi sur les enjeux que pose la thématique de gestion d'un sédiment de curage ainsi que sur la problématique de l'étude, plus particulièrement du point de vue du « défi » technique que représente l'étude d'un tel matériau. Un point sur les techniques d'analyses à notre disposition est également effectué.

Dans le **chapitre II**, le sédiment a tout d'abord été étudié *in situ* à l'échelle d'une fosse creusée dans le dépôt. Pour cela, une description macroscopique des structures a été établie le long d'un profil (160 cm de profondeur) et des analyses chimiques ont été réalisées *in situ* en fonction de la profondeur.

Dans le **chapitre III**, il s'agit de caractériser globalement le sédiment : sa composition chimique, son état de cristallinité et les phases cristallisées en présence par des méthodes classiquement employées pour l'étude des sols et des sédiments.

Le **chapitre IV** permet de « descendre » un peu plus dans l'échelle des objets étudiés. Ainsi, le sédiment a été compartimenté selon deux procédés : les extractions chimiques séquentielles et les séparations granulométriques. Les attaques chimiques séquentielles ont été abordées de deux façons : par l'étude des fractions liquides et par celle des résidus solides issus de chaque étape d'extraction. Cela permet d'apporter une validation minéralogique aux extractions séquentielles, aspect qui n'est pas souvent abordé dans les nombreuses études portant sur le sujet. Pour cela, l'utilisation du rayonnement synchrotron a été mise à profit pour des études en fluorescence X et en absorption X. La même méthodologie a été appliquée aux échantillons séparés en plusieurs classes granulométriques.

Dans le **chapitre V**, on continue encore d'augmenter en résolution spatiale pour l'étude ponctuelle des phases porteuses. Ainsi, la potentialité apportée par l'étude sur une ligne de lumière micro-focalisée a été mise à profit pour l'étude par micro-fluorescence X qualitative. Ces études ont été complétées par des micro-analyses quantitatives réalisées à l'aide de la microsonde électronique.

Enfin, le **chapitre VI** constitue une discussion sur l'ensemble des résultats obtenus. Sont également abordés les aspects de représentativité des échantillons et les limites des techniques expérimentales utilisées.

La conclusion de la thèse résume les points principaux et expose quelques pistes permettant d'aller plus loin dans l'étude du site et des phases porteuses.

Chapitre I - Enjeux, problématique et moyens

I. Enjeux : les sédiments et leur devenir après mise en dépôt

L'entretien des voies navigables en France nécessite régulièrement des opérations de curage des sédiments fluviaux et estuariens. Selon une enquête réalisée par le Service de Navigation Nord Pas-de-Calais auprès des maîtres d'ouvrage et des maîtres d'œuvre sur l'ensemble du territoire continental français (résultats repris dans la Charte de Préfiguration Sédimatéraux (2009)), les besoins de curage d'entretien sont évalués à 9 millions de m³/an. En pratique, environ 6 millions de m³ de sédiments sont extraits tous les ans. Les types d'ouvrages concernés sont les cours d'eau, les canaux, les plans d'eau, les retenues d'eau et les zones portuaires. À titre de comparaison, le volume annuel moyen de sédiments marins dragués est d'environ 50 millions de m³ (Alzieu 1999).

Les sédiments issus du dragage des voies navigables du Nord Pas De Calais sont considérés comme des déchets car 1) ils sont contaminés et 2) ils représentent un volume de matériau non négligeable qu'il va falloir traiter.

C'est pourquoi le devenir des sédiments prélevés est considéré comme un enjeu majeur de la filière de traitement des déchets. En effet les quantités annuelles prélevées non négligeables et la nature contaminée des sédiments induisent des coûts et des mises en œuvre importants. En France, plusieurs acteurs sont en charge de la gestion des voies navigables :

- la Compagnie Nationale du Rhône (CNR)
- les Voies Navigables de France (VNF)
- les collectivités
- l'Électricité de France (EDF)
- les ports autonomes et l'État.

La CNR et VNF gèrent plus des ¾ du volume total de boues curées. Dans le Nord- Pas de Calais, VNF extrait chaque année environ 300 000 m³ de sédiments fluviaux (264 500 m³ en 2006, source VNF). La contamination des sédiments en polluants métalliques et organiques est fréquente dans cette région au fort passé industriel et minier. De plus, la proximité des canaux avec les usines zincifères entraîne une contamination non négligeable par des éléments traces métalliques (espèces métalliques et métalloïdes). Cette étude se place donc dans ce contexte du devenir des sédiments un fois leur mise en dépôt sur des sites dédiés et plus particulièrement de l'étude des phases porteuses d'éléments traces.

I.1. Les sédiments considérés comme des déchets

Dans le rapport de la DRIRE (Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement) de 2008 faisant l'état des lieux du profil environnemental du Nord-Pas de Calais, les boues de curage de canaux sont définies comme :

- « des déchets qui doivent être stockés en dépôts dans des conditions de confinement respectant les textes relatifs au stockage de déchets dangereux, non dangereux et inertes selon le cas, en fonction du degré de contamination des boues ».

I.2. Le devenir des sédiments après curage

Plusieurs modes de gestion des sédiments dragués existent. Les Voies Navigables de France, qui sont en charge de gérer les sédiments issus du dragage de ses canaux et rivières, a mis en place depuis 2002 le schéma directeur régional des terrains de dépôt pour le Nord-Pas de Calais. Il définit, entre autre, le devenir des sédiments curés en fonction de leurs teneurs en polluants. Malgré des valeurs seuil mal définies, VNF classe les sédiments en 3 catégories :

- « Catégorie 1 : les sédiments ne présentent aucun danger et peuvent être réutilisés dans l'agriculture (épandage, régalage...) »
- Catégorie 2 : les sédiments non profitables à l'agriculture peuvent être employés à des fins de remblaiement ou d'aménagements paysagers.
- Catégorie 3 : les sédiments sont pollués, il est possible de les valoriser ou de les stocker après une étude de faisabilité et une stricte évaluation des risques. Les sédiments sont traités afin de réduire le volume des terres contaminées ou sont stockés en sites confinés (imperméabilisation naturelle ou pose d'une géo-membrane). »

Le traitement des sédiments contaminés reste la voie de valorisation la plus coûteuse, et la mise en dépôt a donc été largement privilégiée. En 2007, la direction régionale du Nord-Pas de Calais a reçu la certification ISO 14 001 pour la gestion et l'aménagement des terrains de dépôts sur l'ensemble de son territoire.

II. Problématique : la contamination des sédiments

II.1. Les types de contamination

Les familles de polluants rencontrées dans les sédiments sont variées. On distingue les polluants organiques (les hydrocarbures dont les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques ou HAP, les polychlorobiphényles ou PCB, les pesticides au sens large) des polluants minéraux (ETM). De nombreux polluants émergents persistants et à forte affinité pour la matière en suspension sont également présents dans les sédiments. On peut citer les organo-minéraux, les tensio-actifs perfluorés (sédiments d'eau douce), les perturbateurs endocriniens,...

Les hydrocarbures sont des composés organiques naturels ou synthétiques de formule générale C_xH_y (x, y des entiers). La distinction entre les différents types d'hydrocarbures se fait sur la nature des liaisons entre les atomes de carbone et d'hydrogène (simples *i.e.* saturés comme dans les alcanes et doubles ou triples *i.e.* insaturés dans les alcènes, les alcynes et les aromatiques) et l'enchaînement des atomes entre eux (linéaire, ramifié ou cyclique). Les sources d'hydrocarbures peuvent être naturelles (fossiles ou issues de l'activité bactérienne lors de la dégradation de matière organique) ou synthétisées à partir d'halogénéure d'alkyle (réaction de Wurtz) ou de la réduction de composés carbonylés (réduction de Wolff-Kishner ou encore de Clemmensen). Les hydrocarbures sont insolubles dans l'eau et inflammables.

L'acronyme PCB regroupe, selon la réglementation française, 5 types de composés synthétiques (les polychlorobiphényles, les polychlorotriphényles, le monométhyl-tétrachloro-diphényle méthane, le monométhyl-dichloro-diphényle méthane, le monométhyl-dibromo-diphényle méthane) et tout autre composé issu du mélange de ces composés (dont la teneur totale dépasserait 50 mg/kg). La particularité des PCB est qu'ils sont thermodynamiquement stables et inertes chimiquement

(insolubles dans l'eau, ininflammables). C'est pourquoi ils ont massivement été utilisés dès les années 1930 dans l'industrie pour leurs propriétés d'isolant électrique (condensateurs d'appareils électroménagers et des véhicules). On les retrouve aussi dans la composition d'encre, de papiers, de textiles, de carburants, de peintures,... Leur production a été interdite en France dans les années 80. Du fait de leur insolubilité dans l'eau et de leur faible biodégradabilité, les PCB sont persistants dans l'environnement et se retrouvent inévitablement accumulés dans les sédiments, particulièrement dans les régions industrielles comme c'est le cas dans le Nord-Pas de Calais. Les PCB sont classés comme substances probablement cancérogènes pour l'homme, une exposition chronique peut altérer la santé humaine (problème au foie, de croissance).

Les métaux (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Zn, Pb) et les métalloïdes (As), regroupés sous le terme d'ETM, sont des espèces qui, passé une concentration limite dans l'environnement, sont considérées comme toxiques pour les espèces vivantes. Dans les sols, les ETM sont présents de façon naturelle ou apporté par l'homme. On distinguera donc le fond pédo-géochimique des sols (Baize 1997) des apports anthropiques. Dans la région Nord-pas de Calais « densément peuplée et industrialisée, l'activité humaine a considérablement modifié les teneurs en éléments traces des horizons de surface, du fait des contaminations de l'agriculture, de l'industrie et des combustions des énergies fossiles. » (Sterckeman et al. 2006). Dans les sédiments, il y a accumulation de matériaux divers au cours du temps : composés organiques et inorganiques, particules issues de l'érosion des bassins versants, particules d'origine atmosphérique (sous forme de scories de fusion). Leur localisation dans une région industrialisée et leur potentiel accumulateur confèrent aux sédiments du Nord-Pas de Calais des valeurs élevées en ETM, d'autant plus lorsque le sédiment est situé à proximité d'une usine (Tableau 1).

Dans cette étude, on s'attachera à l'étude des métaux dans un sédiment mis en dépôt.

Tableau 1 - Récapitulatif de teneurs en zinc, plomb et fer mesurées dans des sédiments frais ou mis en dépôt.

Matériau	Teneurs en mg/kg			Référence
	Zn	Pb	Fe	
Horizons de surface des sols du Nord-Pas de Calais (moyenne sur 271 points de mesure)	69,7	35,8	21,9	(Sterckeman et al. 2006)
Sédiment frais anoxique, canal de la Scarpe, Nord-Pas de calais	860 ± 22	300 ± 1,8	13 200 ± 1 100	(Caille et al. 2003)
Sédiment mis en dépôt, canal de la Scarpe, Nord-Pas de calais	6 600	770	18 400	(Isaure et al. 2002b)
Sédiment mis en dépôt, canal de Gent, Belgique	2 990 ± 190	761±64	42 700 ± 1 500	(Tack, Callewaert and Verloo 1996)
Sédiment frais, rivière Geul, Belgique	3 200	600	15 000	(Van Damme et al. 2010)
Sédiment de berge (proximité usine de La Calamine) de la rivière Geul, Belgique	10 000 à 69 000	410 à 2 200	17 000 à 35 000	(Van Damme et al. 2010)

II.2. Les principales phases porteuses

Différentes phases fixatrices d'ETM dans les sédiments du Nord- Pas de Calais ont été identifiées par les auteurs : les carbonates, les oxyhydroxydes de fer et de manganèse, les sulfures et les sulfates, les phases silicatées (phyllosilicates), les phosphates et la matière organique. Dans ce qui suit, les 3 premiers types de phases cités (carbonates, oxydes, hydroxydes et sulfures) seront décrits puis reportés dans le Tableau 2 avec les autres phases identifiées dans la littérature.

II.2.a. Les carbonates

Dans l'étude menée par (Lesven et al. 2010) sur des carottes de sédiments frais prélevés dans le canal de la rivière de la Deûle (Nord-Pas de Calais), les auteurs modélisent la coprécipitation et/ou la

sorption d'ETM (Co, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr et Zn) avec des calcites et des sulfures (de type pyrite FeS_2). La modélisation, basée sur des calculs thermodynamiques, prédit que la précipitation de carbonates purs de type métal- CO_3 n'est pas possible. Cependant, elle prédit l'existence de solutions solides $[\text{Mg}, \text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3]$ dans la fraction carbonatée du sédiment conduisant à la coprécipitation d'ions Mg^{2+} avec des calcites (CaCO_3) pour former des calcites magnésiennes. Ces prédictions sont validées par des analyses RPE (Résonnance Paramagnétique Electronique) menées sur les sédiments de la Deûle qui permettent de détecter le signal des ions Mn^{2+} incorporés à des calcites.

(Tack et al. 1996) mentionnent également la présence de coatings (enrobages) et/ou de précipités d'ions Co^{2+} , Ni^{2+} et Mn^{2+} à la surface de carbonates. Ces coatings se formeraient après dissolution des carbonates et par reprécipitation de surface en piégeant les ETM solubilisés. Ce phénomène est cependant minoritaire en terme de quantité de carbonates dissous et ne concerne pas d'autres ETM comme Cd, Cu, Pb et Zn dont la rétention serait contrôlée par les oxydes de fer et potentiellement la matière organique. Ils estiment, après avoir imposé des traitements différents (aération et séchage, aération et mélange, aération et drainage ou drainage simple) au sédiment pour modéliser différentes conditions redox que peuvent rencontrer les sédiments lors du dépôt, que la formation de coatings a lieu lors du processus de séchage du sédiment.

Un carbonate de zinc primaire, la smithsonite (ZnCO_3), a été identifié par (Van Damme et al. 2010) dans un sédiment de berge de la rivière la Gueule (Belgique) connue pour recevoir des apports de Zn et Pb provenant d'usine d'extraction de minerai. De même, (Ndiba, Axe and Boonfueng 2008) ont identifié, par combinaison linéaire de spectres EXAFS, la smithsonite comme la phase porteuse de Zn majoritaire (66,5 %) devant un oxyde de manganèse hydraté (HMO, 18,2 %) et un oxyde de fer hydraté (HFO, 15,3 %) pour un sédiment de dragage prélevé en Belgique (Dampremy).

Dans un sédiment de zone humide anoxique (Chicago), les auteurs (Peltier, Dahl and Gaillard 2005) utilisent un mélange de carbonate de Zn et d'hydroxyde de Zn ($\text{ZnCO}_3\text{-Zn(OH)}_2\cdot\text{nH}_2\text{O}$) pour améliorer significativement le fit d'un spectre EXAFS représenté majoritairement par un sulfure de Zn (ZnS , 58 %).

Avec la même approche, c'est-à-dire en recomposant des spectres EXAFS avec des spectres de références, (Panfili et al. 2005a) utilise un carbonate de type hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot4\text{H}_2\text{O}$) substitué par des atomes de Zn au niveau des atomes de Mg qu'ils nomment (Zn, Al)-hydrotalcite, de formule $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0.5}$.

II.2.b. Les oxydes et les oxyhydroxydes

II.2.b.i. Les oxydes de zinc

La gahnite (ZnAl_2O_4) et la franklinite (ZnFe_2O_4) sont des oxydes zincifères de structure spinelle et d'origine anthropogénique identifiés par (Panfili et al. 2005a).

II.2.b.ii. Les oxydes et oxyhydroxydes de fer

Le fer étant un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre (avec les majeurs comme Si, Al, Ca, Mg, K et Na), il entre dans la composition de nombreux minéraux primaires (pyroxènes, amphiboles, spinelles, micas...) et secondaires issus de l'oxydation et l'hydrolyse des minéraux primaires (phosphates, sulfates, phyllosilicates, oxydes et hydroxydes). Dans un sédiment en place, la forme majoritaire rencontrée dans la zone oxique est un hydroxyde de fer amorphe, la ferrihydrite

$(Fe_5^{3+}O_3(OH)_9)$, formée par oxydation rapide du Fe^{2+} . Une fois le sédiment mis en dépôt, la ferrihydrite peut évoluer vers des formes bien cristallisées en fonction des conditions du milieu (pH, redox) et de la teneur en matière organique. En effet, la cristallisation des oxyhydroxydes est inhibée par la présence de substance humique car la ferrihydrite est complexée par adsorption à la matière organique (Schwertmann, Wagner and Knicker 2005). La goethite $\alpha\text{-}Fe^{3+}O(OH)$ se forme en solution à partir d'ions Fe^{3+} issus de la dissolution de la ferrihydrite (Yee et al. 2006), et l'hématite $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ par déshydratation et réarrangement de la ferrihydrite (Schwertmann and Murad 1983). Dans des milieux soumis aux variations saisonnières de conditions redox, comme c'est le cas pour un sédiment mis en dépôt, la lépidocrocite $\gamma\text{-}Fe^{3+}O(OH)$ se forme.

Les propriétés des oxydes et des hydroxydes de fer dépendent de 1) la morphologie et la taille des cristaux (et *a fortiori* de leur surface spécifique élevée $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$) ainsi que de 2) leur degré d'ordre structural, qui est variable selon les conditions dans lesquelles se forment les cristaux (Cornell and Schwertmann 2003). Cela confère aux hydroxydes des capacités d'adsorption de cations en surface ou bien, selon l'arrangement de leur structure cristallographique, l'incorporation de métaux (Mn, Zn, Pb) par substitution du fer dans le réseau. Dans les cas des oxydes seuls des phénomènes de substitution interviennent.

Dans les sédiments du Nord, deux espèces de zinc adsorbées sur la ferrihydrite et la goethite ont été identifiées par modélisation de spectres d'absorption des rayons X (Panfili et al. 2005a).

Des oxyhydroxydes de fer ont été identifiés par (Buatier, Sobanska and Elsass 2001) dans des sols situés à Evin Malmaison comme les porteurs majoritaires de Zn et Pb. De façon minoritaire (2 %), Zn a été détecté dans des smectites. L'autre phase identifiée par les auteurs comme porteuse de Pb est un phosphate du groupe apatite de type pyromorphite lorsque les échantillons sont particulièrement enrichis en carbone organique total. Les analyses ont été réalisées par microscopie électronique à transmission (TEM) et EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry).

II.2.c. Les sulfures et les sulfates

Dans les sédiments, le soufre est majoritairement présent sous forme de sulfures. Ainsi, dans un sédiment issu du dragage de la Scarpe (Nord Pas de Calais), (Isaure et al. 2002a) identifient un sulfure de zinc, la sphalérite (ZnS), comme minéral primaire présent majoritairement dans la fraction granulométrique 2000-500 μm . De même, (Panfili et al. 2005a) estiment que le zinc est reparti pour moitié sous forme de sphalérite dans un sédiment non traité et non végétalisé. (O'Day, Carroll and Waychunas 1998) identifient également une sphalérite substituée par le cadmium sur le site du zinc comme minéral primaire d'un sédiment américain. Dans un sol hérité d'une roche mère calcaire, selon (Laveuf et al. 2009), le zinc est réparti dans trois groupes parmi lesquels des grains de sphalérite-pyrite (FeS_2). L'origine des sulfures dans les sédiments est majoritairement anthropique, issus de rejets de minerai de fer (Boughriet et al. 2007) et de scories (Vdović et al. 2006). Mais les sulfures peuvent aussi être antigéniques, c'est-à-dire formés au cours de la diagénèse du sédiment à partir de cations métalliques : dans les eaux interstitielles pour former la greigite $Fe^{2+}Fe_2^{3+}S_4$ et la mackinawite $(Fe,Ni)_9S_8$ (Billon et al. 2002) ; à partir de la réduction de sulfates via l'activité bactérienne pour former des sulfures, des polysulfures et du soufre natif (S^0) (Billon, Ouddane and Boughriet 2001) ; par réaction entre les sulfures acides volatiles (AVS) et des cations divalents (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) pour former des sulfures insolubles dans des sédiments anoxiques (Ditoro et al.

1992), (Zhang and Zhang 2007) ; et par précipitation de sulfures de fer et de zinc via la minéralisation de la matière organique favorisée par la présence de sulfates SO_4^{2-} en solution (Audry et al. 2010).

(Nachtegaal et al. 2005) analysent également des grains à la microsonde électronique (MSE) par EDS. Le zinc est principalement associé à des sulfures de Zn-Fe ($[\text{Zn}, \text{Fe}]S$) et des oxydes de fer (ZnFe_2O_4) avec Cu, Ni et Pb en traces. Ils supposent que Zn est ré-adsorbé sur des phases mais la limite de détection de Zn dans leur étude (0,5 wt%) ne leur permet pas de le détecter. Ils envisagent de mener des analyses en micro-fluorescence X (μXRF) sur synchrotron en soulignant qu'ils ne pourront pas détecter les éléments légers (Si, Al). Minoritairement, ils identifient des associations Zn-Si dans des phases probablement néoformées de type willémite (Zn_2SiO_4) et hémissorphite ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ainsi que Zn-Al. Ils attribuent ces dernières à des phases néoformées, à la gahnite (ZnAlO_4), ou à une association Zn-Al « pseudomorphique » formée à partir de la gahnite (haute température). Ici pseudomorphique pourrait vouloir dire remplacement d'un élément d'un minéral avec conservation de la forme initiale.

Tableau 2 - Récapitulatif des phases identifiées dans la littérature comme porteuses d'éléments traces métalliques

Nature de la phase	Formule	Méthode d'identification	Métaux incorporés ou adsorbés	Référence
Carbonatée				
Smithsonite	ZnCO ₃	EXAFS	Zn	(Van Damme et al. 2010) (Ndiba et al. 2008)
Type hydrotalcite	Zn ₂ Al(OH) ₆ (CO ₃) _{0.5}	EXAFS	Zn	(Panfili et al. 2005b)
Solution solide	MexCa1-xCO ₃ , MnxCa1-xCO ₃	Extractions chimiques séquentielles (protocole BCR), EPR	Co, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn	(Lesven et al. 2010)
Carbonates		Extraction chimiques séquentielles	Co, Ni, Mn	(Tack et al. 1996)
Oxyde				
Oxydes de fer	ZnFe ₂ O ₄	MSE (EDS)	Cd, Cu, Pb, Zn	(Tack et al. 1996)
Oxydes de fer	ZnAl ₂ O ₄	EXAFS	Zn, Cu, Ni, Pb	(Nachtegaal et al. 2005)
Oxyde de Zn gahnite	ZnFeO ₄	EXAFS		(Panfili et al. 2005b)
Oxyde de Zn franklinite				(Panfili et al. 2005b)
Hydroxyde				
Oxyde de manganèse hydraté		EXAFS	Zn	(Ndiba et al. 2008)
Oxyde de fer hydraté		EXAFS	Zn	(Ndiba et al. 2008)
Zn-sorbed ferrihydrite		EXAFS	Zn	(Panfili et al. 2005b)
Zn-sorbed goethite		EXAFS	Zn	(Panfili et al. 2005b)
Hydroxyde double lamellaire	Zn/Al LDH	EXAFS	Zn	(Juillot et al. 2011)

Nature de la phase	Formule	Méthode d'identification	Métaux incorporés ou adsorbés	Référence
Silicatée				
Kérolite	$\text{Si}_4(\text{Zn}_{2.1}\text{Mg}_{0.9})\text{O}_{10}(\text{H})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		Zn	(Panfilii et al. 2005b)
Willémite	Zn_2SiO_4	MSE (EDS)	Zn	(Nachtegaal et al. 2005)
Hémimorphite	$(\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$	MSE (EDS)	Zn	(Nachtegaal et al. 2005)
Phosphatée				
Zn-reacted hydroxyapatite			Zn	(Panfilii et al. 2005b)
Type apatite				(Buatier et al. 2001)
Pyromorphite		TEM-EDX	Pb	
Sulfure				
Sulfure de zinc	ZnS	EXAFS	Zn	(Peltier et al. 2005)
Sphalerite	ZnS	EXAFS	Zn	(O'Day et al. 2004) (Scheinost et al. 2002) (Isaure et al. 2002b) (Panfilii et al. 2005b)
Sphalerite	ZnS	EXAFS	Cd	(O'Day et al. 2004)
Mackinawite	$(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$		Ni	(Billon et al. 2002)
Sulfures insolubles			Pb, Cd, Ni, Zn	(Ditoro et al. 1992), (Zhang and Zhang 2007)
Sulfures de fer et de zinc			Zn	(Audry et al. 2010)
Sulfures de fer et de zinc		MSE (EDS)	Zn, Cu, Ni, Pb	(Nachtegaal et al. 2005)
Mélange de phase				
Carbonate-	ZnCO_{3^-}			(Peltier et al. 2005)
Hydroxyde de zinc	$\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	EXAFS	Zn	(Laveuf et al. 2009)
Sphalerite-pyrite			Zn	
Matière organique			Cd, Cu, Pb, Zn	(Tack et al. 1996)

II.3. L'évolution après dépôt des ETM et des phases fixatrices au cours du temps

La mise en dépôt d'un sédiment provoque l'exposition potentielle à des conditions plus oxydantes.

L'effet de variations saisonnières sur la composition chimique et la stabilité des phases dans des sédiments mis en dépôt a été mis en évidence par (Piou 2005, Piou et al. 2009b) grâce à des analyses par extractions chimiques séquentielles. L'alternance été-hiver a une influence sur les cycles d'oxydation-réduction des oxydes de fer, des phases sulfurées et de la matière organique, provoquant un risque de relargage d'ETM associés à ces phases.

Des simulations de vieillissement du sédiment une fois sa mise en dépôt ont été réalisées par (Vansimaeys 2011) dans le cadre d'une thèse. Des pilotes modélisant une colonne de sédiment en dépôt ont été mis en place et des cycles de vieillissement appliqués (humidification-séchage). Il semble que la variation de spéciation des ETM au cours du vieillissement soit de faible amplitude, rendant leur observation en laboratoire difficile. Le réservoir le plus facilement mobilisable au cours du vieillissement en dépôt semble être celui de la matière organique. Les analyses ont été réalisées le plus souvent sur les liquides de percolation et via des extractions chimiques sélectives.

Dans ce travail, on se propose d'étudier la validité des résultats issus des extractions chimiques séquentielles via l'application de techniques de caractérisation spectroscopiques sur le solide.

III. Moyens : pour l'étude des sédiments

Deux approches sont utilisées pour l'étude des sédiments et plus particulièrement la détermination des phases porteuses d'ETM dans les sédiments. L'approche par voies chimiques et l'étude par analyses physiques.

III.1. Les méthodes de caractérisation chimique

Les méthodes de caractérisation chimique consistent à mettre en contact le solide avec des solvants chimiques pour réaliser une extraction chimique. Le principe est qu'à l'issu de l'extraction, les éléments sont dosés dans les fractions liquides d'extraction. On distingue alors les extractions sélectives et les extractions séquentielles.

III.1.a. Les extractions chimiques sélectives

Le principe général consiste à sélectionner un solvant donné et les conditions du milieu (pH, à température ambiante ou en chauffant, temps d'interaction entre le réactif et le solide, agitation du mélange manuelle, par retournement ou orbitale, etc....), à le faire interagir avec le solide et à mesurer les concentrations élémentaires dans les fractions liquides d'extraction. Cela doit théoriquement aboutir à l'extraction d'une phase ou d'un type de phases spécifiques du solvant et des conditions du milieu.

Par extension, on peut considérer qu'en réalisant une attaque très agressive par des réactifs ou un mélange de réactifs acide, cela permettra de solubiliser la majorité des phases d'un solide et *a fortiori* d'obtenir les teneurs totales ou pseudo-totales en éléments du solide. Ainsi, la détermination des teneurs totales se fait classiquement après trois types d'attaques : à l'eau régale (acide chlorhydrique HCl et acide nitrique HNO₃), avec un mélange tri-acide (acide fluorhydrique HF + acide perchlorique HClO₄ + HCl) et par fusion alcaline (peroxyde de sodium et chauffage à 450°C puis reprise dans du HCl).

III.1.b. Les extractions chimiques séquentielles

Elles consistent à mettre en contact le même solide avec plusieurs réactifs au cours de plusieurs étapes menées en série (les unes à la suite des autres). Les attaques chimiques séquentielles ont été introduites dans les années 1970 par Tessier et al (TESSIER, CAMPBELL and BISSON 1979). Ces auteurs cherchaient alors à évaluer la part d'ETM (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn Fe et Mn) contenus dans plusieurs compartiments minéralogiques pour des sédiments de rivières canadiennes. Pour se faire, ils ont développé un protocole en 5 étapes successives censé extraire les fractions échangeables, liées aux carbonates, liées aux oxydes de fer et de manganèse, liées à la matière organique et enfin la fraction résiduelle. Les extractions séquentielles ont alors connu un véritable engouement car elles promettaient d'avoir accès à l'information sur les phases porteuses d'ETM potentiellement toxiques et plus uniquement sur des concentrations totales en ETM. De fait, il existe quasiment autant de protocoles d'extractions séquentielles que d'études menées sur le sujet. Une revue très complète de (Bacon and Davidson 2008) a été écrite sur les extractions chimiques séquentielles des années 1970 à nos jours, dont nous ferons ressortir les points qui nous paraissent important à souligner dans la suite. Les différences majeures portent sur le choix des réactifs et le nombre de séquences. Ces protocoles ont fait l'objet d'une première normalisation en 1993 de la part de la Commission Européenne (appelée schéma original du BCR, (Davidson, Ferreira and Ure 1999)) suivie par une seconde en 1999 (appelée ‘BCR révisé’) dans le but d'harmoniser les protocoles existants (Bacon and Davidson 2008). Ainsi, l'équipe de chercheurs commissionnés pour la standardisation proposa un protocole en 4 étapes, dont la dernière est facultative (Rauret et al. 1999). La différence avec le protocole de Tessier et al porte sur le fait que la 1^{ère} et la 2^{ème} étape sont fusionnées en une seule dans le protocole ‘BCR révisé’. Les différences entre le ‘BCR original’ et le ‘BCR révisé’ portent sur l'optimisation de plusieurs facteurs comme la reproductibilité, l'apparition de la 4^e étape facultative, la certification de matériaux de référence spécifiquement utilisables pour les extractions séquentielles (Sahuquillo et al. 1999)... Cette standardisation n'empêche toutefois pas les auteurs d'adapter les protocoles en fonction du type de matrice par exemple. Ainsi (Gomez-Ariza et al. 1999) adaptent leur protocole en 4 étapes en fonction du sédiment étudié, qui est pauvre en matière organique et fortement enrichi en oxyde de fer (> 17 %).

Malgré la standardisation, les questions de la spécificité des extractions ou de la reproductibilité des résultats se posent encore. Pour des carottes de sédiments (anoxiques) estuariens sableux et humides, (Baeyens et al. 2003) ont étudiés plusieurs facteurs jouant sur la modification de répartition des ETM parmi les compartiments minéralogiques. Ils ont pour cela utilisé un protocole en 5 étapes. Ces facteurs sont, d'une part, l'effet de la préparation des échantillons (séchés par lyophilisation après congélation ou sans préparation c'est-à-dire humides) sur la reproductibilité des analyses. Ils montrent ainsi que la reproductibilité pour 4 réplicats est moins bonne sur les échantillons humides que sur les échantillons lyophilisés et expliquent ce résultat par le fait que 1) l'homogénéisation manuelle des échantillons humides est moins efficace que l'homogénéisation mécanique sur sédiment sec et 2) le taux d'humidité peut varier légèrement entre les réplicats humides. De plus, ils observent que le séchage (et le contact avec l'O₂) provoque une tendance à la remobilisation des phases des moins disponibles vers les fractions les plus mobiles : diminution du fer résiduel au profit du fer des pôles oxydables, augmentation du manganèse et du plomb dans la fraction 1 (reportée comme correspondant aux carbonates et à l'échangeable). (Davidson et al. 1999) reportent un effet similaire du séchage sur la reproductibilité des analyses (améliorée) et le changement de spéciation pour Cu, Pb Mn et Zn.

Une étude menée sur des sédiments d'un lac du Brésil par (Giancoli Barreto et al. 2004) montre que pour certains éléments (Pb, Ni, Al, Cr et Fe), l'utilisation d'un protocole d'extractions chimiques séquentielles a permis d'extraire plus efficacement ces ETM que par un protocole d'extraction selective. Ils expliquent cela par le faire que leur protocole d'extractions séquentielles a permis de solubiliser les ETM liés à la matière organique et adsorbés sur des oxydes. Pour Co, les deux protocoles étaient équivalents en termes de rendement d'extraction. En revanche, l'extraction de Cu et Mn était supérieure par l'utilisation du protocole d'extraction selective parce qu'une partie de la fraction résiduelle a pu être dissoute.

Les protocoles d'extraction doivent donc être élaborés en fonction, notamment, de la matrice étudiée, du choix des extractants, du ratio solide-extractant, de l'ordre des séquences (changement dans le déroulement des étapes).

III.1.c. Conclusions

La nature même d'un sédiment et *a fortiori* d'un sol rend les extractions chimiques séquentielles peu spécifiques et les extractions chimiques en général assez peu reproductibles d'une étude à l'autre. En effet, leur hétérogénéité structurale (taille des grains, présence d'une porosité variable en fonction de la nature des particules) associée à l'hétérogénéité chimique (présence de phases bien cristallisées et stables avec des phases amorphes très réactives par exemple) fait que des phénomènes collatéraux non souhaités (recristallisation, réadsorption, solubilisation d'une même phase lors de plusieurs étapes) viennent perturber les résultats. Ainsi, la question de la sélectivité et de la reproductibilité des attaques chimiques, qu'elles soient uniques ou séquentielles, est largement discutée depuis qu'elles sont appliquées (depuis 35 ans) à l'étude des sédiments puis des sols. Il est admis que ces méthodes ne permettent pas d'identifier clairement les phases porteuses d'ETM pour un système donné.

III.2. Les méthodes de caractérisation physique

Des analyses physiques doivent donc être menées pour répondre plus précisément aux questions posées et notamment valider les résultats d'extractions chimiques. Les différentes techniques employées sont reportées dans le Tableau 2.

Chapitre II - Présentation du site et analyses *in situ*

I.Introduction

Le site de dépôt étudié est situé sur la commune de Courrières, dans la région Nord-Pas de Calais. Il s'agit d'un site de 27 500 m² de superficie, situé en bordure du Canal de la haute Deûle, répertorié par les Voies Navigables de France. Il résulte de l'accumulation de dépôts successifs sur sol nu de boues de curage prélevées dans le canal de Lens. Le dernier dépôt date de 2000. Le site d'étude a été sélectionné initialement par (Vansimaeys 2011) en raison de ses fortes teneurs en éléments traces métalliques et plus particulièrement sur le critère de la teneur en Cd qui devait être supérieure à 5 mg/kg.

La première approche pour cette étude a été d'effectuer des mesures sur site afin 1) de définir les paramètres physiques classiques tels que le pH du sédiment, la température de l'air et du sédiment, le potentiel redox et 2) d'obtenir une première estimation du taux de contamination du sédiment mis en dépôt en fonction de la profondeur. Les teneurs en ETM (Pb, Zn, Fe, Sr, Rb, As, Cu, Cd, Co, Ni) ont ainsi été mesurées *in situ* par fluorescence X portable (FP-XRF). Les teneurs en ions (nitrates, sulfates) et en fer ont également été mesurées sur le terrain par colorimétrie.

Les objectifs sont alors de tester plusieurs hypothèses d'évolution du sédiment de curage une fois sa mise en dépôt. Observe-t-on une oxydation du sédiment ? Y-a-t-il une lixiviation de certains éléments (Zn, Cd, Pb...) avec la profondeur ? Ou à l'inverse une séquestration de ces éléments traces métalliques dans des phases minéralogiques ? Ces phases porteuses sont-elles stables en fonction des conditions du milieu (pluviométrie, saison) ? Observe-t-on une répartition des éléments en fonction de la profondeur au sein du dépôt, de la proximité avec des fentes caractéristiques du système? L'échelle de temps depuis le moment du dépôt (12 ans) est-elle suffisante pour voir apparaître ces mécanismes de pédogénèse précoce ?

II.Matériel et méthodes

II.1. Fosse d'étude

Une fosse a été creusée en novembre 2009 dans le site de dépôt. Les dimensions étaient de 1 x 2 x 1,60 m. La création d'une fosse permet 1) de faire une première caractérisation du sédiment mis en dépôt sur critères pédologiques (couleur, texture, structure) à l'œil nu à partir du front de fosse et 2) de prélever des échantillons en fonction de la profondeur ou à proximité de structures particulières que sont les fissures ou fentes de dessiccation. Deux campagnes de prélèvement ont été menées sur cette fosse en novembre 2009 et février 2010 (après déblaiement de la fosse et abrasion du front de fosse sur 5-10 cm d'épaisseur en février).

II.2. Prélèvements et conditionnement des échantillons

Les prélèvements ont été réalisés à différentes profondeurs (entre 0-20 cm, 30-40 cm, 50-60 cm, 90-100 cm et 130-140 cm) et selon deux profils (à proximité des fentes de dessiccation et dans le cœur du dépôt).

Trois types de prélèvements et de conditionnement ont été effectués (Annexe 4):

- 1- Des prélèvements de quelques centaines de grammes (masse humide) de sédiment environ, conditionnés dans des sacs plastiques sous air ambiant. Les sacs ont été fermés par du ruban adhésif et stockés à 4 °C dans une glacière pour le transport.
- 2- Des prélèvements à la spatule d'une dizaine de grammes, déposés et utilisés directement dans un flacon contenant du KCl pour les essais de lixiviations mesurés par colorimétrie.
- 3- Des prélèvements de quelques grammes, déposés entre deux rubans adhésifs de Kapton® (films de polyimide conçus pour résister à des températures extrêmes et stables sous des faisceaux d'électrons, DuPont) et plongés directement dans de l'azote liquide (-196 °C), afin de « figer » les phases minérales et leur état d'oxydation *in situ*.

Les échantillons conditionnés dans les sacs plastiques ont été utilisés de différentes manières :

- Une partie a été utilisée pour réaliser des extractions chimiques séquentielles à partir de sédiment humide (prises de 7 g humide).
- Des lots ont été séchés (105 °C ou 37 °C) mais sans quartage préalable. Certains ont été imprégnés dans des résines (Araldite, LRWhite, GBS) et montés en lames minces sans tamisage préalable pour des analyses en microscopie (optique, électronique à balayage ou MEB) et en spectroscopie (MSE, SR-XRF ou μ-SXRF, absorption des rayons X ou XAS). Les autres ont été tamisés à < 80 µm pour toutes les analyses de caractérisation totale (DRX, CEC, Fluorescence X, carbone total et carbone inorganique, soufre total et soufre inorganique, calcimétrie de Bernard, ICP-AES). Enfin, des lots spécifiques ont été séchés puis séparés en fraction granulométriques sur tamis par voie sèche (> 500 µm, 500-200 µm, 200-100 µm) et par voie humide selon la loi de Stockes pour la sédimentation des particules (100-50 µm, 50-20 µm, 20-2 µm et > 2 µm).

Les échantillons conditionnés dans l'azote liquide ont été analysés par spectroscopie d'absorption des rayons X sous rayonnement synchrotron. Le protocole est décrit au Chapitre IV - .

II.3. Mesures du pH, du potentiel redox Eh et de la température

Des mesures de température de l'air et du sédiment, de pH et de potentiel redox ont été réalisées à différentes profondeurs de la fosse d'étude.

Le pH et le potentiel redox ont été mesurés après mise en solution de quelques grammes de sédiment dans des eaux de surface récupérées à proximité du site de dépôt.

La température du sédiment a été prise en plaçant la sonde directement dans le front de fosse, à différentes profondeurs. La valeur relevée fut la valeur de température stabilisée après quelques minutes dans le sédiment.

II.4. Lixiviations et mesures de teneurs en ions SO₃²⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ et NO₃⁻ et en fer par colorimétrie

Des échantillons de sédiment brut (= humide) ont été prélevés à différentes profondeurs (0-10 cm, 30 cm, 60 cm, 90 cm et 140 cm) en triplicats. Ils ont été mélangés à du KCl 0,1 M puis agités manuellement pendant 30 minutes. Après décantation, le mélange solide-liquide a été filtré à 0,45 µm. Le résidu solide a été conservé pour être séché (50 °C) et pesé de retour au laboratoire. Les teneurs en SO₃²⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻ et en fer ont été déterminées par colorimétrie *in situ* dans les liquides filtrés. Le matériel utilisé pour les quantifications colorimétriques était le kit Spectroquant de Merck associé au spectrophotomètre Nova 60. Ce kit met à disposition des mélanges de réactifs

prêts à l'emploi, facilitant la mise en œuvre et la détermination des teneurs *in situ*. Les limites de détection dans nos conditions expérimentales étaient de 1 mg/L pour les sulfures (SO_3^{2-}), 0,5 mg/L pour les ions ammonium (NH_4^+) et 0,05 mg/L pour le fer.

Dans ces conditions de lixiviation « douce », l'espèce de fer qui sera préférentiellement solubilisée est le fer réduit (Fe^{2+}).

De plus, des teneurs élémentaires ont été mesurées par ICP-AES dans les fractions liquides filtrées de retour au laboratoire.

II.5. Mesures en éléments traces métalliques par fluorescence X portable (FP-XRF))

Les teneurs élémentaires ont également été déterminées *in situ* par fluorescence X de terrain ou FP-XRF (Field Portable X-Ray Fluorescence). Les mesures ont été réalisées en fonction de la profondeur : un premier profil a été établi à partir de points de mesure tous les 5 cm de 0 à 140 cm et un deuxième profil tous les 10 cm de 0 à 140 cm.

L'appareil utilisé est le XLT999KWY de Thermo Fisher. Il est équipé de filtres qui permettent de mesurer un ou plusieurs éléments. Le temps total d'analyse peut varier de quelques dizaines de secondes à plusieurs minutes. Un logiciel de calcul intégré à l'appareil permet d'avoir accès à la composition et la quantité d'éléments de l'échantillon. Il tient compte des possibles interférences entre les éléments mais ne permet pas toujours de compenser les teneurs de certains éléments qui pourront être mésestimées. De plus, plusieurs facteurs peuvent influer sur la détermination des teneurs qui sont repris par Laperche et al. (rapport final BRGM/RP-59436-FR): les effets de matrice (granulométrie, effet de surface), le taux d'humidité et la porosité de l'échantillon, les effets chimiques de la matrice (modification de l'intensité d'une raie due à la présence ou la proximité d'un autre élément), les interférences entre les raies $\text{K}\alpha/\text{K}\beta$, K/L, K/M et L/M.

III.Observations et analyses *in situ*

La Figure 1 représente la fosse lors des deux campagnes de prélèvement ayant eu lieu en novembre 2009 et février 2010. Lors de la seconde campagne de prélèvement, des pluies répétées survenues plusieurs jours avant la mission avaient augmenté le taux d'humidité du sédiment mis en dépôt et modifié la texture du sol comme on peut le voir sur l'image de droite. La particularité de ce site est qu'il est végétalisé par des plantes pionnières comme les bouleaux et des graminées.



Figure 1 - Photographies de la fosse d'étude (novembre 2009 à gauche et février 2010 à droite) représentant le front de fosse dans lequel les prélèvements ont été effectués.

Le sédiment déposé constitue ce que l'on pourrait appeler un anthroposol en ceci qu'il résulte d'un dépôt par l'homme et qu'il évolue dans le temps (Baize and Girard 2008). D'une façon générale, le sédiment déposé est de couleur très sombre présageant une forte teneur en matière organique. De plus, il présente des zonations visibles à l'œil nu qui permettent de décrire le sédiment (Figure 2). Cette description repose sur des critères classiquement utilisés en pédologie comme la couleur, la compacité, la texture, la description des objets présents. Par extension, la description pédologique de la fosse peut être appliquée à l'ensemble du site de dépôt étant donné que les dépôts ont été réalisés simultanément sur l'ensemble du site. Notons que le sol sous-jacent ayant servi de support pour les dépôts de sédiment de curage se trouve à 3 m sous la surface.

Les 10 premiers centimètres de la fosse sont constitués par une couche noire peu compacte et homogène, riche en matière organique décomposée et en place (racines). C'est la couche de surface en interaction directe avec les sphères atmosphérique et végétale.

La couche sous-jacente s'étend de 10 à 110 cm et présente comme caractéristique première d'être traversée par de longues fissures verticales. Elles sont plus larges horizontalement en surface (jusqu'à 10 cm) et s'affinent pour disparaître à 110 cm. Elles sont remplies par du matériau de surface et constituent une zone de passage préférentiel d'eau météorique et un lieu d'interaction potentielle sol-air. L'apparition de ces fentes est attribuée d'une part au fait que le sédiment dégorge dès qu'il est mis en dépôt et d'autre part à la présence d'argiles gonflantes comme les illites-smectites qui favorisent la formation de fissures du sédiment déposé par leurs propriétés de retrait-gonflement.

La dernière couche observée s'étend de 110 à 160 cm. Elle semble plus compacte (plus difficile à creuser et à échantillonner), apparaît plus sombre et ne possède pas de fentes de dessiccation. Tout le long du profil (0 à 160 cm), on note la présence d'inclusions comme des nodules noirs, des taches couleur de rouille, des objets blanchâtres.

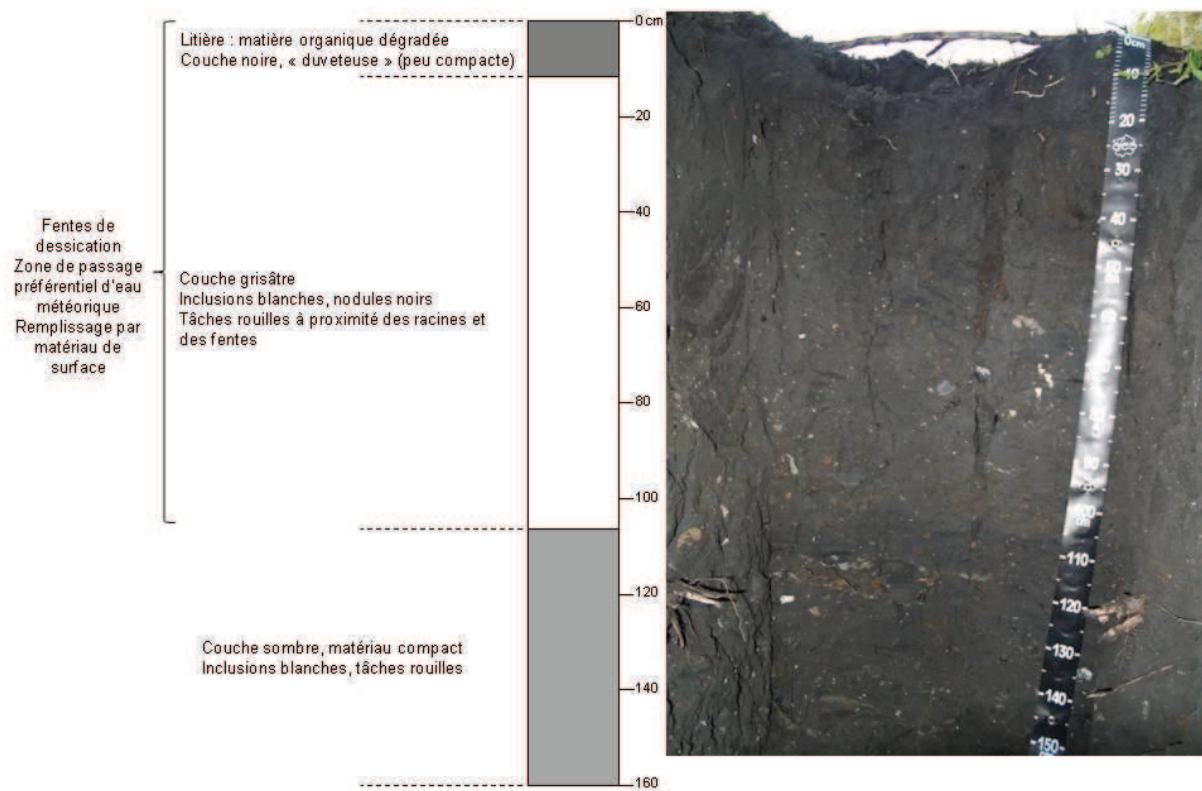


Figure 2 - Photo (novembre 2009) et schéma descriptif de la fosse d'étude, site de dépôt de sédiment de Courrières - Nord-Pas de Calais

La nature des objets blanchâtres, de diamètre compris entre 1 à 5 cm, peut être attribuée à des phases carbonatées et/ ou phosphatées. Le test avec de l'HCl a permis de définir ces phases réactives comme étant carbonatées (les phases phosphatées ne réagissant pas avec l'acide chlorhydrique). Les nodules noirs ainsi que les taches roussâtres signent la présence de phases riches en fer et/ou en manganèse.

Quelques racines traversent également le profil. La faune est peu présente, seulement un cloporte et un ver de terre recensés au cours de l'excavation. On peut aussi noter la présence de débris organiques (bois, ossement) et de déchets anthropiques (bouteille en verre, tubes en plastique, morceaux de tissu).

IV.Teneurs en espèces chimiques et élémentaires - Analyses *in situ*

Des mesures de paramètres physiques (pH, Eh, température air et sol) ont été réalisées. De plus, plusieurs dosages en éléments ont été menés sur le terrain selon deux méthodes : des mesures colorimétriques sur des liquides obtenus par lixiviations du sol brut (sans préparation, c'est-à dire humide et non remanié par broyage ou tamisage) et des mesures par fluorescence X portable (FP-XRF) directement sur le front de fosse. Les mesures colorimétriques permettront donc de déterminer les teneurs en éléments solubles au KCl tandis que les mesures en FP-XRF détermineront des teneurs pseudo-totales en éléments.

IV.1. Détermination des paramètres physiques

Les caractéristiques physico-chimiques (pH, température *in situ* et potentiel redox Eh) du sédiment sont données dans le Tableau 3; elles ont été effectuées lors de la campagne d'échantillonnage de février 2010.

La quantité d'eau présente dans le sédiment (Tableau 4) a été mesurée au laboratoire par différence de masse (Balance PJ Precisa 2000 C) avant et après séchage à l'étuve à 105 °C pendant 5 jours. A cette température, l'eau moléculaire de l'échantillon est éliminée. Cependant, l'eau structurale présente dans les argiles gonflantes par exemple n'est pas éliminée. Toutefois, le séchage à 105 °C est suffisant ici pour calculer une teneur en eau par perte de masse.

Tableau 3 - Caractéristiques physico-chimiques du sédiment mesurées *in situ*

Profondeur (cm)	Température du sédiment (°C)	pH	Eh (mV)
10	-	7,30	257
20	9,2	-	-
30	9,8	7,30	263
40	10,5	-	-
50	11,1	-	-
60	11,4	7,20	261
70	11,6	-	-
80	11,7	-	-
90	12,3	7,12	263
100	12,4	-	-
110	12,7	-	-
120	12,8	-	-
130	-	-	-
140	-	7,15	262

Tableau 4 - Teneur en eau (wt%) estimée par perte de masse au laboratoire

Profondeur (cm)	Humidité (% massique)
0-20	40,2
40-50	35,6
90-100	34,5
130-140	30,5

La température du sédiment augmente légèrement avec la profondeur et on peut estimer qu'elle se stabilise autour de 13 °C en fond de fosse. Le pH mesuré varie peu en fonction de la profondeur, il est proche de la neutralité. Le potentiel d'oxydoréduction Eh ne varie pas avec la profondeur. Dans les sols, les valeurs d'Eh sont généralement comprises entre 800 et -300 mV. Entre 450 et 0 mV, le milieu est considéré comme étant pauvre en oxygène (Gobat, Aragno and Matthey 2010) ce qui est le cas dans le système étudié ici (valeur moyenne ~260 mV). Les réactions d'oxydo-réduction mettront

alors probablement en jeu d'autres couples redox comme par exemple (dans l'ordre après O₂/H₂O) : NO₃/N₂, MnO₂/Mn²⁺, Fe³⁺/Fe²⁺,... Dans le cas de l'objet d'étude considéré, il faut rappeler que le sédiment de départ est anoxique (sédiment sous eau). Une fois qu'il est mis en dépôt, il va perdre de l'eau et sécher au cours du temps. Le redox du sédiment peut alors évoluer vers des conditions plus oxydantes avec augmentation du potentiel redox et du pH mais sans pour autant évoluer vers un système totalement oxygéné. Cependant, la présence de fentes de dessiccation suggère que, localement, des différences d'Eh et de pH pourraient être observées, modifiant ainsi la mobilité des espèces localisées à proximité de ces fentes. Par exemple, les composés ferriques et manganiques en conditions oxydantes seront peu solubles et pourront piéger des éléments traces, tandis qu'en conditions réductrices (donc dans des zones peu aérées, plutôt compactées par exemple) les oxydes de fer ou de manganèse seront réduits et solubilisés.

La teneur en eau décroît avec la profondeur, les échantillons de surface étant plus chargés en eau (~ +10 %) que ceux situés plus en profondeur. Le prélèvement sur lequel ont été réalisées les mesures d'humidité date du 03 février 2010, juste avant l'épisode neigeux de la 1^{ère} quinzaine du mois. D'une façon générale, ce mois a été marqué par des précipitations largement excédentaires dans le Nord-Pas De Calais (Météo France, 2010) qui peuvent expliquer la forte teneur en eau du sédiment mis en dépôt. De plus, d'autres facteurs – favorables dans ce cas d'étude – vont influer sur la teneur en eau des sols : la quantité de matière organique (augmente la teneur en eau), la granulométrie (plus les particules sont fines, plus la rétention d'eau sera importante) et la quantité d'argile (les argiles retiennent l'eau interstitielle du sol dans leurs feuillets).

IV.2. Détermination des éléments solubles au KCl

Des lixiviations ont été réalisées *in situ* au KCl. D'une part les teneurs ioniques en sulfates, sulfures, nitrates et fer soluble ont été mesurées par colorimétrie sur site. Les éléments ainsi dosés seront considérés comme les éléments facilement mobilisables.

Des dosages ioniques et en fer soluble (fer II) ont été réalisés sur des solutions obtenues après lixiviation d'échantillons solides bruts (c'est-à-dire humides et non broyés) au KCl (0,1 M). Les échantillons sont issus de différentes profondeurs (10, 30, 60, 90 et 140 cm) et de 3 profils (à chaque profondeur, 3 prélèvements espacés horizontalement de ~20 cm). Les anions SO₃²⁻, SO₄²⁻ et NO₃⁻ ont été dosés à chaque profondeur. Dans ces conditions analytiques, seuls les ions sulfates (SO₄²⁻) et le fer II sont détectés (Figure 3).

Les concentrations en fer(II) (Figure 3-a) et en sulfates (Figure 3-b) sont comprises entre 0,2 - 1,3 mg/kg et 20 – 11 000 mg/kg respectivement. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type entre trois réplicats analysés séparément (ce ne sont pas des échantillons composites). On remarque donc que les mesures sont relativement dispersées, à l'image des mesures en Fe²⁺ à 60 et 140 cm et en sulfates à 10 cm de profondeur. A l'échelle de la fosse, la répartition des éléments et des ions est donc très hétérogène.

D'après la Figure 3-a, la teneur en fer(II) semble augmenter avec la profondeur mais compte tenu des barres d'erreur et des teneurs qui sont faibles, on estime que la concentration en fer(II) varie peu avec la profondeur. Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer les faibles teneurs (< 2 mg/kg) en fer(II) : 1) il y a peu de fer sous forme de fer(II) initialement dans le système ou 2) le fer(II) s'est oxydé en fer(III). Toutefois, c'est le comportement du fer à l'échelle macroscopique (fosse

d'étude) qui a été étudié ici. Il faudra donc s'intéresser par la suite au comportement du fer à une échelle plus fine pour déterminer 1) sous quelles phases minéralogiques le fer est présent, 2) à l'échelle de ces phases, quelle est la spéciation du fer et 3) quels sont les paramètres qui peuvent influer sur la spéciation des phases contenant du fer sachant qu'elles sont connues pour être porteuses d'éléments traces. Ces questions seront traitées dans le Chapitre IV - .

A l'inverse, les teneurs en sulfates varient dans une gamme de valeurs assez large (on peut observer un enrichissement d'un facteur 1000 entre des points de mesures en surface et d'autres à 140 cm de profondeur). Cela indique que les sulfates sont des espèces solubles et facilement mobilisables. De plus, il semble que les ions sulfates soient moins concentrés dans l'intervalle 0 – 30 cm que dans le reste du profil (30 à 140 cm).

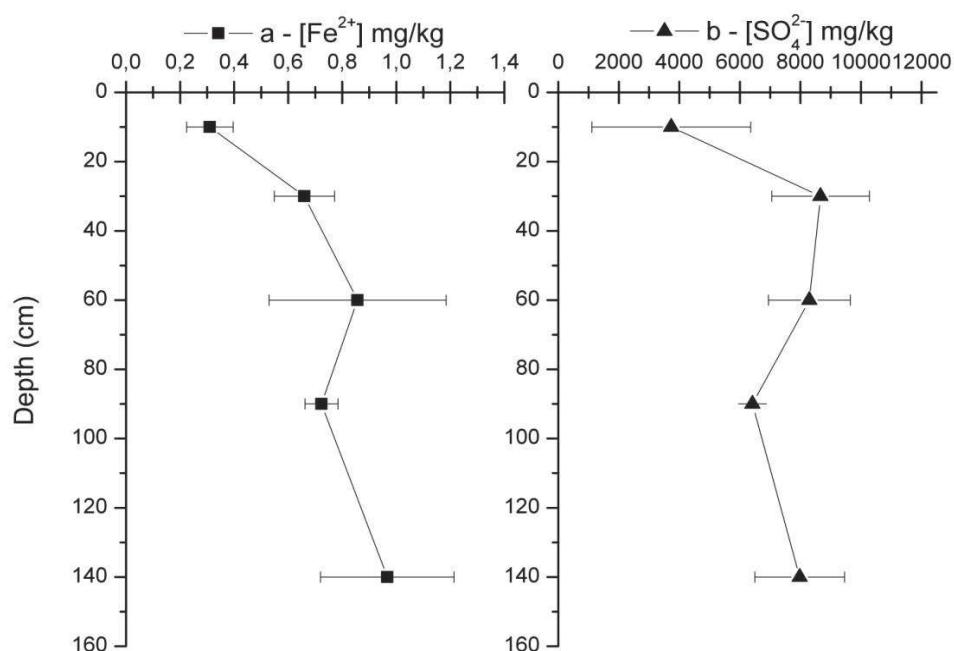


Figure 3 - Dosages par colorimétrie *in situ* des ions SO_4^{2-} et du fer II soluble (mg/kg de sol sec) \pm écart-type.

L'apport de SO_4^{2-} en profondeur peut s'expliquer soit 1) par une migration de ces ions (après dissolution de certains sulfates facilement mis en solution) de l'horizon 0-30 cm vers la profondeur 30-140 cm soit 2) par un processus d'oxydation des sulfures qui serait plus intense à partir de 30 cm de profondeur soit 3) par l'action conjointe de ces deux processus. La couche de sédiment observée (0-160 cm) résultant d'un dépôt unique et la surface (0-30 cm) étant *de facto* plus sujette aux échanges sol-atmosphère que la profondeur, l'hypothèse de l'oxydation des sulfures puis d'une migration des sulfates produits de la surface vers la profondeur est cohérente. On peut donc émettre l'hypothèse que l'origine des ces sulfates est dans une moindre mesure détritique (venant de sels tels que le gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou des sulfates de magnésium MgSO_4 et de sodium NaSO_4) et en majorité due à l'oxydation des sulfures hérités du sédiment de dragage anoxique. Ainsi, des composés réduits de type pyrite (FeS_2), galène (PbS), sphalérite (ZnS) soumis à des conditions oxydantes de surface vont produire des ions sulfates ainsi que des ions métalliques.

IV.3. Teneurs totales mesurées par FP-XRF

Les résultats présentés ici sont les teneurs élémentaires mesurées par fluorescence X portable à différentes profondeurs. Des espacements de 5 et 10 cm (verticalement) entre chaque point de mesure ont été pris respectivement pour les séries 1 et 2. Les éléments suivants ont été dosés : Pb, Zn, Fe, Sr, Rb (LD ~20 mg/kg), As, Cu, Cd (LD ~50 mg/kg). Parmi ceux-ci, Cd et As étaient sous le seuil de détection, ainsi que Sb, Sn, Ag, U, Th, Se et Hg.

D'après ces mesures, la répartition de Pb (Figure 4-a) en fonction de la profondeur (*i.e.* le profil vertical) ne semble pas varier significativement. Pour Zn (Figure 4-b), il semblerait qu'il soit plus concentré en surface. Plus précisément, les teneurs en Zn sont comprises entre 820 et 1 160 mg/kg entre les profondeurs 0 et 60 cm et décroissent linéairement à partir de 60 cm pour atteindre ~750 mg/kg à 140 cm. Enfin, concernant Fe (Figure 4-c), le profil semble constant avec la profondeur à l'exception de quelques points de mesure : en surface (points de 0 à 20 cm inclus), à 60 cm, à 85 cm et à 135 cm. Les concentrations en fer varient donc du simple au double et sont comprises entre 8 000 et 16 000 mg/kg.

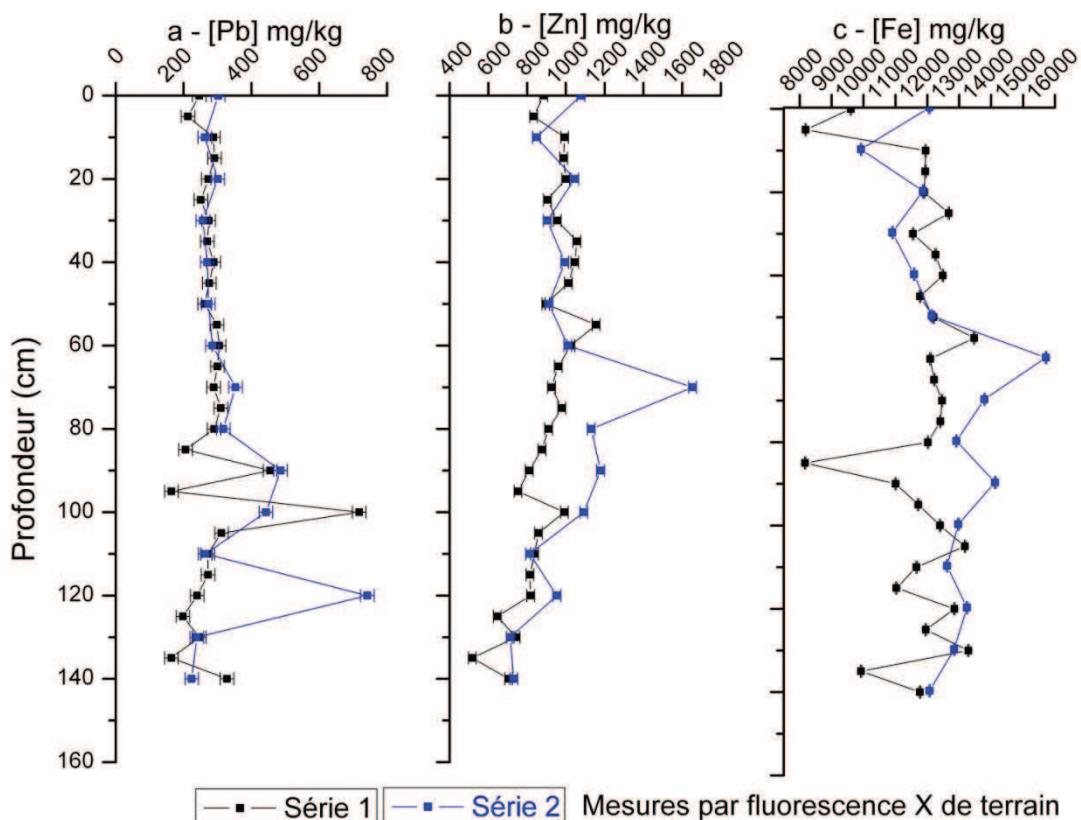


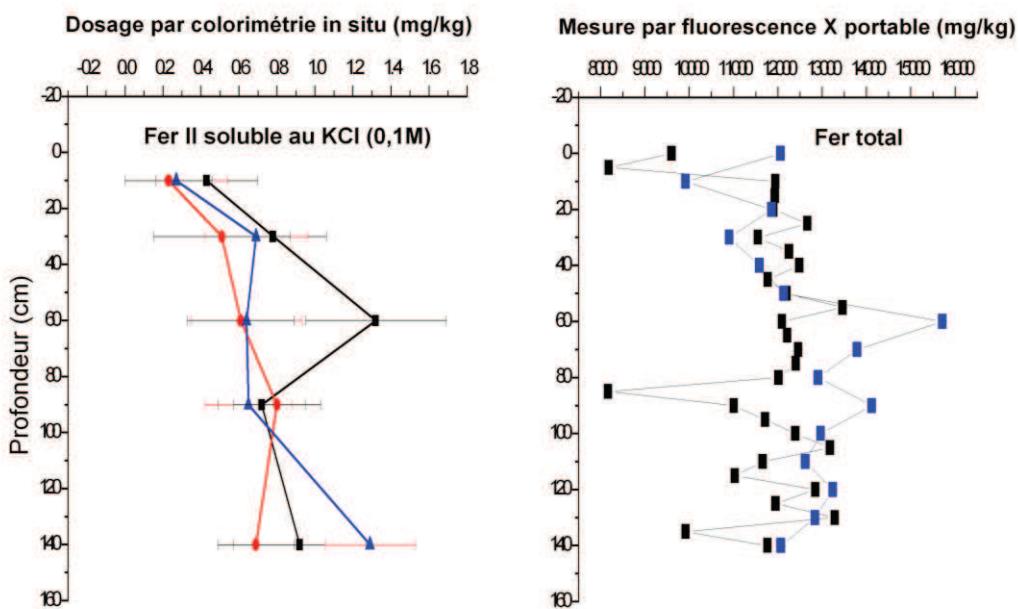
Figure 4 - Teneurs en Pb (a), Zn (b) et Fe (c) (mg/kg) le long du profil obtenues par fluorescence X portable.

Néanmoins, on observe une hétérogénéité horizontale des concentrations en fer, plomb et zinc. En effet, les concentrations prises à une même profondeur varient. C'est très visible pour le plomb à partir de 80 cm, pour le zinc entre 55 et 105 cm et le long du profil entier pour le fer. Le site de dépôt est donc composé d'un matériau très hétérogène en terme de concentrations en éléments traces

(Fe, Zn et Pb). Les variations importantes de teneurs – en fer notamment – sont cohérentes avec les observations macroscopiques ([Figure 2](#)) qui mettaient en évidence la présence de taches roussâtres – entre autres – observées particulièrement entre 10 et 110 cm. D'autres types de nodules ou de concrétions ont été observés macroscopiquement. Il faudra donc analyser chimiquement le sédiment mis en dépôt et particulièrement mesurer les teneurs en éléments majeurs (Ca, Mg, Si, Al, Na, K) qui ne sont pas dosés par la méthode de la FP-XRF.

IV.4. Étude de la spéciation du fer

Les mesures par colorimétrie ont permis de quantifier le fer II mis en solution par le KCl. Les mesures par fluorescence X portable ont permis de déterminer la quantité de fer total sur solide à l'échelle de la fosse. La Figure 5 reprend ces résultats. Deux remarques peuvent être faites : 1) il y a peu de fer II mobilisable par rapport au fer total et 2) il semble qu'il y ait oxydation du fer II en fer III en surface.



[Figure 5 - Comparaison des concentrations \(mg/kg\) en fer soluble \(\$\text{Fe}^{2+}\$ \) et en fer total mesurées respectivement par colorimétrie et par Fluorescence X portable \(FP-XRF\) en fonction de la profondeur.](#)

V. Conclusion

Les différentes techniques de mesures appliquées sur le terrain permettent d'avoir une bonne estimation sur les gammes de teneurs en éléments traces (FP-XRF) et ainsi d'évaluer le taux de contamination du sédiment mis en dépôt. La colorimétrie après lixiviation *in situ* renseigne plus particulièrement sur les teneurs ioniques de façon semi-quantitative, car les limites de détection restent élevées. Pour déterminer quel degré de précision à accorder à ces mesures de teneurs (FP-XRF et colorimétrie), il faudra les comparer avec les teneurs obtenues par des techniques de routine donnant accès aux teneurs totales en éléments, comme les mesures par ICP-AES. Néanmoins, les mesures et les observations de terrain se révèlent indispensables par le fait qu'elles permettent d'orienter les modes de prélèvements et les endroits de la fosse où il sera le plus intéressant d'échantillonner.

En combinant les observations aux mesures de teneurs, les remarques suivantes peuvent être effectuées :

- Les observations pédologiques de la fosse informent sur l'existence de plusieurs objets différents par leur forme et leur couleur distribués le long du profil ([Figure 1](#),[Figure 2](#)). On distingue des nodules noirs, des tâches couleur rouille, des objets blanchâtres de l'ordre de quelques centimètres,... Le matériau semble ainsi qualitativement très hétérogène à l'échelle de la fosse (des concrétions de natures chimiques et minéralogiques différentes).
- Cette hétérogénéité qualitative se retrouve dans les mesures quantitatives en éléments : les concentrations peuvent être ponctuellement très variables (du simple au double pour la teneur en fer à 90 cm de profondeur par exemple, Figure 4-c)
- Toutefois, dans ces conditions analytiques, on n'observe pas de tendance nette sur la répartition des éléments en fonction de la profondeur pour Pb et Fe. La répartition verticale du zinc semble cependant aller dans le sens d'un appauvrissement des teneurs avec la profondeur d'après les mesures réalisées par FP-XRF.
- Le fer II semble peu mobilisable et dans des quantités constantes avec la profondeur (30 à 140 cm). En surface, le fer II semble moins concentré. On peut attribuer cela à une oxydation de surface.

Chapitre III - Caractérisation globale du sédiment mis en dépôt

La première approche pour l'étude de ce sédiment a été de déterminer des paramètres physiques *in situ* (pH, température, potentiel redox,...) et de mesurer en première approximation des teneurs en espèces ioniques (par colorimétrie) et en éléments (par fluorescence X portable). La suite de la démarche consiste à affiner la connaissance du sédiment total (ou bulk). Pour cela, des méthodes classiques de caractérisation globale ont été appliquées afin de :

- Affiner quantitativement les teneurs élémentaires préalablement mesurées sur le terrain en utilisant la **fluorescence X au laboratoire**,
- Mesurer les teneurs en **carbonates** et la **capacité d'échange cationique**,
- Caractériser les phases cristallisées du sédiment détectables en **diffraction des rayons X**.

On disposera donc de la teneur totale en éléments traces, plomb et zinc notamment, et des phases majeures en présence. Dans le chapitre précédent, il n'a pas été montré de variations dans la distribution des éléments avec la profondeur, sauf pour le zinc (dans le sens d'un appauvrissement des teneurs avec la profondeur). Afin d'alléger le nombre d'échantillons et pour être en mesure de voir des différences « nettes » de distribution – si elles existent - on s'attachera désormais à étudier deux échantillons : la surface et la profondeur.

I.Méthodes

I.1. Dosage des éléments majeurs par fluorescence X et éléments traces par ICP-AES et ICP-MS

Les analyses quantitatives ont été effectuées par fluorescence X et par ICP-AES et ICP-MS. Dans les deux cas, les échantillons ont été séchés (37 °C, 20 jours) puis broyés à < 80 µm.

Les teneurs en éléments majeurs, exprimées en pourcentages d'oxydes, ont été établies par spectrométrie de **fluorescence X**. Les mesures ont été réalisées sur un appareil PANalytical PW2400. Les poudres sont préalablement chauffées à 1 000 °C pendant 2 h afin de mesurer la perte au feu (PF, Tableau 11) puis sont mélangées à du bromure de lithium (LiBr) et du tetraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) et fondues pour former des pastilles de verre offrant une surface suffisante (quelques cm) à la source de rayons X primaires. Les analyses ont été effectuées avec une tension d'accélération de 3 kV. L'étalonnage de l'appareil est effectué à l'aide d'étalons naturels ou synthétisés au BRGM. Les limites de détection sont dépendantes du numéro atomique de l'élément et de la matrice de l'échantillon. Dans cette étude elles sont comprises entre 0,02 % (oxyde de manganèse MnO) et 0,2 % (silice SiO_2 et alumine Al_2O_3) (Annexe 1).

Les teneurs élémentaires en majeurs et en traces ont été mesurées par **ICP** après mise en solution par attaque chimique. L'appareil utilisé est un JOBIN YVON HORIBA / Ultima 2. Les analyses portent sur des échantillons prélevés à différentes profondeurs (0-20 cm, 30-40 cm, 80-90 cm, 130-140 cm) ou sur l'échantillon de surface uniquement (0-20 cm). Deux protocoles d'attaque chimique ont été appliqués :

- Une attaque à l'eau régale $\text{HCl} (\frac{1}{3}) + \text{HNO}_3 (\frac{1}{3})$ adapté de la norme NF ISO 11466.

- Ou une attaque par fusion alcaline dans du peroxyde de sodium (Na_2O_2) avec reprise avec de l'acide chlorhydrique (HCl). Le protocole est détaillé dans la norme NF ISO 14869-2. Son avantage est qu'il permet d'attaquer les phases silicatées.

I.2. Teneurs en carbone, soufre et carbonates

Les teneurs en **Carbone Total (CT)**, **Carbone Organique Total (COT)**, **Soufre Total (ST)** et **Soufre Organique Total (SOT)** ont été mesurées sur un analyseur de combustion soufre/carbone HORIBA / EMIA 820 V selon la norme NF ISO 10694. Deux échantillons ont été analysés : un échantillon de surface (prélevé à 0-20 cm) et un autre de profondeur (130-140 cm). Ils ont été séchés à 40 °C pendant 72 h et broyés à < 80 µm. Une prise initiale de 100-120 mg a été requise pour les mesures CT et ST et 250 mg pour les mesures COT et SOT. Les échantillons sont portés à 700 °C dans un four en présence de tungstène et de fer. Les dégagements de CO_2 ou SO_2 sont mesurés par infrarouge. Pour les mesures en COT et SOT, une préparation des échantillons est nécessaire. Elle consiste à détruire le Carbone Inorganique (CI), le Soufre Inorganique (SI) et l'eau. Pour cela, l'échantillon sec subit une attaque chimique avec un mélange HCl (20 mL) et eau milliQ (100 mL), est porté à ébullition pendant 15 min, puis est chauffé au four à 900 °C. Une gamme a été établie à partir de plusieurs références du NIST (National Institut of Standards and Technology). Les résultats sont exprimés en %, la limite de détection est estimée à 0,01 %.

La quantification des carbonates de calcium (calcite CaCO_3) et de magnésium (dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) a été réalisée par calcimétrie de Bernard selon la norme NF X 31-105. Elle permet une estimation du **Carbone Inorganique (CI)**. Elle consiste à estimer la teneur en carbonates par mesure d'un dégagement de CO_2 (Figure 6). La mesure a été effectuée sur les échantillons (surface et profondeur) secs et broyés (granulométrie < 80 µm). La prise initiale était d'1 gramme. Le principe repose sur la réaction qui a lieu entre la calcite (et la dolomite) présente(s) dans l'échantillon et le chlorure d'hydrogène en excès qui provoque la formation de CO_2 gazeux selon l'équation : $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Le dégagement de CO_2 dans ce système clos provoque le déplacement d'un fluide (ici un mélange de sulfate de cuivre, glycérine, chlorure de sodium et H_2O) dans la burette graduée. La hauteur de fluide déplacé est rapportée à un volume de CO_2 dégagé puis à la masse de CaCO_3 présente initialement (généralement exprimée en %). L'étalonnage se fait par la mesure de CO_2 dégagé par 250 mg de calcite pure (100 % CaCO_3). La distinction entre calcite et dolomite se fait par la hauteur de fluide qui est déplacée au bout de 30 secondes : après ce temps, on estime que c'est la dolomite qui est détruite. L'incertitude sur la valeur finale de calcite et de dolomite sera discutée ci-dessous.

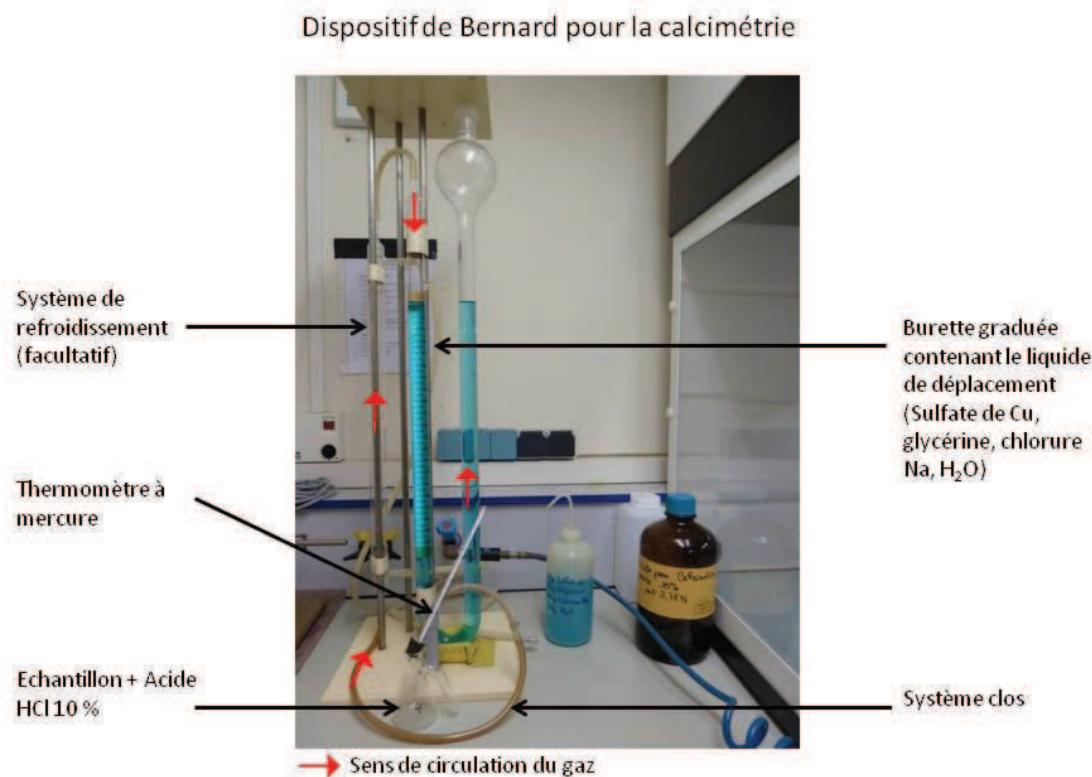


Figure 6 - Photographie du dispositif de mesure des carbonates (= calcimétrie de Bernard).

I.3. Capacité d'Echange Cationique CEC

La **Capacité d'Echange Cationique (CEC)** exprime la capacité d'un sol à retenir les cations échangeables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^{2+} , H^+ , Al^{3+} par exemple). Elle s'exprime généralement en milliéquivalent pour 100 g de sol (mEq/100 g) ou en centimole de charges positives par kilogramme de sol (cmole/kg), sachant que $1 \text{ mEq}/100 \text{ g} = 1 \text{ cmole}/\text{kg}$. Des paramètres comme le pH, le taux de matière organique, les particules d'argiles ou les colloïdes vont influencer les valeurs de CEC. En effet, La matière organique peut adsorber des cations à sa surface et dans le cas des argiles, des cations interfoliaires peuvent s'échanger avec les cations de la solution du sol. L'intérêt ici de connaître la valeur de CEC du sédiment est qu'elle nous informe indirectement sur le cortège minéralogique du sédiment et la capacité de ce dernier à relâcher des cations en fonction de paramètres multiples (variations saisonnières de la pluviométrie par exemple). En effet la CEC varie en fonction de la nature des argiles présentes : la kaolinite a une CEC faible ($< 20 \text{ mEq}/100 \text{ g}$) comparativement aux smectites dont la CEC peut être qualifiée de modérée ($80-120 \text{ mEq}/100 \text{ g}$) et aux vermiculites dont la CEC est élevée ($100-150 \text{ mEq}/100 \text{ g}$). Toutefois, la CEC des argiles n'est pas dépendante du pH comparée à la CEC de la matière organique. Ceci s'explique par le fait que les mécanismes d'échange de cations entrant en jeu sont différents dans le cas des argiles et des matières organiques.

La détermination de la CEC a été réalisée par saturation à la cobaltihexammine selon la norme NF X 31-130. Cette méthode repose sur le fait que lors du contact avec une solution de 50 ml de chlorure de cobaltihexammine ($Co(NH_3)_6Cl_3$), le sédiment ou le sol va échanger ses cations avec l'ion

cobaltihexammine ($\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$). Le dosage des cations échangeables a ensuite été réalisé par spectrophotométrie. La prise d'essai est de 2,5 g de sédiment séché et broyé ($< 80 \mu\text{m}$). La mesure a été réalisée sur un échantillon de surface et la valeur obtenue est $13,1 \pm 0,1 \text{ mEq}/100 \text{ g}$. On considère cette valeur comme une CEC modérée selon la classification de Nolin et Lamontagne (1990) (Tableau 5).

Tableau 5 - Classification des valeurs de Capacité d'Echange Cationique (mEq/100 g), d'après Nolin et Lamontagne (1990).

CEC en mEq/100 g	
< 6,0	Très faible
6,0 – 12,0	Faible
12,0 – 25,0	Modérée
25,0 – 40,0	Elevée
$\geq 40,0$	Très élevée

I.4. Caractérisation de phases du sédiment par Diffraction des Rayons X

L'**état de cristallinité** des échantillons est déterminé par diffractométrie des rayons X (DRX) à partir de son diagramme de poudre. Les fractions cristallisées et amorphes sont mises en évidence et la nature des phases cristallisées sont identifiées en fonction de la limite de détection de la méthode. Cette technique est qualitative et semi-quantitative. Le seuil de détection est de l'ordre de 5 %, mais peut largement varier en fonction de la nature des différentes phases. Deux appareils ont été utilisés. Un diffractomètre SIEMENS D5000 et un BRUCKER D8 Advance. Les conditions expérimentales de chaque appareil sont rapportées dans le Tableau 6. La préparation des échantillons est identique quelque que soit l'appareil de mesure utilisé. Ainsi, les échantillons sont séchés, broyés et tamisés à un diamètre $< 80 \mu\text{m}$.

Plus particulièrement, la détermination des phases majeures cristallisées (hors phases argileuses) se fait à partir de pastilles de poudre tamisée de 2 cm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. Elles sont déposées sur une plaque de verre et déposées dans l'échantillonateur automatisé. La détermination de la fraction phylliteuse (= argileuse) est réalisée à partir de lames orientées de la fraction $< 2 \mu\text{m}$ de l'échantillon. Cette fraction $< 2 \mu\text{m}$ est préalablement décarbonatée et séparée par sédimentation des particules dans l'eau. Puis quelques gouttes sont déposées sur une lame mince de verre et le tout est mis à sécher à l'air ambiant (ce qui conduit les argiles à se déposer selon une orientation préférentielle sur la lame). Certaines des lames ainsi obtenues subissent un traitement particulier et les analyses se font alors sur 3 types de lames :

- sans traitement (N),
- glycolées pendant 12 h en tension de vapeur d'éthylène glycol (G)
- chauffées à 490°C pendant 4 h (C).

L'intérêt du traitement (G) est que la saturation à l'éthylène glycol permet de mettre en évidence les minéraux argileux gonflants. En particulier, la comparaison des diagrammes de diffraction avant (N) et après (G) traitement pourra mettre en évidence l'apparition de pics permettant de conclure à la présence de minéraux comme les montmorillonites, les smectites, les bentonites, les illites... Le traitement par chauffage peut provoquer une déshydratation, des modifications de structures voire une amorphisation de certaines phases argileuses conduisant à des modifications de position de pics

de diffraction (voire une disparition de pics) caractéristiques des espèces, permettant ainsi l'identification des phases, particulièrement pour les interstratifiées. Les proportions de phases argileuses sont alors estimées à partir de l'aire des pics via le logiciel DIFFRACplus.

Tableau 6 - Conditions expérimentales appliquées pour les analyses par Diffraction de Rayons X.

	SIEMENS D5000	BRUCKER D8 Advance
Gamme de Balayage	4 à 84 °2θ pour les poudres ; 2 à 36 °2θ pour les lames orientées	
Vitesse de balayage	0,02 °2θ/s	0,01 °2θ/s
Temps de comptage	1 ou 10 s/pas	1 s/pas
Porte échantillon	Tournant pour les poudres ; fixe pour les argiles	
Echantillon	Pastille de poudre et lame orientée	Pastille de poudre
Source des rayons X		Tube au Cobalt ($\lambda_{K\alpha 1} \approx 1,789 \text{ \AA}$)

II.Résultats

II.1. Teneurs totales en éléments majeurs (fluorescence X, ICP) et en traces (ICP)

Deux types de mesure ont été employés pour déterminer les teneurs en éléments majeurs et en éléments traces. La fluorescence X donne des pourcentages d'éléments exprimés en oxydes (Tableau 7) et l'ICP-AES donne des concentrations élémentaires en mg/kg (Tableau 8). La limite de quantification de l'ICP est plus basse que la fluorescence X, ce qui en fait la technique de choix pour la détermination des quantités d'ETM. Toutefois, les incertitudes sur les mesures ICP sont plus importantes que celles sur la fluorescence X (annexe 2).

Les teneurs en éléments majeurs (Si, Ca, Al, K, Mg, P, Na) et en Mn et Ti sont obtenues par fluorescence X. Les résultats en pourcentage d'oxydes pour deux échantillons, la surface et la profondeur, sont donnés en Tableau 7. Il s'agit ici 1) d'effectuer une caractérisation globale du sédiment et 2) de tester l'hypothèse d'une différence de teneur entre la surface et la profondeur.

Tableau 7- Caractérisation minéralogique globale du sédiment, quantification des teneurs en pourcentages d'oxydes par fluorescence X. PF représente la Perte au Feu après chauffage à 1 000 °C. LQ est la Limite de Quantification.

Phase (% d'oxyde)	Ech. Surface (0-20 cm)	Ech. Profondeur (130-140 cm)	LQ (%)
SiO ₂	37,7	39,3	0,2
CaO	13,2	13,7	0,1
Al ₂ O ₃	10,9	9,2	0,2
Fe ₂ O ₃	3,84	3,15	0,05
K ₂ O	1,86	1,73	0,05
MgO	1	1	0,2
P ₂ O ₅	0,87	0,49	0,05
TiO ₂	0,53	0,45	0,05
Na ₂ O	0,5	0,4	0,2
MnO	0,05	0,04	0,02
PF (1 000 °C)	26,7	26,2	0,1

Le sédiment est composé en majorité ($\approx 40 \%$) par des phases alumino-silicatées. La teneur relativement élevée en Ca conforte dans l'idée que le sédiment est riche en carbonates de calcium (CaCO₃). De même, la teneur en fer total, exprimée dans le Tableau 7 sous forme de Fe₂O₃ ($\approx 4 \%$),

implique l'existence de minéraux ferrifères sous forme d'oxyhydroxydes de fer, de sulfures de fer, de fer sous forme métallique. De plus, par son caractère ubiquiste, le fer peut entrer dans la structure de nombreuses autres phases, silicatées et phosphatées par exemple, mais aussi amorphes (matière organiques) ou mal cristallisées.

Afin de comparer facilement les compositions en surface et en profondeur, nous avons tracé sur la Figure 7, les teneurs obtenues à 0-20 cm en fonction de celles obtenues à 130-140 cm. L'évolution linéaire avec une pente proche de 1 (1.028) et un coefficient de régression $R = 0,998$ montre qu'il n'y a pas de différence entre les teneurs en surface (0-20 cm) et en profondeur (130-140 cm). La somme des teneurs mesurées par fluorescence et de la perte au feu (PF) atteint 97 et 96 % pour la surface et la profondeur respectivement. Ceci montre que les compositions détaillées dans le Tableau 7 représentent la quasi-totalité de l'échantillon. L'erreur est comprise dans l'incertitude de la méthode qui varie de 1 à 5 % pour les éléments et qui est de 10 % pour P_2O_5 (annexe 2). Les quelques pourcents manquant (3 et 4 %) doivent correspondre aux proportions d'ETM qui ne sont pas déterminées par fluorescence X.

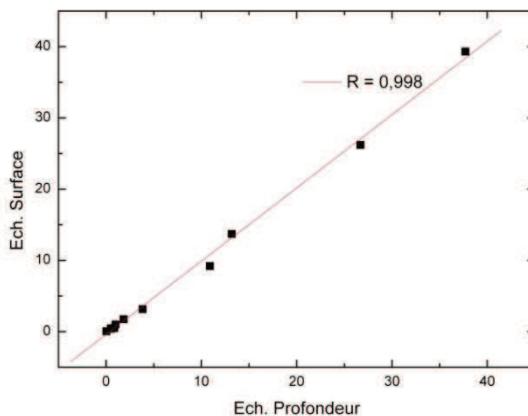


Figure 7 - Corrélation entre les teneurs élémentaires de surface et de profondeur mesurées par fluorescence. La droite de régression linéaire est représentée en rouge ($R = 0,998$).

L'autre méthode classique appliquée pour déterminer des teneurs en éléments est l'ICP-AES. Les avantages résident dans le fait que les limites de détection sont basses, les analyses sont multi-élémentaires et les ETM peuvent être quantifiés. Le Tableau 8 présente donc les résultats pour deux échantillons de surface et de profondeur. L'écart type est calculé à partir de mesures en trois réplicats. On remarque que la teneur en silice mesurée par ICP est inférieure à celle mesurée par fluorescence X. Ceci est dû au fait que les réseaux silicatés ne sont pas ouverts lors de l'attaque à l'eau régale (précédant l'analyse ICP).

De la même façon que ci-dessus, la Figure 8 compare les teneurs mesurées par ICP pour la surface et la profondeur. L'évolution est quasiment linéaire (pente = 0,935 et $R = 0,999$) et confirme par conséquent qu'il n'y a globalement pas de différence entre les teneurs en surface et en profondeur. Ainsi, les teneurs en éléments majeurs comme le calcium, le fer, l'aluminium, le magnésium et le potassium sont équivalentes en surface et en profondeur. La teneur en SiO_2 mesurée par ICP est sous estimée car l'attaque à l'eau régale ne permet pas de solubiliser les phases silicatées.

S'il devait y avoir une tendance compte tenu du fait que la pente de la droite de corrélation est légèrement inférieure à 1, cette tendance irait dans le sens d'un léger enrichissement des teneurs de surface par rapport à celle de la profondeur. C'est ce qu'on peut observer des concentrations en ETM qui sont pour certaines plus importantes en surface (sauf pour As) (Figure 8) et de la concentration en soufre total. Ainsi, la teneur en Zn en surface est 1,8 fois plus grande que celle en profondeur (1685 ± 14 mg/kg en surface contre 956 ± 21 mg/kg en profondeur), celle en Pb 1,6 fois plus grande (446 ± 1 mg/kg en surface contre 282 ± 11 mg/kg en profondeur), celle en Co 1,8 fois plus grande (508 ± 6 mg/kg en surface contre 275 ± 15 mg/kg en profondeur) et celle en Cr varie du double entre la surface et la profondeur (125 ± 1 mg/kg et 56 ± 2 mg/kg respectivement). Toutefois, la tendance s'inverse pour la concentration en As qui est 1,5 fois plus concentrée en profondeur qu'en surface (51 ± 2 mg/kg en profondeur et 34 ± 2 mg/kg en surface). La concentration en soufre total mesurée en surface ($0,4 \pm 0,02$ mg/kg) est 3 fois moins importante que celle mesurée en profondeur ($1,2 \pm 0,1$ mg/kg).

Tableau 8 - Concentrations en éléments majeurs et en traces (mg/kg) pour deux échantillons mesurées par ICP-AES. LQ représente la limite de quantification exprimée en mg/kg.

	Concentrations élémentaires mesurées par ICP-AES (mg/kg)						
	Échantillon de surface (0-20cm)		Échantillon de profondeur (130-140 cm)		LQ (mg/kg)		
Ca (Calcium)	88806.0	±	1040.0	95007.7	±	2080.8	0.02
Fe (Fer)	17112.7	±	194.7	15235.7	±	261.8	0.02
Al (Aluminium)	7799.3	±	257.1	6450.3	±	233.9	0.02
P (Phosphore)	4255.7	±	71.5	2195.0	±	138.5	50
Mg (Magnésium)	2788.0	±	29.1	3501.0	±	142.4	0.02
Si (Silicium)	1190.1	±	36.3	1326.2	±	61.6	0.5
Zn (Zinc)	1684.7	±	13.9	956.0	±	20.6	5
K (Potassium)	1126.7	±	4.5	895.0	±	31.6	0.02
Co (Cobalt)	508.0	±	6.5	274.7	±	15.3	5
Pb (Plomb)	446.0	±	0.8	282.0	±	11.0	10
Ba (Baryum)	314.0	±	5.4	199.7	±	3.8	10
Cu (Cuivre)	310.7	±	4.5	208.0	±	6.7	5
Mn (Manganèse)	234.3	±	5.4	267.0	±	24.5	0.01
Sr (Strontium)	209.0	±	2.9	217.3	±	4.0	5
Cr (Chrome)	125.3	±	0.9	59.7	±	2.5	10
Ni (Nickel)	48.7	±	0.9	36.0	±	2.9	10
As (Arsenic)	34.3	±	2.1	51.3	±	1.9	20
Cd (Cadmium)	32.0	±	0.8	21.3	±	0.5	2
St (Soufre total)	0.4	±	0.02	1.2	±	0.1	0.01
Na (Sodium)	<LQ			<LQ			125
Li (Lithium)	<LQ			<LQ			25

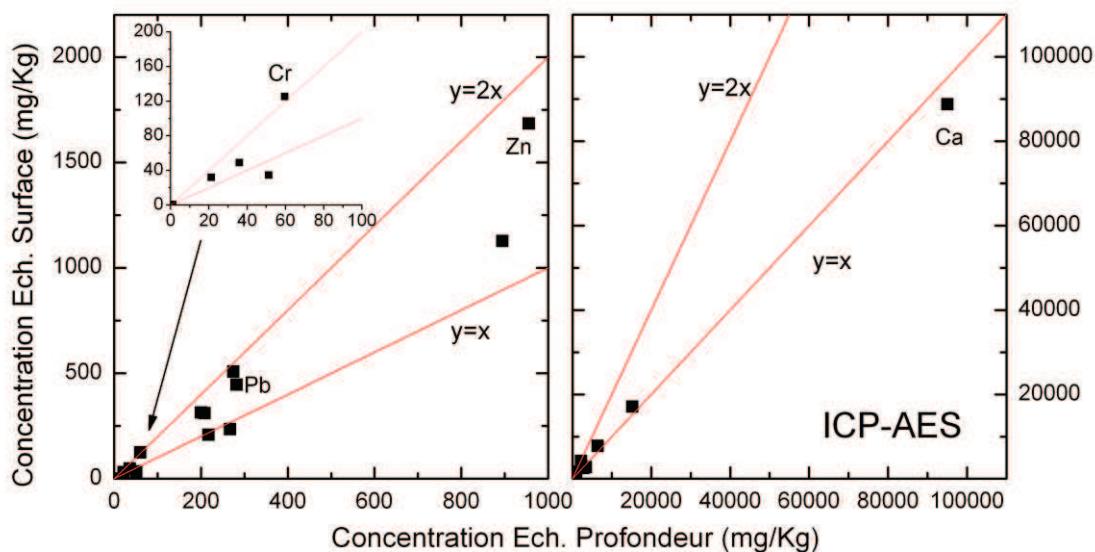


Figure 8 - Corrélation entre les teneurs élémentaires de surface et de profondeur mesurées par ICP-AES. Les droites en rouge correspondent à $y=x$ et $y=2x$.

II.2. Teneurs totales en carbone et en soufre

Dans cette partie, il s'agit de comparer les teneurs en carbone inorganique (CI) et organique (COT) et en soufre inorganique (SI) et organique (SOT) selon la profondeur d'échantillonnage. Dans le Tableau 9, nous avons reporté les valeurs déterminées avec l'analyseur de combustion.

Tableau 9 - Teneurs (%) en carbone total (CT), organique (COT) et inorganique (CI) et teneurs en soufre total (ST) et organique (SOT) mesure à l'aide de l'analyseur de combustion.

	Carbone			Soufre		
	CT (%)	COT (%)	CI (%)	ST (%)	SOT (%)	SI (%)
	(CT-COT)			(ST - SOT)		
Echantillon 1 (surface)	13.49 ± 0.34*	9.76***	3.74	0.38 ± 0.01*	0.28***	0.10
Echantillon 2 (profondeur)	13.61 ± 0.25**	10.62***	3.00	1.24 ± 0.05**	0.25***	0.99

Nombre de points de mesure : * 5, ** 3, *** 1

La teneur en carbone total (CT) ne semble pas varier entre la surface (0-20 cm) du site de prélèvement et la profondeur (130-140 cm) et est égale à ~ 14 %. La teneur en soufre total (ST) mesurée est trois fois plus importante en profondeur qu'en surface (~1,3 % vs 0,4 %) tandis que la teneur en soufre organique total (SOT) est constante quel que soit la profondeur (entre 0,25 et 0,3 %). On observe un enrichissement d'un facteur 10 en soufre inorganique entre la profondeur et la surface : phases minérales de type sulfures, sulfates ; espèces ioniques (sulfates, sulfites). Cela est cohérent avec 1) le comportement des ions sulfates SO_4^{2-} observé au chapitre II (Figure 3) qui augmentent avec la profondeur et 2) les mesures de soufre total réalisée par ICP-AES (Tableau 8) qui montrent une concentration en profondeur 3 fois plus importante que celle en surface.

Tableau 10 – Teneurs (%) en calcite et en dolomite mesurée par calcimétrie de Bernard. La teneur en C minéral est calculée en considérant qu'il y a respectivement 12 et 4 % de C dans la calcite et la dolomite.

	Calcite (%)	Dolomite (%)	C minéral (%)
	CaCO_3	$\text{Ca}_{0,5} \text{Mg}_{0,5}(\text{CO}_3)_2$	calculé
Echantillon 1 (surface)	17.2	6.2	2.3
Echantillon 2 (profondeur)	17.0	4.5	2.2

Si on considère que le carbone inorganique CI est constitué en majorité par le carbone minéral (Cm), on peut calculer CI à partir des teneurs en calcite et en dolomite dans lesquelles il y a respectivement 12 et 4 % de carbone. Les résultats sont présentés dans le Tableau 10. Le CI ne semble pas varier (~ 2 %) en fonction de la profondeur d'échantillonnage de même que les taux de calcite (17 %) et de dolomite (autour de 5-6 %). Dans la littérature, le taux de carbonates s'exprime couramment en pourcentage de calcite (% CaCO_3). La valeur mesurée ici est cohérente avec celles données par différents auteurs ayant travaillé sur des sédiments frais ou mis en dépôt dans la région Nord Pas de Calais et en Belgique. Ainsi, (Caille et al. 2003) annoncent 17 % (CaCO_3) de carbonates sur du sédiment frais prélevé dans le canal de la Scarpe. (Tack et al. 1996) donnent un taux de 15,2 % pour un sédiment prélevé et déposé sur un site Belge. (Capilla et al. 2006) ont analysé pas moins de 10 sites de dépôt dont 4 situés dans la région Nord-Pas de Calais. Les mesures en carbonates semblent établies à partir des mesures en CI, elles sont donc peut être en légère surestimation par rapport aux valeurs exprimées en % CaCO_3 . Toutefois, elles varient entre 9,7 et 19,9 %.

De plus, deux mesures de perte au feu (PF) ont été réalisées pour ces deux profondeurs, l'une à 450 °C et l'autre à 1 000 °C (Tableau 11). Lors de la calcination de l'échantillon à 450 °C, la matière organique est minéralisée et l'eau moléculaire évaporée. À 1 000 °C, l'eau de constitution (des argiles par exemple) est complètement évaporée et certaines phases minérales peuvent également être minéralisées (les carbonates, les sulfures acides volatils ou AVS). La mesure de la perte au feu rend à la fois compte du taux de matière organique, de la teneur en eau et en fonction de la température de la minéralisation de certaines phases minérales.

Tableau 11 - Mesures de la Perte au Feu (PF) à 450 et 1 000 °C.

	PF (%)			
	450°C	LQ	1000°C	LQ
Echantillon 1 (surface)	16.43	0.05	26.7	0.1
Echantillon 2 (profondeur)	nm		26.2	0.1

nm : non mesuré.

II.3. Résultats des analyses par diffraction des rayons X sur échantillons totaux

II.3.a. Diffractogrammes de Rayons X

Des mesures par diffraction des rayons X ont été réalisées sur des échantillons provenant des deux profondeurs étudiées précédemment (0-20 cm et 130-140 cm). Elles ont été choisis afin d'étudier l'hypothèse d'une différence de composition minéralogique entre un échantillon de surface et un échantillon pris en profondeur.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 9. Les phases majoritaires détectées sont le quartz (SiO_2), la calcite (CaCO_3), la dolomite ($\text{Ca, Mg}(\text{CO}_3)_2$) puis deux espèces silicatées : un feldspath sodique (albite) et un feldspath potassique (microcline). De la pyrite en trace est également détectée. La forme des diagrammes (bombée entre 20 et 40 $^{\circ}2\theta$) indique l'existence de phases amorphes non caractérisées en DRX. Le diffractogramme en noir correspond à l'échantillon de surface et le rouge à l'échantillon de profondeur. Seules les phases qui ont été observées sont reportées. Aucune différence dans la nature des phases en fonction de la profondeur d'échantillonnage n'est observée. Seule l'intensité des pics varie d'un échantillon à l'autre. En particulier, le pic à 34,3 $^{\circ}2\theta$ attribué à la calcite est plus intense dans l'échantillon de profondeur. Toutefois, comme la teneur en carbonates mesurée sur du bulk (Tableau 10) ne montre pas de différences significatives entre les deux profondeurs, cette teneur plus élevée en calcite est attribuée à l'hétérogénéité des échantillons (effet pépite par exemple).

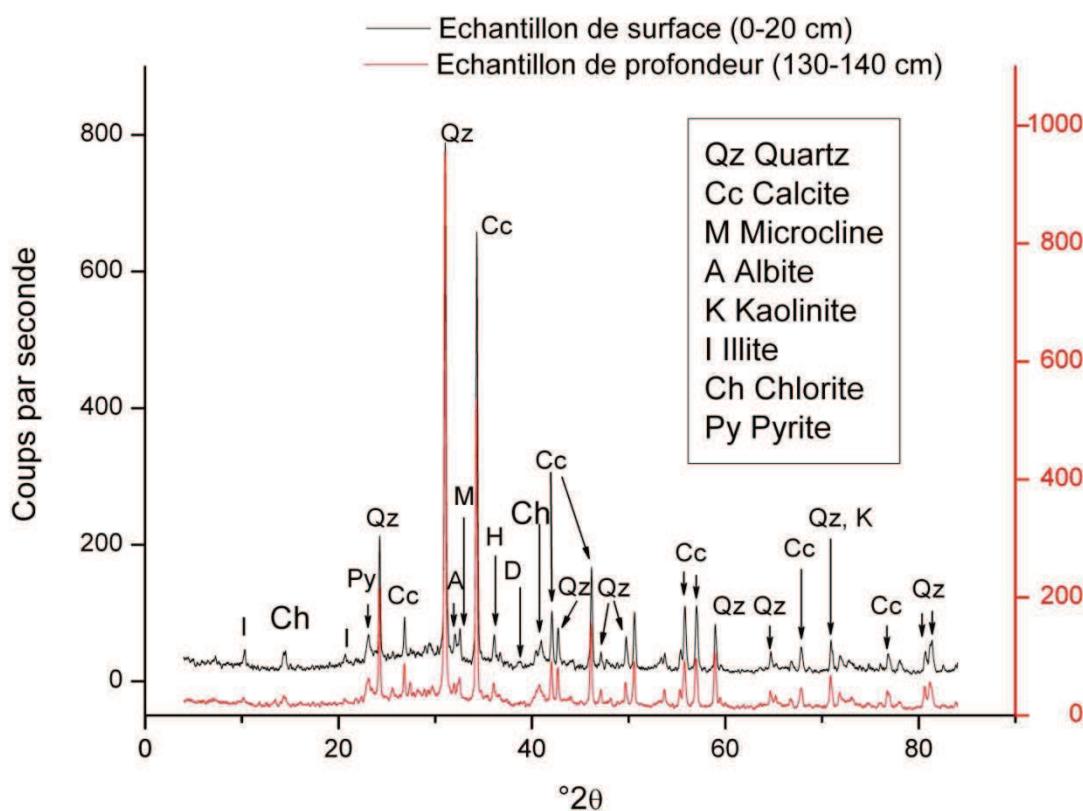


Figure 9 - Diffractogrammes de poudre pour deux échantillons totaux prélevés en surface et en profondeur.

La Figure 10 reprend les diffractogrammes obtenus à partir de préparations orientées de ces échantillons (surface et profondeur). Les argiles identifiées sont la kaolinite ($d=7.15 \text{ \AA}$, 3.57 \AA), l'illite ($d=10 \text{ \AA}$, 5 \AA) et la chlorite ($d=3.57 \text{ \AA}$). La variation d'intensité de certains pics ($d=10$, 7.15 , 3.57 et 3.03 \AA) montre que la proportion des phases associées varie en fonction de la profondeur.

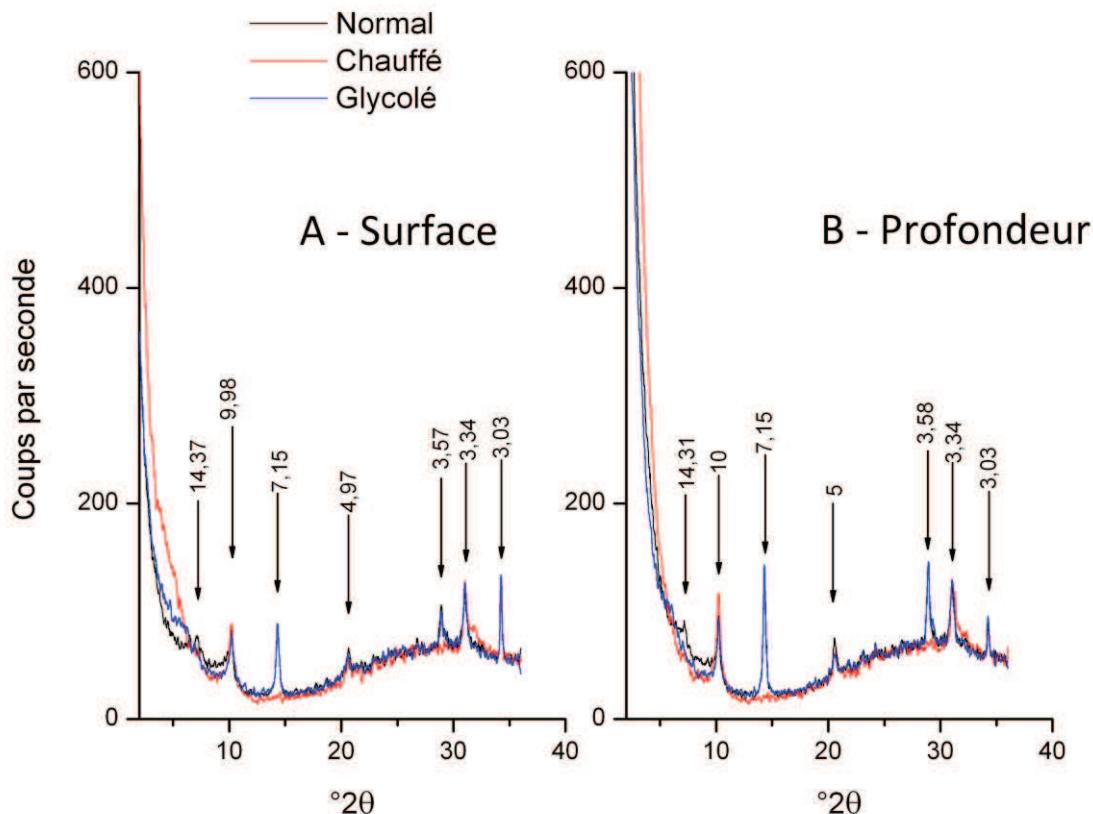


Figure 10 - Diffractogrammes enregistrés sur des lames orientées d'argile pour deux échantillons totaux de surface (0-20 cm) et de profondeur (130-140 cm). Les valeurs d_{hkl} des réflexions caractéristiques sont indiquées en angströms.

II.3.b. Calcul modal de phases

Les diffractogrammes poudre et argile sont également traités par des logiciels de modélisation Modpattern (Blanc, Guyonnet and Vigier-Gailhanou 2010) et ARQUANT (Blanc, Legendre and Gaucher 2007) afin d'estimer quantitativement (ou semi-quantitativement) la proportion des phases. Puis, pour avoir l'estimation de la minéralogie totale du sédiment, ces données sont combinées dans le logiciel MINEV en les associant à des entrées supplémentaires de type CEC (Capacité d'Echange Cationique) et teneurs élémentaires totales (obtenues par Fluorescence X ou par ICP).

II.3.b.i. Utilisation du logiciel ARQUANT pour l'estimation des phases argileuses à partir des diagrammes DRX de la fraction < 2 µm

Pour déterminer les proportions des différents minéraux argileux, les diagrammes de DRX obtenus sur la fraction < 2 µm ont été traités à l'aide du logiciel ARQUANT. Le traitement est réalisé sur le diffractogramme des argiles saturées à l'éthylène glycol. Toutefois, les 3 diffractogrammes réalisés sur les argiles séchées (« normal »), saturées à l'éthylène glycol (« glycol ») et chauffées (« chauffé »),

Figure 10) sont nécessaires pour identifier préalablement les principaux minéraux argileux de l'échantillon.

Le code de calcul est basé sur les principes développés par (Guyonnet et al. 2009). Si on considère que $V_{2\theta}$ représente le diagramme DRX expérimental pour la fraction $< 2\mu\text{m}$ (intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ), et $W_{2\theta}$ le diagramme de DRX calculé, pour chaque position 2θ il est possible de définir les équations suivantes :

$$V_{2\theta} = \sum_{2\theta} X_{2\theta,j} \cdot a_j + b_{2\theta} \quad \text{et} \quad W_{2\theta} = \sum_{2\theta} X_{2\theta,j} \cdot a_j$$

Où $X_{2\theta,j}$ correspond au diagramme DRX du minéral noté j , a_j est la proportion du minéral j dans l'échantillon et $b_{2\theta}$ est le résidu.

Le terme $b_{2\theta}$ correspond à la différence entre $V_{2\theta}$ and $W_{2\theta}$ à chaque position angulaire 2θ et la somme du carré des écarts (SCE) est alors donnée par :

$$SCE = \sum_{2\theta} \frac{b_{2\theta}^2}{\sigma_{2\theta}^2}$$

où $\sigma_{2\theta}$ est l'incertitude sur l'intensité mesurée à l'angle 2θ . Le principe du calcul consiste alors à minimiser SCE en ajustant la proportion des éléments minéraux dans l'échantillon.

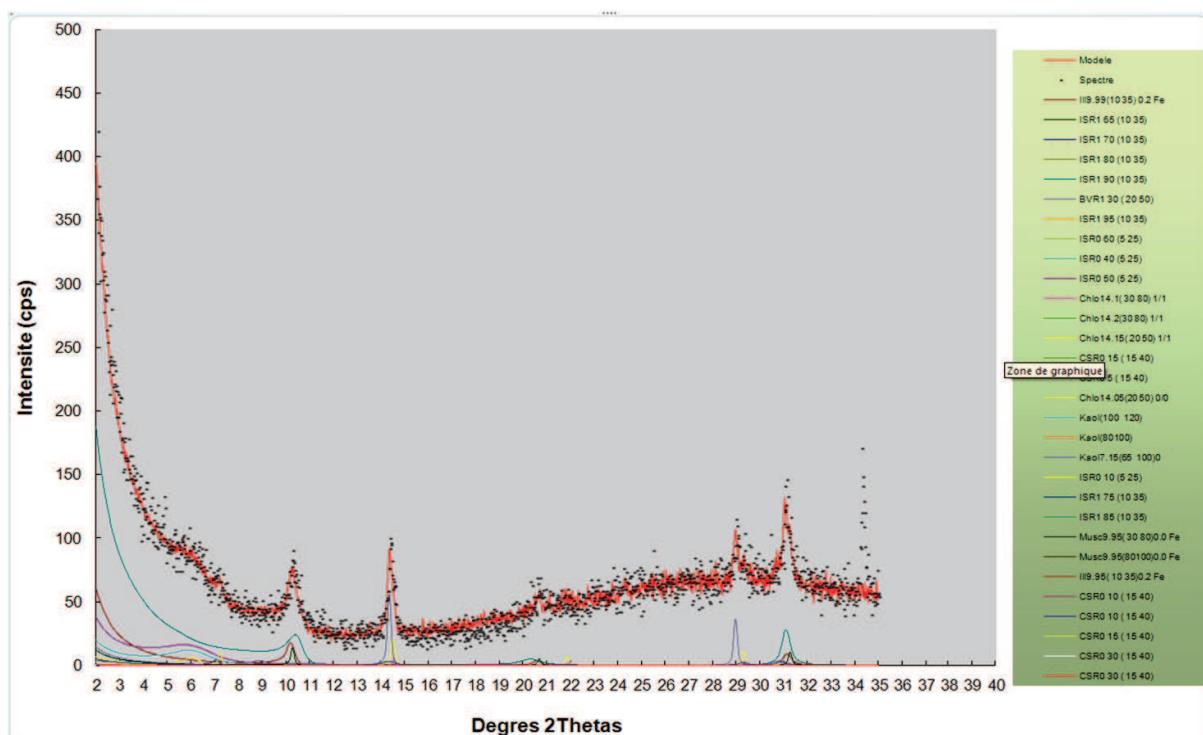
Cette approche est similaire à l'affinement Rietveld (Hillier et al. 2003, Hillier, Suzuki and Cotter-Howells 2001). Néanmoins, il n'y a pas de structure affinée par cette méthode pour les minéraux argileux et plus spécifiquement la smectite à cause de leur faible cristallinité. L'approche décrite ici utilise alors des diagrammes DRX obtenus dur des minéraux argileux purifiés pour contourner cette difficulté.

Les diagrammes XRD expérimental et calculé sont combinés dans le programme qui minimise la différence entre les deux en ajustant la proportion de chaque phase Eberl (2002).

Le traitement des diffractogrammes de la fraction $< 2 \mu\text{m}$ via ARQUANT a été réalisé pour deux échantillons de surface et de profondeur. Les résultats quasiment identiques ne sont montrés que pour l'échantillon de surface (Tableau 12, Figure 11). D'après ces résultats, la fraction argileuse est majoritairement composée (environ 60 %) par des argiles interstratifiées de type Illite/smectite, puis par des illites (15 %) et la kaolinite (10 %). Des minéraux comme la muscovite et des mélanges biotite/vermiculite et chlorite/smectite sont minoritairement identifiés.

Tableau 12 - Composition minéralogique (%) de la fraction argileuse < 2 µm d'un échantillon de surface estimée à l'aide du logiciel ARQUANT

Argile	Référence	Proportions estimées (%)	
		Par minéral argileux	Par famille de minéraux argileux
<i>Illite</i>	III9.99(10 35) 0.2 Fe	15.0	15.0
<i>Interstratifiés illite/smectite</i>	ISR1 90 (10 35)	46.2	
	ISR1 95 (10 35)	0.1	
	ISR0 40 (5 25)	4.2	
	ISR0 50 (5 25)	7.4	
	ISR0 10 (5 25)	0.7	58.6
<i>Chlorite</i>	Chlo14.1(30 80) 1/1	0.7	
	Chlo14.15(20 50) 1/1	4.0	4.7
<i>Kaolinite</i>	Kaol7.15(65 100)0	10.2	10.2
<i>Muscovite</i>	Musc9.95(30 80)0.0 Fe	7.7	7.7
<i>Biotite/vermiculite</i>	BVR1 30 (20 50)	1.7	1.7
<i>Chlorite/smectite</i>	CSR0 10 (15 40)	2.1	2.1
<i>Total</i>		100.0	


Figure 11 - Reconstitution de la composition minéralogique de la fraction <2 µm d'un échantillon de surface à l'aide de la simulation ARQUANT. Le spectre expérimental est représenté par les points noirs et le spectre modélisé en rouge.

II.3.b.ii. Utilisation du logiciel MODPATTERN pour l'estimation des phases minéralogiques à partir des diagrammes DRX de poudre

Pour déterminer les proportions totales de phases minéralogiques (autres que argileuses), les diagrammes DRX de poudre ont été traités avec le logiciel MODPATTERN (Blanc et al. 2010). Ce logiciel est basée sur la même approche que celle de ARQUANT.

Tableau 13 - Composition minéralogique (%) totale d'un échantillon de surface estimée à l'aide du logiciel MODPATTERN.

Minéral	Proportions estimées (%)	
	Par phases minérales	Par famille de phases minérales
Quartz	25,4	
Albite	1,7	
Albite (Oligoclase)	1,4	
Adulaire	1	
Microcline	6,0	
Muscovite	1,1	
Anorthite	4,3	
Actinolite	0,7	
<i>Total fraction silteuse</i>		41,6
Hématite	0,1	
Goethite	0,2	
Anatase	0,4	
Ilménite	0,2	
<i>Total fraction oxydes hydroxydes</i>		0,9
Kaolinite	11,5	
	2,8	
Illite	11,2	
Interstratifiés Illite/smectite	2,7	
Glaucophane-smectite	2,3	
Chlorite	0,8	
Groupe smectite	2,3	
<i>Total fraction argileuse</i>		30,8
Calcite	24,4	
Dolomite	2,1	
<i>Total Fraction carbonatée</i>		26,5
Gypse	0,2	
<i>Minéraux accessoires</i>		0,2
<i>Total</i>		100,0

La proportion de la fraction silteuse estimée à partir de cette simulation est cohérente avec les résultats de fluorescence X (Tableau 7). La proportion de la fraction carbonatée semble légèrement surestimée par rapport aux résultats de calcimétrie de Bernard (Tableau 10). La fraction argileuse estimée à 30 % du sédiment total est donnée comme étant majoritairement composée d'illite, mélange illite/smectite (~14 %) et de kaolinite (11,5 %).

II.3.b.iii. Utilisation du logiciel MINEV pour la reconstitution minéralogique totale du sédiment

Une reconstitution semi-quantitative de la minéralogie du sédiment a été réalisée en utilisant le logiciel MINEV développé par P. Blanc. Elle est basée sur la combinaison de données issues de la

composition géochimique totale du sédiment (Tableau 7) et des estimations déterminées par le logiciel ARQUANT pour les phases argileuses (II.3.b.i) et MODPATTERN pour les phases totales (II.3.b.ii).

Tableau 14 - Composition minéralogique (%) d'un échantillon de surface (0 à 20 cm) estimée avec le logiciel MINEV.

	Proportions estimées (%)	
	Par phases minérales	Par famille de phases minérales
Quartz	15,0	
Albite Ordonnée	3,0	
Microcline	6,0	
Muscovite th	4,9	
Anorthite Ordonnée	4,0	
<i>Total de la fraction silteuse</i>	32,9	
Chlorite	4,6	
Illite	1,4	
Illite/smectite	10,9	
Kaolinite	5,5	
<i>Total de la fraction argileuse</i>	22,4	
Calcite	19,0	
Dolomite	2,0	
<i>Total de la fraction carbonatée</i>	21,0	
C, Organique	10,0	
<i>Total de la fraction organique</i>	10,0	
Anatase	0,4	
Goethite	0,2	
Hématite	0,1	
Ilménite	0,2	
<i>Total de la fraction oxydes et hydroxydes</i>	0,9	
Gypse	0,2	
<i>Total des sulfates</i>	0,2	
Pyrite	0,2	
<i>Total des sulfures</i>	0,2	
<i>Total</i>	87,6	

Les résultats donnés par MINEV semblent sous estimer la proportion de la fraction silteuse (probablement le quartz) donnée préalablement comme 40 % du sédiment total (Tableau 7 et Tableau 13). La fraction carbonatée est cohérente avec celle mesurée par calcimétrie de Bernard (21 % selon MINEV et 23,4 % selon Tableau 10). L'estimation des fractions d'oxydes et d'hydroxydes donne moins de 1 % du sédiment total. Il est également intéressant de noter la présence de minéraux accessoires de type sulfures et sulfates estimés chacun à 0,2 %. La composition ainsi modélisée n'atteint pas 90 % de reconstruction, contrairement à la reconstruction par MODPATTERN qui atteint 100 %. Pourtant, elle plus réaliste puisqu'elle fait apparaître une estimation de la fraction organique et des sulfures qui est finalement plus fidèle à la composition réelle du sédiment (sachant

que le sédiment est composé par une part d'amorphes et/ou de phases mal cristallisées qui n'est pas mesurée directement par DRX).

III. Conclusion

Les analyses globales ont permis de définir la composition **majeure** des échantillons. Des analyses chimiques par fluorescence-X et diffraction (DRX) montrent que le sédiment est majoritairement composé de fractions :

- silteuse ~40% à dominée par la présence de quartz et minoritairement des feldspaths
- carbonatée
- argileuse majoritairement constituée par les illites puis des interstratifiés de type illite-smectite et la kaolinite

Peu de différences ont été observées à cette échelle entre les deux profondeurs d'échantillonnage (surface vs profondeur). Ainsi, d'après les analyses, il n'existe pas de différences dans la composition en éléments majeurs. Pour certains éléments traces métalliques comme Pb et Zn, il semblerait cependant que les teneurs mesurées en surface soient plus importantes qu'en profondeur (Figure 8). Pour Zn, cela est cohérent avec les teneurs mesurées in-situ qui allaient dans le sens d'un appauvrissement en profondeur (Figure 4-b).

Dans la suite, il va s'agir de déterminer les phases porteuses de zinc et de plomb dans le sédiment. Est-ce que Zn et Pb sont associés aux phases majeures déterminées ici ? On peut s'attendre à ce que ça ne soit pas le cas. Dès lors, il faudra caractériser les autres phases en présence qui n'ont pas pu être détectées par les analyses globales (car présentes dans des proportions non détectables par fluorescence X ou par ICP, car mal cristallisées ou amorphes et donc non détectées par DRX) et déterminer lesquelles sont porteuses. Pour ce faire, des analyses sur des compartiments du sédiment vont d'abord être menées.

Chapitre IV - Extractions chimiques séquentielles et séparations granulométriques

Afin de déterminer les fractions du sédiment porteuses de Zn et Pb, les échantillons de bulk ont été compartimentés en utilisant 2 méthodes de séparation. Une partie du sédiment a été utilisée pour effectuer des extractions chimiques séquentielles et une autre a été répartie en fonction de la granulométrie. Chacune des fractions obtenues a été soumise à différentes techniques d'analyses. Le protocole utilisé est résumé sur la Figure 12. L'avantage recherché par le fractionnement du sédiment est qu'il permet de concentrer les phases porteuses et de localiser les éléments associés.

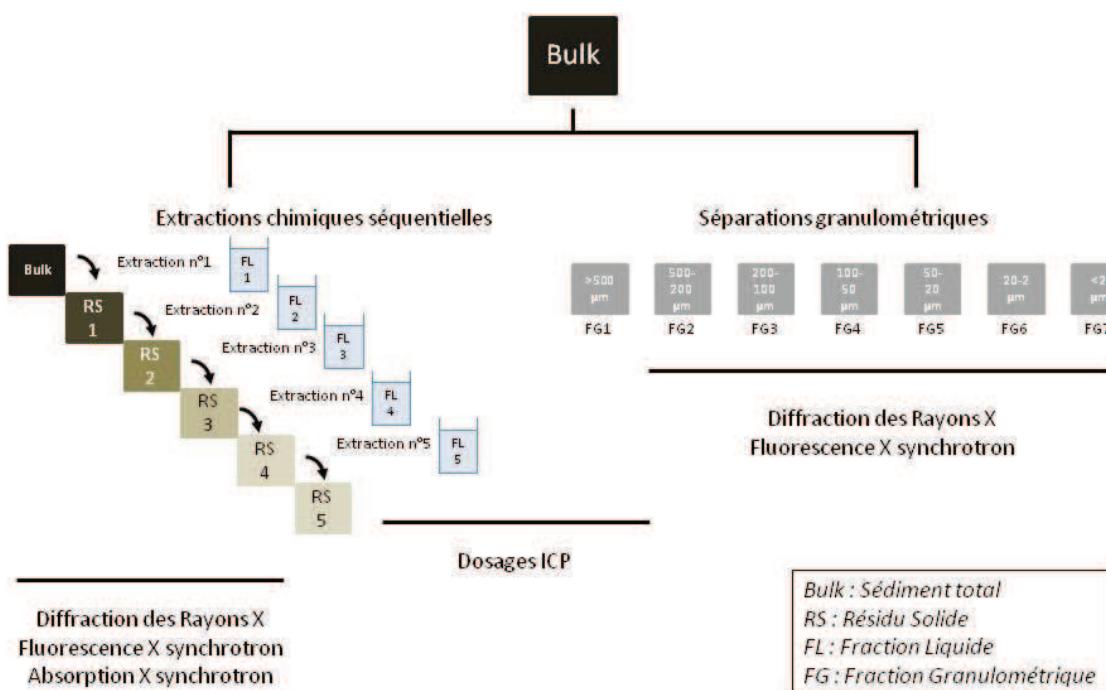


Figure 12 - Schéma méthodologique des fragmentations appliquées au sédiment et des analyses menées sur les échantillons ainsi obtenus

Les **extractions chimiques séquentielles** sont un procédé qui va permettre de compartimenter le sédiment (solide) en fractions (liquides) via l'ajout de composés chimiques (liquides appelés réactants ou solvants). Les fractions liquides ainsi obtenues seront dosées pour les éléments d'intérêt comme les majeurs (Ca, Si, Na, Al, K, Mg, Mn, P,... pour ne citer qu'eux) et des éléments traces (comme par exemple Fe, Zn, Pb, Cd,...). Cette technique permet donc d'extraire indirectement des métaux. Idéalement, cela devrait permettre d'associer un élément (Zn, Pb) à une phase minéralogique extraite conjointement au cours de l'étape d'extraction. Cela dépend toutefois de plusieurs facteurs comme il sera montré par la suite (sélectivité des solvants chimiques, le pH de la solution extractante,...).

Les extractions chimiques séquentielles consistent à faire réagir de façon consécutive des solvants liquides avec un échantillon solide. Le nombre d'étapes peut varier. Une ou plusieurs phases

(carbonates, oxyhydroxydes de fer, sulfates, sulfures, matière organique) sensibles au solvant utilisé sont alors solubilisées. Les métaux potentiellement associés à ces phases sont libérés conjointement dans la fraction liquide d'extraction. La teneur en éléments (tous les éléments d'intérêt) est alors mesurée dans l'extrait liquide par spectrométrie ICP (Inductively Coupled Plasma) de masse (ICP-MS) ou d'absorption atomique (ICP-AES).

Le but des analyses par extractions chimiques séquentielles est donc de connaître l'affinité des ETM pour certains extractants chimiques, d'en déduire les phases porteuses de Zn et Pb (ou au moins formuler des hypothèses sur la présence éventuelles de phases porteuses) et de discuter la sélectivité des extractions chimiques.

Les **séparations granulométriques** consistent à séparer le sédiment en fonction de la taille des grains. Le but est 1) de déterminer la proportion relative de chaque fraction granulométrique dans le sédiment pour faire un bilan de masse et 2) de doser les teneurs en éléments traces dans chacune des fractions afin d'y localiser les ETM.

Ce type de fractionnement permet également d'obtenir des informations sur l'origine des particules et des indices sur leur dynamique d'évolution au sein du sédiment anté et post dépôt. En effet, les particules grossières seront détritiques *i.e.* apportées majoritairement dans le canal sous forme de grains résiduels et cumulées dans le sédiment sous eau. Ces particules de taille granulométriques élevées ($> 200 \mu\text{m}$) pourront alors être d'origine anthropique sous forme de résidus métalliques (scories) dans notre cas d'étude.

Les processus de pédogénèse affectent les minéraux primaires pour former des minéraux secondaires et bien souvent cela va dans le sens d'une réduction de la taille des grains. Les particules fines seront donc soit issues de grains détritiques fractionnés en taille réduite au cours du temps, soit issues de processus de diagénèse par remaniement de minéraux primaires et formation de minéraux secondaires. La diagénèse pourra avoir lieu dans le sédiment sous eau (dans le canal) ou dans le sédiment après sa mise en dépôt. On pourra parler, dès lors que le sédiment mis en dépôt, de la mise en place de mécanismes de pédogénèse précoce affectant le sédiment et se traduisant encore par la réduction de la taille des grains.

I.Matériel et méthode

I.1. Échantillons

Les échantillons utilisés ici pour les analyses sont soit bruts *i.e.* humides (extractions chimiques séquentielles) soit séchés et broyés (attaques totales et pseudo-totales). Il n'y a pas eu à proprement parler de quartage des échantillons : des aliquotes d'échantillon ont été prélevés à partir des sachets après homogénéisation manuelle. Le quartage quant à lui consiste à sécher et broyer l'ensemble de l'échantillon puis à le diviser en parties égales (en masse) autant de fois nécessaires pour obtenir à la fin du quartage la quantité d'échantillon souhaitée. Cela sert à obtenir autant que possible des échantillons représentatifs entre eux. Sachant cela, on discutera donc de la représentativité des analyses par la suite.

I.2. Le protocole d'extractions chimiques séquentielles

Deux séries d'**extractions chimiques séquentielles** ont été réalisées. L'une pour étudier les fractions liquides d'extraction et leur teneur en éléments (Pb, Zn). L'autre a été réalisée spécifiquement dans

le but de conserver et analyser les résidus solides (issus de chaque étape d'extraction). Ces solides, ou culots d'extraction, ont été étudiés par fluorescence X et par absorption X au synchrotron SOLEIL.

Pour chaque série, un protocole en 5 étapes successives est utilisé. Seule la dernière étape (n°5) varie entre les deux séries d'extraction (les solvants utilisés ne sont pas les mêmes). Le protocole est adapté de (Piou et al. 2009a) lui-même adapté de la procédure de (TESSIER et al. 1979). En effet, il a été optimisé pour des sédiments hautement contaminés et riches en oxydes de fer, comme c'est le cas ici. Il consiste à prendre 0,5 g (équivalent poids sec) de sédiment brut (non séché, non broyé) et à le faire réagir avec différents solvants chimiques successivement et dans différentes conditions. Le sédiment de départ n'est volontairement ni séché ni broyé dans le but d'éviter d'apporter des biais (précipitations de phases, oxydations...) via le séchage. Le rapport solide/liquide est de 1/10. Les solvants utilisés sont repris dans le Tableau 15.

Tableau 15 - Protocole d'extraction chimique séquentielle adaptée de (Piou et al. 2009b).

Fraction	Procédure	Compartiment minéralogique extrait
F1 : lessivable	Nitrate de calcium, température ambiante, 24 h	Lessivable
F2 : soluble à l'acide	Acétate d'ammonium, pH 5, température ambiante, 5 h	Fraction soluble à l'acide, présumée carbonatée
F3 : réductible	Hydroxylamine hydrochloride (3/4) dans de l'acide acétique (1/4), pH~2, 96 °C, 6 h	Oxyhydroxydes de fer et de manganèse
F4 : oxydable	Peroxyde d'hydrogène et acide nitrique, 96 °C, 2 h. Puis, Peroxyde d'hydrogène, 85 °C, ½ h. Enfin, Acétate d'ammonium dans de l'acide nitrique à température ambiante, pH~3	Matière organique et sulfures
F5 : résiduelle	Eau régale (série 1) <i>ou</i> attaque tri-acide HCl HNO ₃ HF (série 2)	Silicates comme le quartz

La première étape met en contact le sédiment avec du nitrate de calcium au pH initial du sédiment (7,6) pendant 24 h à température ambiante, dans un tube fermé. À l'issue de cette étape, le tube est centrifugé à 10 000 rpm pendant 10 minutes à 20 °C. Le surnageant est prélevé, filtré (0,45 µm) et conservé à 4 °C. Le surnageant de l'étape 1 est acidifié jusqu'au pH~1 (acide nitrique), ceux des étapes 2, 3 et 4 étant à pH acide du fait des solvants utilisés. Le culot solide est alors mis en contact avec le solvant n°2 pour initier l'étape 2 d'extraction, ainsi de suite jusqu'à la dernière étape. Le protocole est présenté dans le Tableau 15. Aucun rinçage du culot solide n'a été effectué entre les étapes afin d'éviter d'éventuelles pertes d'éléments dans les solutions de rinçage.

I.3. Les protocoles d'attaques totales ou pseudo-totales

Pour la dernière étape (n°5) ainsi que pour les déterminations de teneurs totales (ou pseudo-totales), deux protocoles d'extraction différents ont été appliqués :

- Une attaque à l'eau régale : HCl (2/3 en volume) + HNO₃ (1/3)
- Et une mise en solution dans du peroxyde de sodium Na₂O₂ suivie d'une reprise dans de l'acide chlorhydrique HCl. Ce protocole est aussi appelé attaque alcaline ou frittage.

L'attaque à l'eau régale est communément considérée comme pseudo-totale car elle ne solubilise pas toute la chromite. Il en est de même pour les éléments comme Ni, W, Zr, Sn.

L'attaque alcaline a été réalisée d'après le protocole adapté de la norme NF ISO 14869-2. L'échantillon (séché et broyé à < 80 µm) est chauffé à 450 °C (juste avant l'obtention d'un plasma) afin de faire bruler la matière organique qui pourrait prendre feu par la suite avec le peroxyde de Na. Puis le solide calciné est mis en solution au peroxyde de sodium, l'ensemble est chauffé de nouveau à 450 °C. Le résidu est ensuite repris dans de l'acide chlorhydrique et les teneurs en éléments sont mesurées par ICP-AES.

L'attaque alcaline semble extraire une plus grande quantité d'éléments que l'attaque à l'eau régale sauf pour les éléments Fe, Mn et Cd (Figure 13).

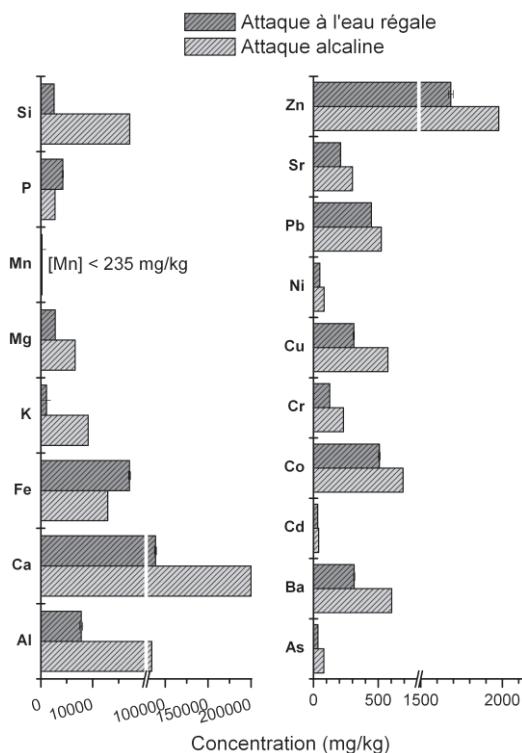


Figure 13 - Teneurs en éléments pour un échantillon de surface après attaque à l'eau régale (HCl, HNO₃) ou par fusion alcaline (peroxyde de sodium, HCl)

I.4. Le dosage des éléments dans les fractions liquides par ICP-AES ou ICP-MS

Les fractions liquides obtenues après chaque étape d'extraction ou après attaque (pseudo-)totale sont dosées par spectrométrie ICP-AES ou ICP-MS lorsque les limites de détection AES étaient trop

hautes (*i.e.* pour les éléments faiblement concentrés, de l'ordre du µg/L). Les éléments dosés sont - pour les majeurs : Al, Ba, Ca, K, Li, Mg, Mn, P, Si et Sr et pour les éléments traces : As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, et Zn.

I.5. L'analyse des résidus solides d'extractions chimiques séquentielles

Une série d'extractions chimiques séquentielles a été réalisée dans le but d'étudier les résidus solides à chaque étape d'extraction. Le but étant d'obtenir la composition élémentaire de chaque résidu (SR-XRF), sa composition minéralogique (DRX) et son état d'oxydation (SR-XANES). L'échantillon R1 correspond au résidu obtenu après la 1^{ère} étape d'extraction chimique séquentielle (donc après l'attaque au nitrate de calcium), R2 après la 2^{ème} extraction chimique (l'attaque acide à l'acétate d'ammonium), R3 après la 3^{ème} extraction chimique (attaque acide à l'hydroxylamine hydrochloride) et R4 après la 4^{ème} extraction chimique (attaque à chaud au peroxyde d'hydrogène). Pour la 5^{ème} étape de l'extraction chimique séquentielle, la totalité du matériel solide a été utilisé afin de réaliser la digestion à l'eau régale ou l'attaque tri-acide (selon le protocole choisi pour extraire la fraction liquide résiduelle). En conséquence, ce résidu solide R5 n'a pas pu être étudié.

Ces résidus ont été séchés et séparés en deux lots dont :

- Un lot qui a été pastillé afin d'être analysés par XRF et XANES sur la ligne DiffAbs du synchrotron SOLEIL. Pour les analyses en fluorescence X, l'énergie incidente était de 14500 eV afin de mesurer les éléments lourds du fer au plomb puis 7100 eV afin d'analyser les éléments légers du phosphore au fer.
- Et un lot qui a été analysé par diffraction des rayons X au laboratoire.

I.6. Séparations granulométriques

Deux échantillons correspondant à des prélèvements de surface et de profondeur ont été séparés. Aucune préparation chimique (traitement à l'eau oxygénée,...) n'a été préalablement appliquée afin de conserver autant que possible la nature et l'état redox des phases. Les échantillons totaux ont tout d'abord été recouverts d'eau chaude pendant 16 h pour favoriser la dispersion de la matière. Puis ils ont été passé au tamis de maille égale à 50 µm. Le reflux > 50 µm a été séché à 45 °C pendant 16h et pesé. À partir de ce reflux, les fractions > 500 µm, 500-200 µm, 200-100 µm ont été séparées à sec sur tamis et la fraction 100-50 µm a été séparée par voie humide sur tamis. La partie 50-20 µm a été séparée de la même façon que la précédente. Pour les classes 20-2 µm et < 2 µm, la séparation se fait par prélèvements de particules en suspension. C'est le principe de la sédimentation d'après la loi de Stokes qui intervient. En considérant les particules comme sphériques, on a :

$$t = \frac{190a}{d^2}$$

avec t le temps de sédimentation (min), a la profondeur (cm) de descente des particules de diamètre d (en µm). Toutefois, dans le cas de la fraction < 2 µm et pour prélever de grandes quantités, le prélèvement est effectué à la trompe à eau. Une ponction des 8 premiers cm dans un bêcher de 500 mL après décantation pendant 6 h 20 garantie un prélèvement de la fraction < 2 µm. Le sédiment est ainsi séparé en 7 fractions granulométriques : (> 500 µm, 500-200 µm, 200-100 µm, 100-50 µm, 50-20 µm, 20-2 µm et < 2 µm). Chaque fraction est séchée à 50 °C pendant au moins 5 jours et pesée. Les masses sont reportées et permettent d'établir le bilan présenté en Tableau 17.

Une mesure quantitative des fractions inférieures à 50 µm a été réalisée en utilisant le SediGraph III v1.04 de MICROMERITICS. Le principe consiste à quantifier les particules d'une taille donnée sur le principe de la loi de sédimentation de Stockes. L'échantillon est préalablement mis en suspension dans de l'eau avec un dispersant, l'hexamétaphosphate de sodium en condition basique (pH 9).

Les échantillons secs répartis par classes granulométriques ont ensuite été analysés 1) qualitativement par SR-XRF (Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence) pour déterminer les natures des éléments en présence et 2) par diffraction des rayons X pour déterminer la nature des phases minéralogiques.

II.Résultats

II.1. Etude des éléments solubilisés par les attaques séquentielles

La première série d'extraction chimique séquentielle avait pour but de solubiliser des phases et mesurer les teneurs en éléments traces (Pb et Zn) associées. Les résultats des dosages pour les éléments majeurs Si, P, Mn, Mg, Ca et le fer dans les fractions liquides sont présentés Figure 14. Sur ces histogrammes sont représentées les teneurs en éléments mesurées par ICP-AES dans chaque fraction liquide d'extraction et pour 4 profondeurs d'échantillonnage. Les résultats sont présentés sous forme de concentrations absolues (mg/kg) et relatives (%), comme recommandé par (Bacon and Davidson 2008). Les barres d'erreur correspondent à l'écart type mesuré à partir de trois réplicats pour chaque échantillon. L'avantage de mesurer les teneurs en éléments majeurs est que cela permet d'estimer quels types de phases sont solubilisées dans les fractions.

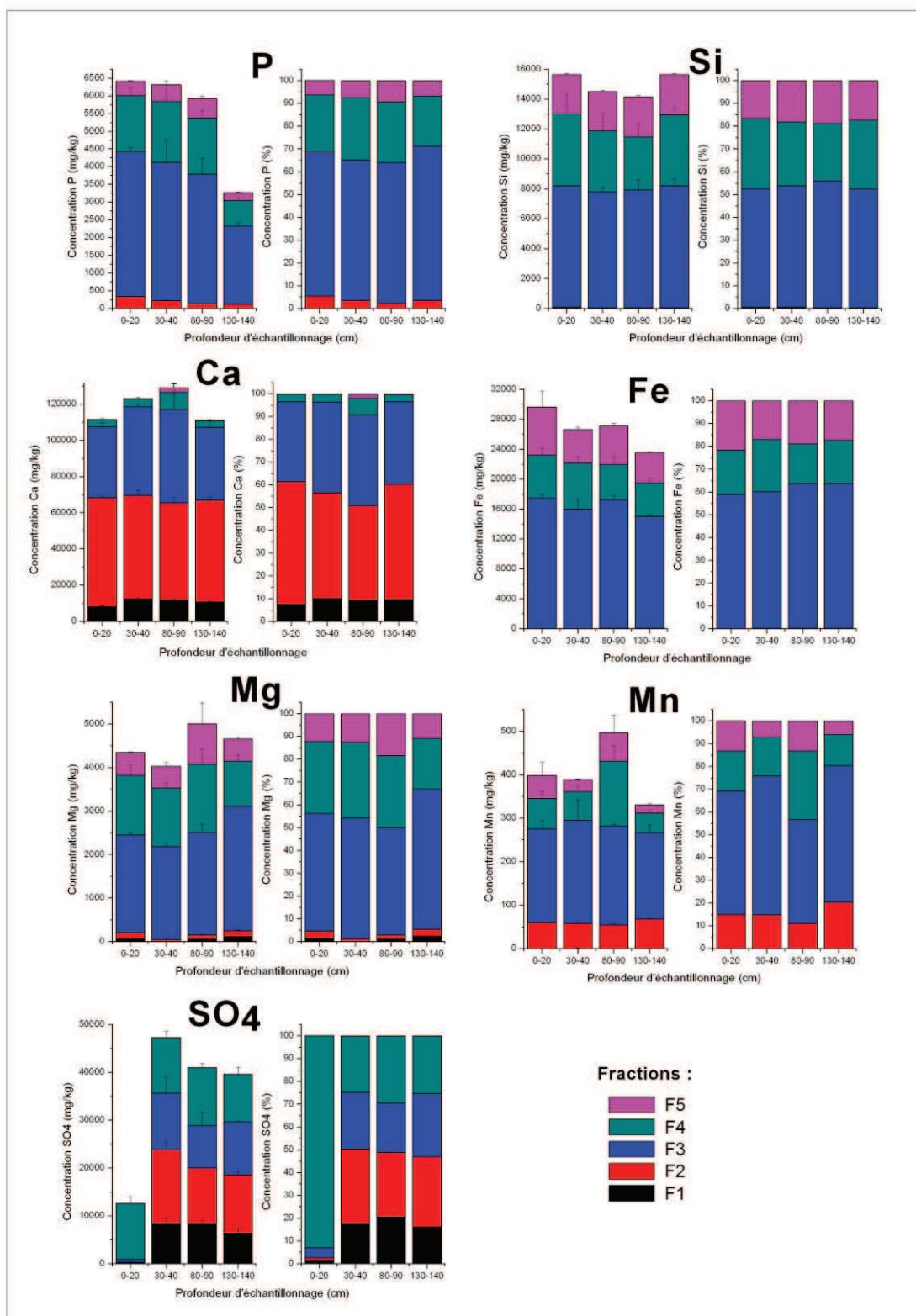


Figure 14 - Concentrations en P, Si, Ca, Fe, Mg, Mn, SO₄ (mg/kg et %) mesurées par ICP-AES dans les 5 fractions liquides issues des extractions chimiques séquentielles. 4 échantillons sont traités, correspondant à 4 profondeurs d'échantillonnage.

Tout d'abord, les comparaisons de valeurs entre chaque profondeur semblent montrer qu'il n'y a pas de différences évidentes.

- Comme on peut s'y attendre, peu d'éléments sont solubilisés lors de l'attaque chimique n°1 du protocole d'extractions séquentielles. Le calcium (~10 %) et très faiblement le magnésium (< 5 %) sont donc détectés dans la fraction 1, qui mobilise les éléments lessivables.
- Seul le calcium est majoritairement (~50 %) extrait lors de l'attaque n°2 (attaque acide à l'acétate d'ammonium), le manganèse est extrait dans cette fraction à hauteur de 15-20 %.
- Le reste du Ca est en grande partie (35 %) extrait dans la fraction F3 dite « réductible » (attaque à pH 2 à l'hydroxilamine hydrochloride). Tous les autres éléments sont majoritairement extraits lors de cette étape avec différentes proportions : phosphore (~65 %), silice (~50 %), fer (~60 %), magnésium (50 à 60 % selon la profondeur) et manganèse (55 %).
- La fraction F4 (résultant de l'attaque au peroxyde d'hydrogène et à l'acide nitrique) représente la 2^e fraction d'enrichissement pour les éléments P (25 %), Si (25 %) et Mg (30 %). Le soufre sous forme de sulfure S²⁻ n'a pas pu être mesuré par ICP-AES. En revanche, on a la mesure des sulfates SO₄. Comme les conditions d'extraction en F4 sont fortement oxydantes, les concentrations en SO₄ mesurées doivent correspondre pour la majorité aux sulfures oxydés dont on peut dire qu'ils sont mesurés indirectement.
- La fraction F5 résultant de l'attaque tri-acide contient quantitativement peu (5 % de P, 15-20 % de Si et de Fe, 10 % de Mg et 5-10 % de Mn) ou pas d'éléments (Ca). Notons pour le fer qu'il est en quantités équivalentes dans les fractions F4 et F5 (~15 % dans chacune des deux).

Les auteurs Tack et al. (1996) ont montré que dans un sédiment en conditions anoxiques, la forme stable du manganèse était la rhodochrosite (MnCO₃). Étant donné que dans un sédiment en conditions d'oxydation, les formes thermodynamiquement stables sont les oxyhydroxydes, ils suggèrent que la conversion des carbonates de Mn en oxyhydroxydes est possible mais, d'après ces auteurs, selon une cinétique « très longue ». Dans le cas de notre site d'étude, le dernier dépôt de sédiment date d'une dizaine d'année. Étant donné qu'on retrouve majoritairement Mn dans le pôle réductible, on peut faire plusieurs hypothèses :

- Mn serait donc plutôt présent sous forme d'oxyde
- la phase de carbonate de Mn, stable en conditions réductrices initiales, est en cours d'oxydation dans le sédiment mis en dépôt
- il y aurait, à partir de cette phase de carbonate de Mn, remobilisation de Mn sous forme d'oxyhydroxydes dans notre sédiment.

Pour en revenir aux fractions d'extractions chimiques, cela confirme l'hypothèse selon laquelle l'extraction 3 extrait les phases d'oxydes de Fe et de Mn comme la goethite (Fe³⁺O(OH)), l'hématite (Fe₂O₃), la pyrolusite (MnO₂). Des analyses supplémentaires doivent être menées pour affiner la caractérisation de ces phases d'oxydes et d'hydroxydes de fer et de manganèse. Cela sera discuté plus loin. Mais il est clair que d'autres phases riches en phosphore (phases phosphatées ?), en silicium et en magnésium sont également solubilisées au cours de cette attaque n°3. La nature de ces phases est à ce stade de l'étude indéterminée.

La Figure 15 représente les dosages du zinc et du plomb dans les mêmes conditions que précédemment. Le zinc et le plomb sont majoritairement extraits dans la fraction F3 « réductible » (60 et 80 % respectivement). La deuxième fraction la plus enrichie en Zn et Pb est la fraction F2

correspondant aux phases « solubles à l’acide » (35 et 12 % de Zn et Pb)). On ne retrouve pas de Pb dans les fractions F1 (lessivable) et F5 (résiduelle). En revanche, 2 % de Zn sont mesurés dans la fraction « lessivable » ainsi que dans la résiduelle.

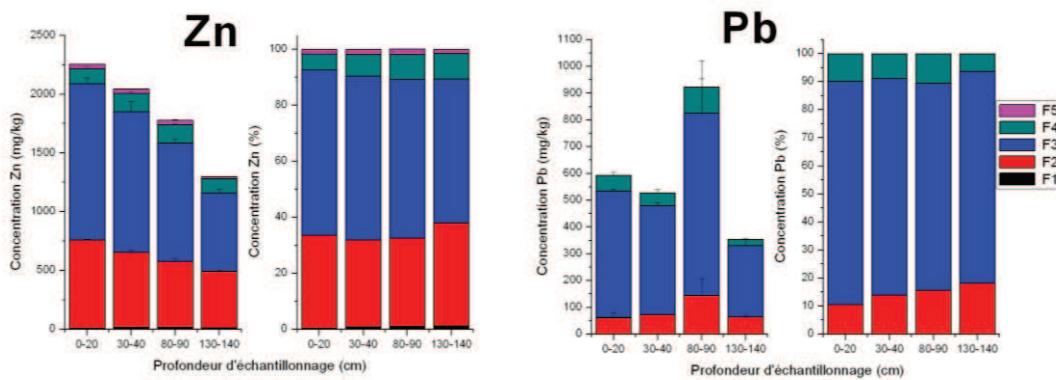


Figure 15 - Concentrations en Zn et Pb (mg/kg et %) mesurées par ICP-AES dans les 5 fractions liquides issues des extractions chimiques séquentielles. 4 échantillons sont traités, correspondant à 4 profondeurs d'échantillonage.

En comparant, pour chaque élément, la concentration pseudo-totale de l’élément après attaque à l’eau régale à la somme des concentrations dans chaque fraction liquide, on remarque que la somme des fractions d’extraction est parfois supérieure à la quantité mesurée après attaque à l’eau régale. Cela peut s’expliquer par le fait que 1) l’attaque à l’eau régale est pseudo-totale et ne permet pas de mettre en solution la totalité des éléments et 2) les échantillons utilisés pour les attaques séquentielles et les attaques pseudo-totales sont hétérogènes en concentration chimique.

II.2. Etude des éléments dans les résidus solides d’extractions chimiques

La **deuxième série** d’extraction chimique séquentielle avait pour but d’étudier les résidus solides en analysant les éléments dans chaque culot solide par SR-XRF et les phases minéralogiques par DRX. Pour cette étude, un échantillon de la surface de la fosse (0-20 cm) a été utilisé.

II.2.a. Etude par SR-XRF des résidus solides

Chaque résidu d’extraction (R1 à R4) ainsi qu’un échantillon de bulk ont été analysés en XRF (Figure 16) sur la ligne DiffAbs de SOLEIL avec deux énergies incidentes : 7 000 et 14 500 eV. La résolution spatiale de faisceau était de l’ordre de 300 x 300 µm et au moment de l’analyse l’injection dans l’anneau était en mode single bunch.

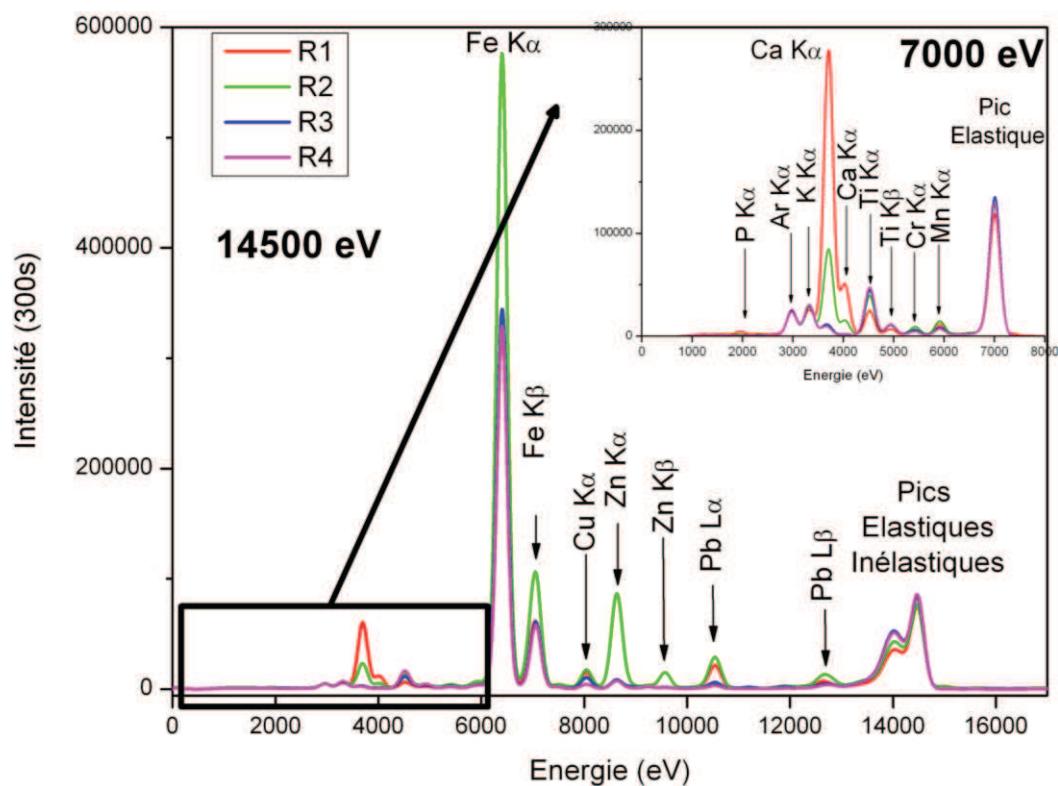


Figure 16 -Spectres de fluorescences-X des échantillons solides obtenus après chaque étape d'extraction chimique séquentielle mesurés sur la ligne DIFFABS de SOLEIL. Chaque point d'analyse est effectué avec un temps de comptage de 300 s et pour deux énergies incidentes (14500 eV et 7000 eV).

La mesure à 14500eV (au dessus du seuil d'absorption L3 du plomb) permet de détecter la plupart des éléments composant le sédiment, en incluant le plomb et le zinc.

La mesure à 7000 eV (en dessous du seuil d'absorption K du Fer) permet de s'affranchir des contributions les plus intenses. Cela nous a permis de mieux mettre en évidence les éléments du phosphore au manganèse. On note la présence d'un pic d'argon correspondant à la mesure de l'Argon provenant de l'air ambiant (Figure 16).

Pour les deux énergies, le traitement proposé consiste à reporter les aires de pic calculées après normalisation de chaque spectre par rapport à l'aire du pic élastique. Les résultats sont présentés sur la Figure 17 pour la mesure à 7000eV (Eléments : Ca, Ti, K, Cr, P et Mn) et sur la Figure 18 pour la mesure à 14500eV (Eléments : Fe, Ca, Zn, Cu et Pb).

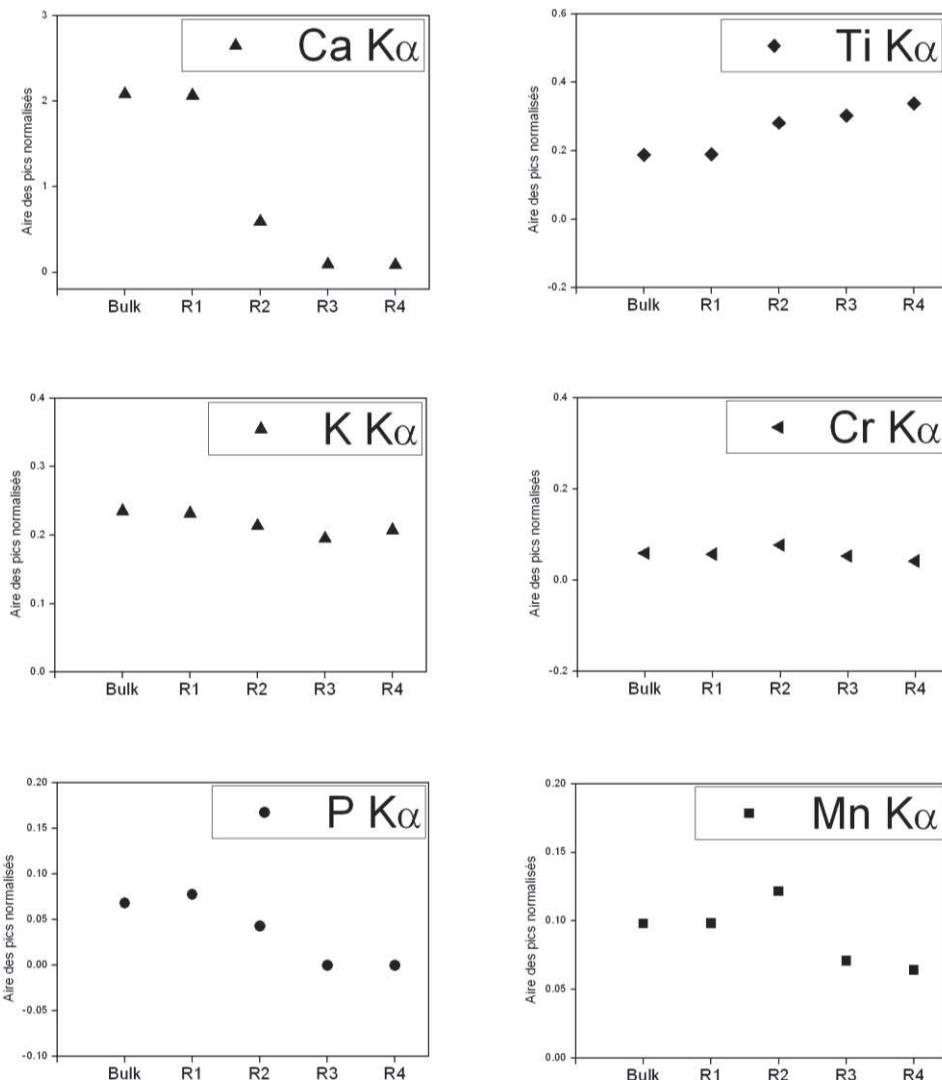


Figure 17 – Proportion relative des éléments mesurés à 7000 eV dans les résidus solides d'extractions chimiques séquentielles et dans le bulk pour un échantillon de surface. Les analyses ont été menées sur la ligne DiffAbs à SOLEIL.

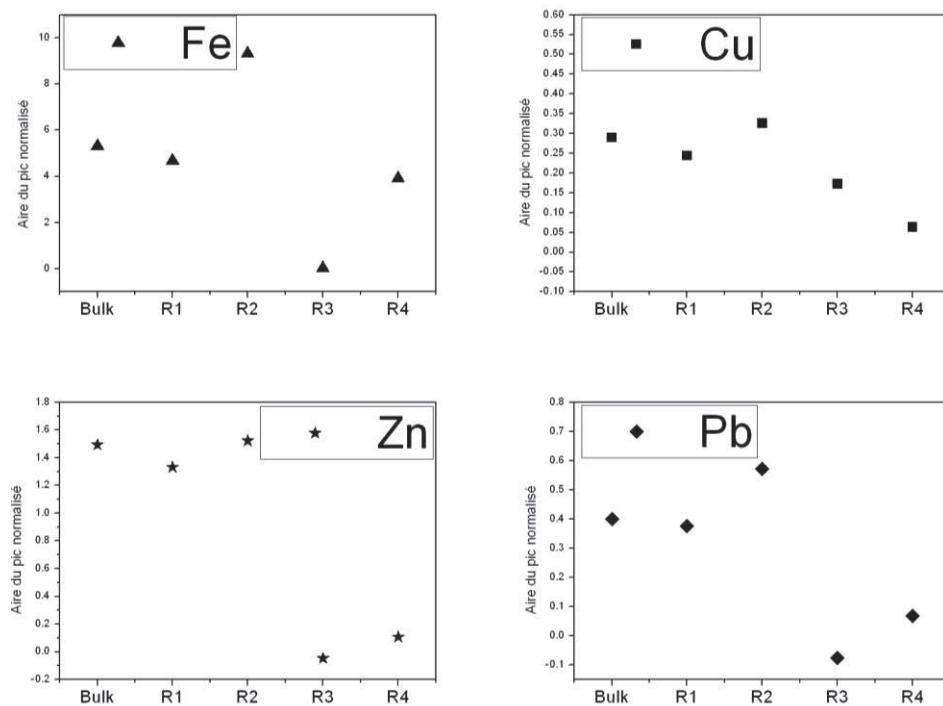


Figure 18 - Proportion relative des éléments mesurés à 14 500 eV dans les résidus solides d'extractions chimiques séquentielles et dans le bulk pour un échantillon de surface. Les analyses ont été menées sur la ligne DiffAbs à SOLEIL.

Globalement sur ces deux figures, les variations d'intensité mesurées pour chaque pic sont minimes et pour la plupart comprises dans l'incertitude de la mesure. On raisonnera donc plutôt sur des rapports d'intensité entre chaque résidu.

Concernant le calcium, les analyses à 7 000 et à 14 500 eV permettent de le détecter. Le pic du Ca est cependant mieux résolu à 7 000 eV qu'à 14 500 eV, c'est pourquoi il est repris dans la Figure 17 uniquement. Toutefois, dans les deux mesures, on observe que la proportion de Ca est inférieure dans le résidu R2 à celle dans R1. Cela est cohérent avec les résultats dans les liquides d'extractions qui indiquent que 55 % du Ca sont extraits en F2. Le phosphore semble avoir le même comportement. On pourrait donc émettre l'hypothèse que des phases riches en phosphore sont extraites lors de l'attaque n°2 (chlorure d'hydroxylamine) et plus particulièrement des phases phosphatées.

Le fer, le manganèse, le zinc et le plomb mesurés dans les résidus présentent la même tendance : ces éléments sont faiblement présents dans R3, validant le résultat selon lequel zinc et plomb sont liés aux oxydes de fer et de manganèse extraits à l'étape 3.

Le cuivre est majoritairement mesuré dans R3, et quasiment plus dans R4. Il est donc préférentiellement extrait au moment de l'étape 4 (extraction des sulfures et de la matière organique).

Au vu des ces résultats, on en peut pas déterminer de tendance nette concernant le chrome et le potassium. Cependant, le potassium étant majoritairement constitutif des phases silicatées, on considère qu'il n'est pas extrait avant la dernière étape d'extraction. De même, concernant le titane. Toutefois, on observe une tendance légèrement croissante de sa proportion dans les résidus. On

émet l'hypothèse que cet élément est peu solubilisé au cours des 4 premières attaques, la tendance à l'augmentation dans les résidus étant attribuée à l'appauvrissement progressif des résidus en éléments solubilisés provoquant alors une « augmentation » relative des éléments non solubilisés.

II.2.b. Etude par DRX des résidus

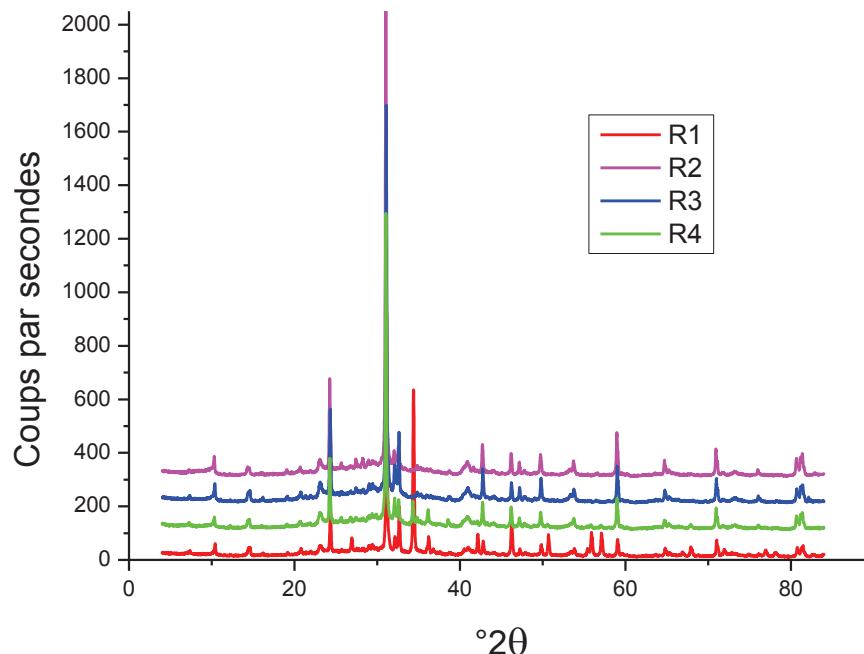


Figure 19 - Diagrammes DRX pour chaque résidu solide d'extraction chimique séquentielle.

Les résidus solides (R1 à R4) d'extraction chimique séquentielle ont été mesurés par DRX au laboratoire. Les proportions sont reportées dans le Tableau 16. Le quartz est une espèce qui n'est pas extraite pendant les premières étapes d'extraction séquentielle mais qui est extraite au cours de la 5^{ème} et dernière étape. Or on observe que sa proportion augmente de R1 à R4. Ceci peut s'expliquer par :

- l'hétérogénéité inter-échantillon
- et le fait qu'à mesure que l'on progresse dans les séquences des extractions chimiques, le solide se concentre en élément du fait de sa perte de masse et de la solubilisation des éléments à chaque étape.

On remarque que la calcite et la dolomite ne sont pas détectées dans les résidus R3 et R4. Ceci est cohérent avec le fait que les carbonates sont censés être extraits au cours de l'étape 2 d'extraction chimique séquentielle. Cependant, les analyses par SR-XRF sur les résidus montrent que du Ca subsiste dans les résidus R3 et R4. A ce stade des analyses, on ne peut pas dire si le Ca détecté par SR-XRF appartient à des phases de carbonate de calcium mais on en peut pas dire non plus au vu des seules analyses DRX qu'il n'y a plus de carbonate de calcium dans R3 et R4.

Tableau 16 – Récapitulatif des phases minéralogiques détectées par DRX dans chaque résidu solide d'extraction chimique séquentielle. Une proportion des phases (seuil de détection de l'ordre de 5 %) est donnée par le logiciel DiffracPlus, x signifie que la phase est détectée mais qu'elle n'a pas été quantifiée, nd que la phase n'est pas détectée.

	R1	R2	R3	R4
Quartz	15%	20%	25%	30%
Calcite	40%	10%	nd	nd
Microcline	x	x	x	x
Dolomite	x	x	nd	nd
Pyrite	x	x	x	x
Albite	x	x	x	x
Mullite	x	x	x	x
Trémolite – Actinolite	x	x	x	x
Illite et/ou Micas	34%	43%	38%	43%
Kaolinite	63%	52%	54%	54%
Chlorite	3%	5%	8%	3%
talc	nd	nd	x	nd

II.2.c. Etude de la spéciation du fer dans les résidus solides d'extractions chimiques séquentielles

Les résidus solides issus de chaque étape d'extractions chimiques séquentielles ont été analysés en XANES sur la ligne DiffAbs de SOLEIL. Les résultats sont présentés en Figure 20, ainsi que le XANES du bulk. Les spectres pour chaque résidu sont identiques à celui du bulk, sauf pour le spectre R3 qui présente un épaulement vers les basses énergies au niveau du pré-seuil. Cela va dans le sens des extractions chimiques. En effet, l'étape 3 extrait les oxydes de fer et dans le culot issu de cette extraction (R3) on mesure un shift allant dans le sens d'un enrichissement du résidu en Fe^{2+} . Puis lors de l'étape 4, les sulfures (Fe^{2+}) sont extraits dans les liquides, on retrouve dans le solide résiduel plus de Fe^{3+} . La résolution ne permet pas de séparer les contributions $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, ceci reste donc à confirmer avec des mesures mieux résolues au seuil du fer.

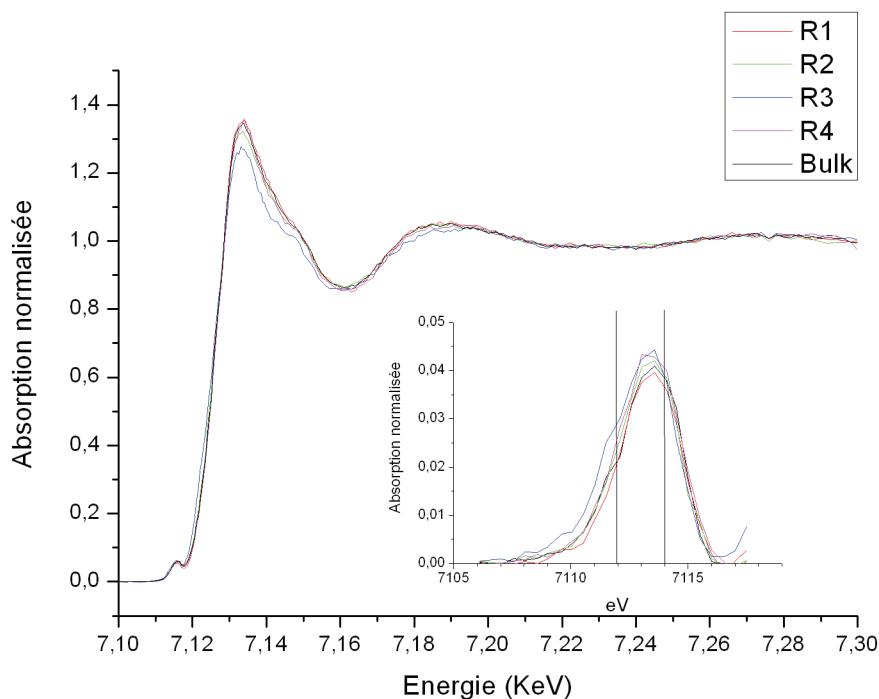


Figure 20 - Spectres normalisés XANES et zoom sur le pré-seuil d'absorption pour les échantillons solides issus des extractions chimiques séquentielles et du bulk.

III. Caractérisation des fractions granulométriques

La séparation physique du sédiment permet de concentrer les éléments traces puisqu'ils sont majoritairement présents dans les fractions fines. Un bilan de masses est proposé dans le paragraphe III.1. L'analyse des phases par DRX est présentée en III.2. La chimie (mesure des teneurs totales par fraction) n'a pas été faite par manque de matière. Toutefois, des analyses chimiques qualitatives de certains majeurs et du plomb et du zinc ont été réalisées par SR-XRF car cela permet de travailler sur des quantités plus faibles (Chapitre V -).

III.1. Bilan granulométrique

Le bilan de masse à deux profondeurs est présenté dans le Tableau 17 pour chaque fraction granulométrique. Le sédiment est composé en majorité par des fractions fines < 50 µm (76 et 64 % pour la surface et le fond de fosse respectivement). Ce matériau sédimentaire est généralement caractérisé par une prédominance (en, masse) des fractions inférieures à 50 µm. Ainsi (Tack et al. 1996) montrent que 64 % de leur sédiment est composé par des particules < 50 µm, (Caille et al. 2003) estiment cette proportion à 92,4 % et (Isaure et al. 2002b) à 70 %.

Une perte de matériel est reportée entre chaque séparation pour une perte totale raisonnable d'environ 6 % de la prise initiale. Étant donné que les séparations sont réalisées pour moitié sous eau, les pertes doivent être composées de matière organique (dont la densité est inférieure à celle de l'eau) et potentiellement par des particules très fines dont la densité est égale ou inférieur à celle de la MO. Cela pourrait conduire à une sous-estimation de la proportion de fines.

Tableau 17 - Bilan de masse pour chaque fraction granulométrique.

Echantillon	Masse totale sèche (g)	Répartition granulométrique (%)							Somme calculée (%)	Perte de masse (%)
		>500	500-200	200-100	100-50	50-20	20-2	<2		
Surface (0-20 cm)	75.74	3.4	1.0	2.4	10.7	15.8	57.7	2.6	93.6	6.4
Fond de fosse (130-140 cm)	54.13	8.7	2.7	4.2	14.9	14.8	48.4	0.7	94.4	5.6

Etant donné que la majorité du sédiment est composé par des grains de taille inférieure à 50 µm, cette fraction < 50 µm a été passée au SediGraph (Figure 21) pour deux échantillons. L'échantillon de surface est composé de particules plus dispersées en termes de taille de grains que celui du fond de fosse. En effet, il est composé par des grains répartis principalement entre 4 granulométries : 1,4, 2,8, 7,7 et 14 µm tandis que l'échantillon profond présente 1 pôle majoritaire à 11,2 et un pôle minoritaire à 1,4 µm. D'après l'annexe 3 qui reprend les résultats donnés par le SediGraph et si on considère que 100 % des particules ont un diamètre moyen inférieur à 50 µm, alors :

- 89 et 86 % des particules (pour l'échantillon de surface et l'échantillon profond respectivement) ont un diamètre moyen < 20 µm ;
- 70 et 61 % des particules de la surface et de la profondeur respectivement ont un diamètre moyen < 10 µm ;
- Et 30 et 28 % des particules de la surface et de la profondeur respectivement ont un diamètre moyen < 2 µm.

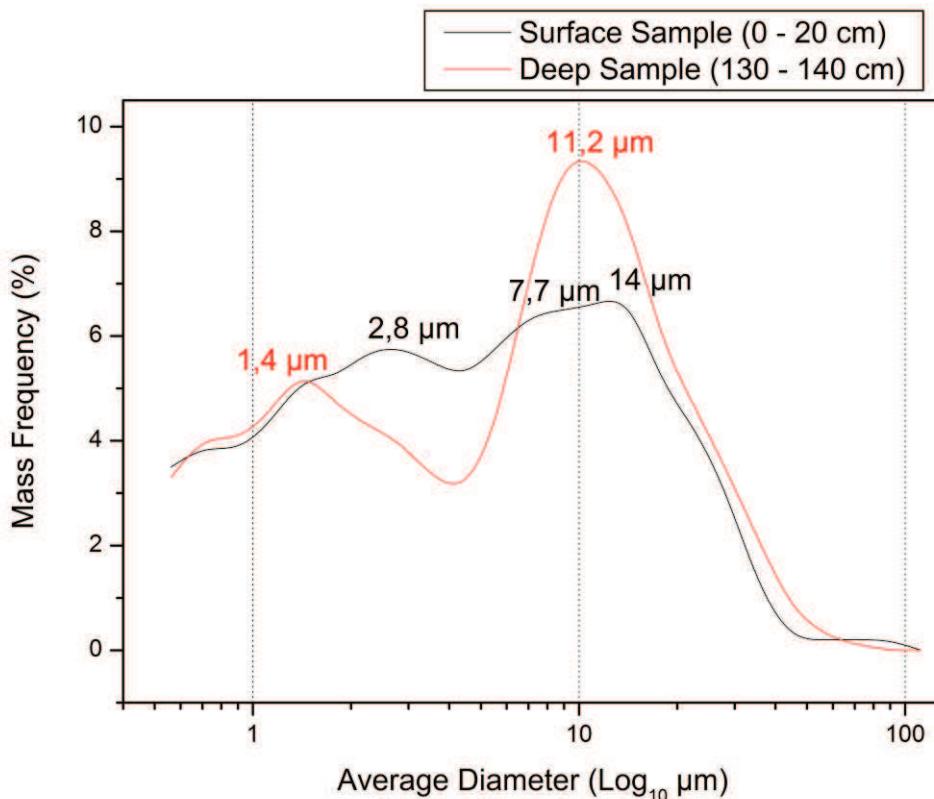


Figure 21 - Fréquence des particules (%) en fonction du diamètre des particules (échelle μm logarithmique) pour deux échantillons de surface et de fond de fosse < 50 μm .

III.2. Détermination de la composition minéralogique des fractions granulométriques par DRX

Des mesures par diffraction des rayons X sont réalisées pour deux échantillons (surface et profondeur) répartis chacun en 6 classes granulométriques : 500-200 μm , 200-100 μm , 100-50 μm , 50-20 μm , 20-2 μm et < 2 μm . Il s'agit ici d'étudier la répartition des phases minéralogiques en fonction de différentes classes granulométriques. Les résultats sont présentés en Figure 22.

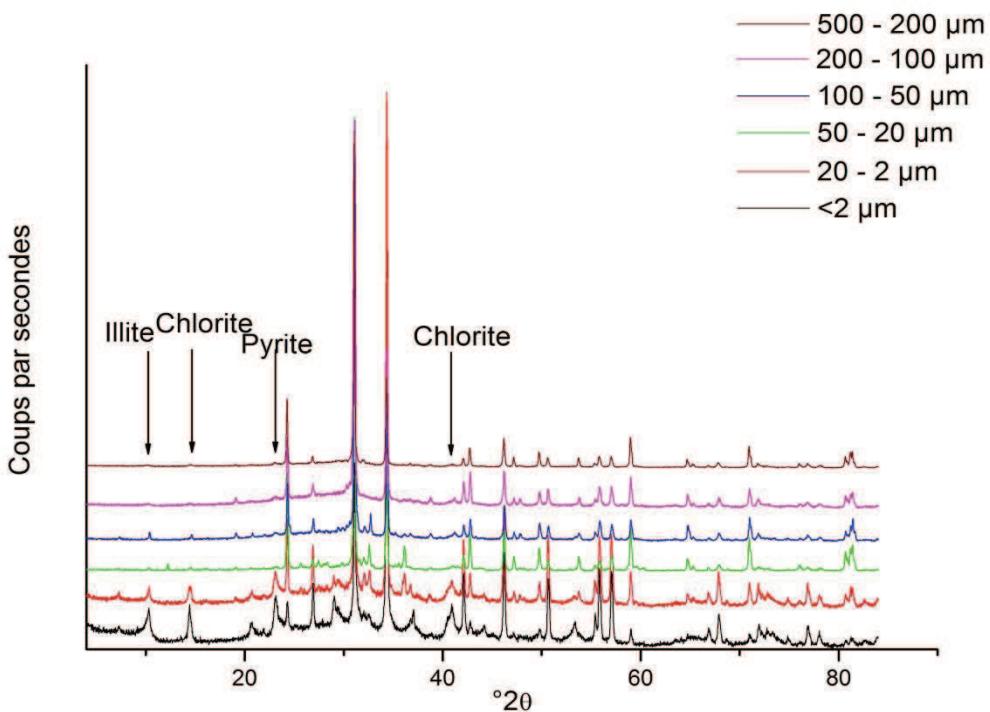


Figure 22 - Diagrammes de poudre de diffraction des rayons X de l'échantillon de surface séparé en différentes classes granulométriques : 500-200 μm, 200-100 μm, 100-50 μm, 50-20 μm, 20-2 μm et <2 μm.

Les deux phases majeures qui sont détectées dans toutes les fractions sont le quartz (Qz) et la calcite (Cc). Des différences entre les espèces détectées apparaissent pour les fractions granulométriques 20-2 μm et < 2 μm. Tout d'abord, leurs diffractogrammes correspondant présentent un aspect bombé entre les angles 20 et 40 °2θ qui est caractéristique de la présence de phases amorphes. De plus, les pics caractéristiques de la pyrite et des deux argiles chlorite et illite apparaissent.

Des proportions ont été établies pour la teneur en calcite dans les fractions granulométriques. Le seuil de détection était de l'ordre de 5 %. Compte tenu de cette limite de détection élevée, on peut difficilement donner des tendances d'enrichissement ou d'appauvrissement. Donc un facteur d'enrichissement en calcite et en quartz (FE) se rapportant à la teneur totale a été calculé comme suit :

$$FE = c/T$$

FE s'exprimera en %, c étant la proportion (%) de calcite dans chaque fraction granulométrique, et T la teneur totale (%) en calcite mesurée dans le sédiment total. La teneur totale en calcite prise en compte est celle donnée par la calcimétrie de Bernard. Les résultats sont présentés dans le Tableau 18. Il semblerait que la calcite soit plus concentrée dans la fraction (20-2 μm) pour les deux échantillons. En effet elle représente 50 à 45 % de la fraction 20-2 μm. Pour l'échantillon de surface, la fraction de granulométrie inférieure à 2 μm est composée à 40 % par de la calcite.

Tableau 18 - Teneurs (%) en calcite et en quartz pour chaque fraction granulométrique et facteur d'enrichissement (FE %) de chaque fraction par rapport au sédiment total.

Echantillon de surface (0-20 cm)							
	Total	500-200 µm	200-100 µm	100-50 µm	50-20 µm	20-2 µm	<2 µm
Calcite	17	30	30	30	25	50	40
FE		2	2	2	1	3	2
Echantillon de profondeur (130-140 cm)							
	Total	500-200 µm	200-100 µm	100-50 µm	50-20 µm	20-2 µm	<2 µm
Calcite	17	40	30	15	20	45	15
FE		2	2	1	1	3	1

Les diagrammes DRX de la fraction < 2 µm mesurés pour les deux échantillons ne présentent pas de différences en fonction de la profondeur (Figure 23).

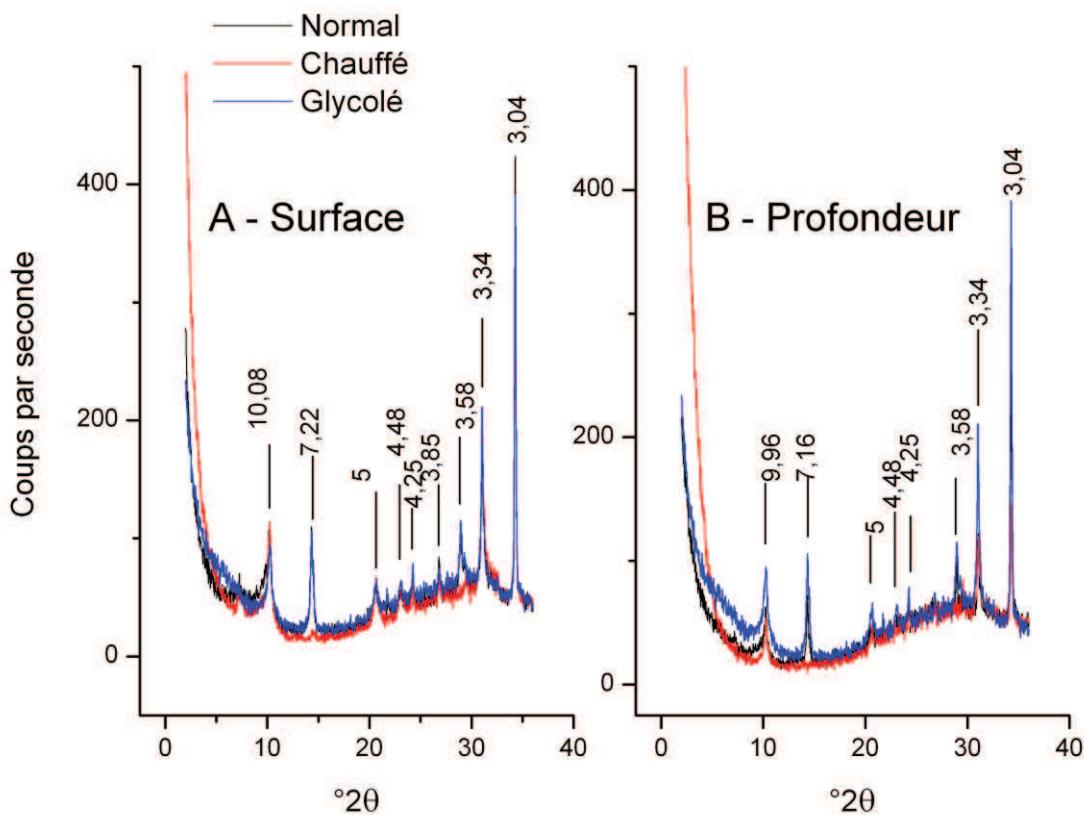


Figure 23 - Diagrammes argile de diffraction des rayons X des échantillons de surface (0-20 cm) et de fond (130-140 cm) de fosse séparés en classe granulométrique < 2 µm. Les valeurs dhkl des réflexions caractéristiques sont indiquées en angströms.

III.3. Analyses chimiques des fractions granulométriques par SR-XRF

Pour deux profondeurs, chaque poudre de fraction granulométrique est analysée en fluorescence X sur la ligne DiffAbs à 14 500 eV (Figure 24). Chaque spectre a été normalisé en fonction du temps de comptage et par l'intensité intégré du pic élastique.

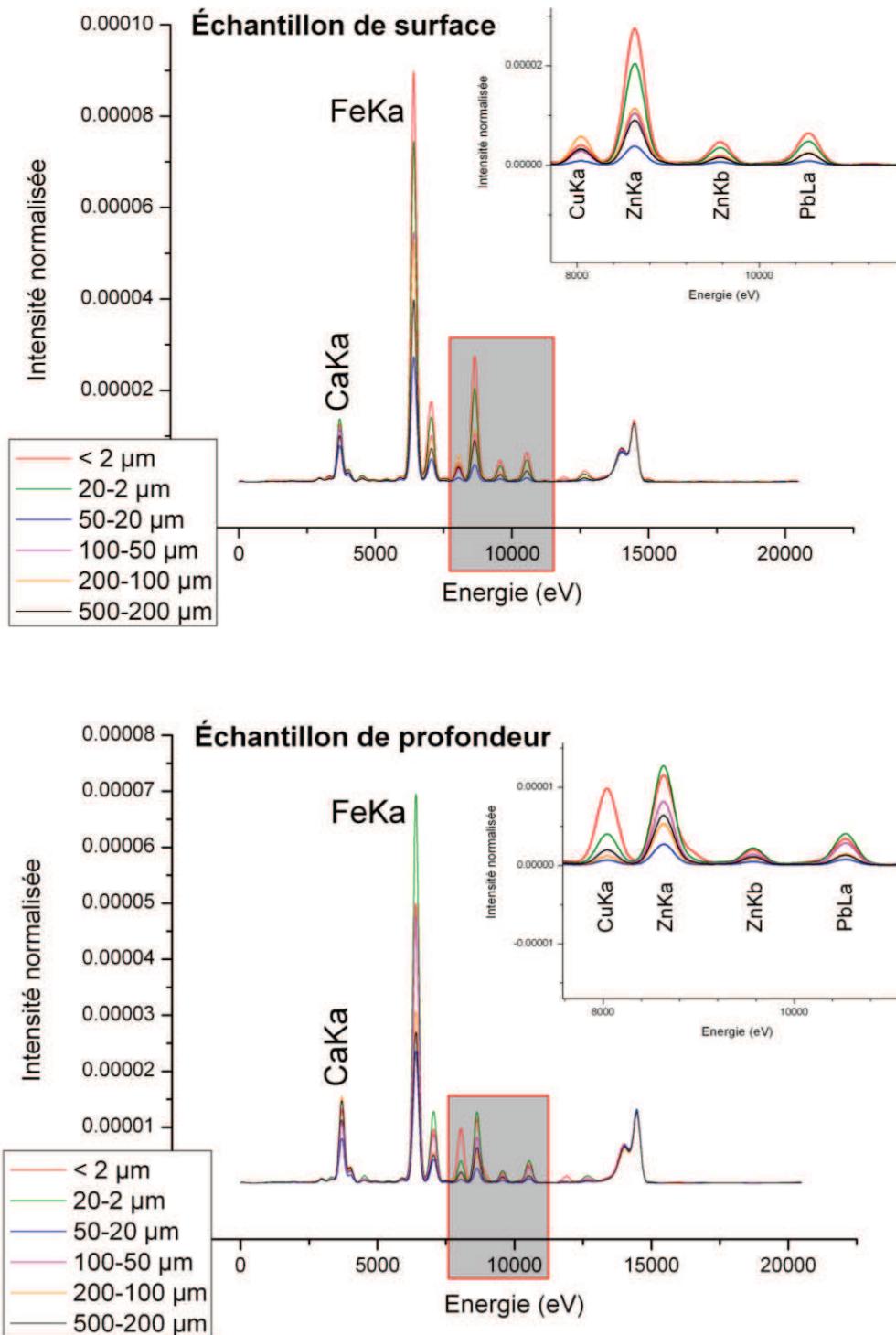


Figure 24 - Spectres XRF normalisés en fonction de l'intensité du pic élastique et du temps de comptage (s). Les analyses sont enregistrées à 14500 eV sur des échantillons de surface et de profondeur séparés en 6 fractions granulométriques.

En surface, le calcium et le fer sont majoritaires dans les fractions fines : 20-2 µm et < 2 µm et dans la fraction 100-50 µm. Les même observations sont faites pour le fer en profondeur. Concernant le calcium en profondeur, d'après ces mesures, il est réparti de façon plus importante dans les fractions 200-100 et 500-200 µm. La proportion de Zn et Pb dans chaque fraction est représentée dans la Figure 25, elle a été calculée pour chaque profondeur à partir de l'intensité des pics (Figure 24). Le zinc et le plomb dans les échantillons de surface sont majoritairement répartis dans les fractions fines < 2 µm et 20-2 µm. La même tendance est observée pour les échantillons de profondeur.

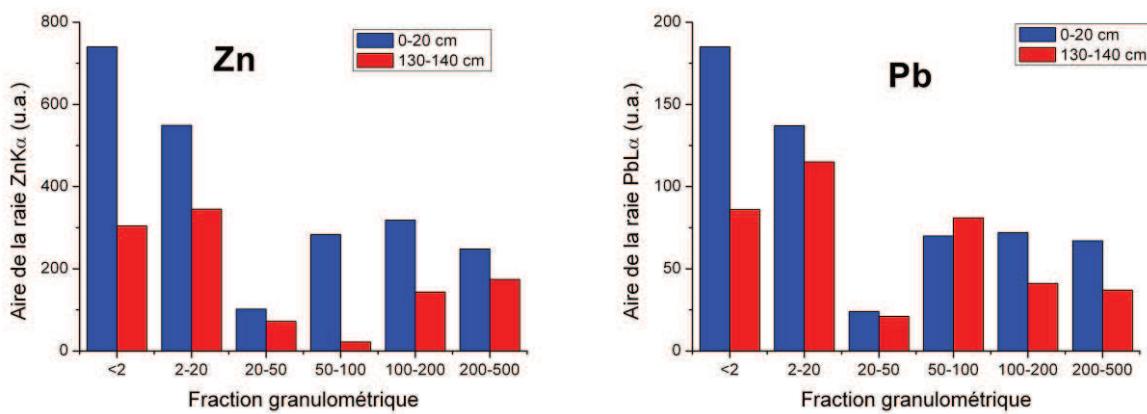


Figure 25 – Répartitions élémentaires (Zn et Pb) en fonction de la fraction granulométrique pour deux profondeurs

IV. Conclusions

Les deux types de compartimentation du sédiment appliqués ont permis d'associer le zinc et le plomb 1) à des fractions minéralogiques solubilisées par attaques chimiques d'une part et 2) à des fractions granulométriques d'autre part.

Les dosages d'éléments dans les liquides d'extraction chimiques séquentielles ont permis de mettre en évidence que 80 % du plomb et 60 % du zinc sont extraits dans la fraction soluble au chlorure d'hydroxylamine - dite « réductible », puis 12 et 35 % de Pb et Zn sont extraits dans la fraction soluble à l'acétate d'ammonium - dite « soluble à l'acide » (Piou et al. 2009b). Les mesures dans les résidus solides d'extraction confirment le lien entre la présence de fer et de Zn et Pb. Concernant ce qui se passe dans l'étape 2 d'extraction chimique, on peut envisager que des phases, autres que les phases carbonatées, et porteuses de Zn et Pb, sont extraites lors de l'étape 2. La nature minéralogique de ces phases n'a pas pu être déterminée par DRX. Les analyses en SR-XRF informent cependant sur le fait que le phosphore a un comportement similaire à celui du calcium, à savoir qu'il est moins concentré dans le résidu ayant subi l'attaque n°2, suggérant que des phases phosphatées ont pu être extraites. Les mesures d'absorption X au seuil du fer sur 4 résidus tendent à montrer que le résidu R3 est plus riches en Fe²⁺ que les résidus R1, R2 et R4.

Les résultats d'extraction chimique séquentielle permettent donc d'aiguiller pour le choix des phases à analyser en microscopie. Les études seront donc dans un premier temps tournées vers l'analyse des phases d'oxydes de fer et de manganèse, des carbonates et des phases phosphatées.

La séparation du sédiment en fractions granulométriques indique que plus de 2/3 du sédiment sont composés de particules < 50 µm (76 % et 64 % pour des échantillons de surface et de profondeur respectivement). Les mesures de DRX ne montrent pas de différences majeures entre la composition minéralogique des échantillons de surface et ceux de profondeur. Les mesures de SR-XRF permettent d'affirmer que la majorité du zinc et du plomb est concentrée dans les fractions fines (dont la taille des grains est < 2 µm et comprise entre 20-2 µm).

Ces résultats suggèrent que comme les phases riches en Zn et Pb seront en majorité des phases micrométriques, des techniques de micro-analyses bien résolues spatialement seront indispensables pour l'identification des porteurs.

Chapitre V - Etude des phases porteuses de zinc et de plomb

Il s'agit donc dans ce chapitre d'étudier le sédiment et ses phases minéralogiques de façon ponctuelle, à travers l'utilisation de techniques bien résolues spatialement et quantitativement. Les échantillons analysés sont préparés en lames minces, ce qui permet d'étudier les phases de l'échelle micrométrique (à l'aide de la MSE et de la fluorescence-x micro-focalisée) à quelques centaines de micromètres (via la microscopie optique et le MEB).

L'utilisation de techniques microscopiques et spectroscopiques permet alors d'identifier la nature chimique des éléments constitutifs des phases minéralogiques et de quantifier, selon la technique utilisée, leurs proportions parmi ces phases.

Le couplage des analyses menées sur des compartiments du sédiment (les fractions granulométriques et les fractions séparées par extractions chimiques) nous informe sur :

- Le fait que les fractions fines < 50 µm semblent concentrer les éléments zinc et plomb
- Le fait que le zinc et le plomb sont corrélés avec les fractions de type oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse ainsi que les fractions présumées carbonatées et potentiellement phosphatées.

En pratique, ce seront ces phases ou ces fractions préalablement identifiées comme porteuses de zinc et de plomb qui seront étudiées via des analyses ponctuelles ainsi que des cartographies de répartition chimiques. Le but est de pouvoir confirmer ou non possibilité de ces phases à s'associer à Zn et Pb et d'identifier les autres phases potentiellement porteuses.

I.Préparation des échantillons

Différents modes de préparation de lames minces ont été appliqués (cf. tableau récapitulatif en annexe 4). Ils portent principalement sur le mode de séchage (aucun, à l'étuve à 37 °C, à 105 °C, à l'aide d'un lyophilisateur), le choix de la résine d'imprégnation (trois résines testées : l'araldite, la LR White, la GBS) et sur le mode de polissage (à sec, avec alcool, avec du White Oil).

II.Tехniques analytiques

II.1. Microscopie optique

L'observation préliminaire des échantillons est effectuée au microscope optique Olympus BH-2 sur des lames minces polies afin de caractériser les phases minérales, organiques et amorphes (identification de phases, morphologie), et les relations texturales entre ces phases. Les observations en lumière naturelle transmise (LN et LP) permettent l'identification des minéraux transparents (dont certains hydroxydes de fer, l'hématite, les silicates, les carbonates, les phosphates, les sulfates, les oxydes de titane). Les observations en lumière réfléchie (LR) permettent l'identification des minéraux opaques (magnétite, les sulfures, les particules métalliques, la matière organique).

II.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Les observations au microscope optique des lames minces polies ont été complétées par des observations au microscope électronique à balayage (MEB). Elles ont été réalisées au BRGM sur un

JEOL JSM 6100 équipé d'une microanalyse par Dispersion d'Énergie (EDS) NORAN QUEST et dont la source d'électrons est donnée par un filament tungstène, à l'université d'Orléans sur le MEB Hitachi S4500 équipé d'un canon à émission de champ (MEB-FEG), et au CEMHTI-IRAMAT sur un MEB environnemental, PHILIPS XL 40 ESEM.

Les lames minces polies ont été préalablement recouvertes d'une couche conductrice (carbone, 20 nm) sauf dans le cas des observations au MEB environnemental du CEMHTI – IRAMAT.

Les observations en électrons secondaires (SE) permettent de déterminer la morphologie des grains. Les observations en électrons rétrodiffusés (BSE) permettent de mettre en évidence les contrastes chimiques de phase. Des analyses chimiques qualitatives ponctuelles et sur zones ont été réalisées avec un détecteur de type EDS (Energy Dispersive Spectrometer) sur les phases repérées préalablement. Des cartographies de répartition élémentaire ont été réalisées à différentes échelles (de la centaine à la dizaine de microns) afin de compléter l'identification et les relations texturales de phases.

II.3. Microsonde Électronique (MSE)

En complément du MEB, des analyses chimiques quantitatives ponctuelles et des cartographies de répartition élémentaire sur lame mince polie métallisée ont été réalisées avec une microsonde électronique (MSE) de type Cameca SX50 équipée d'un détecteur WDS (Wavelength Dispersive Spectrometer).

Les conditions analytiques de la MSE ont été adaptées en fonction de l'objectif de travail et seront discutées dans la partie résultats.

Tableau 19 - Composés standards utilisés pour les analyses élémentaires à la MSE.

Element	Seuil	Standard
K	K α	Orthoclase $KAlSi_3O_8$
Si	K α	Albite $NaAlSi_3O_8$
Fe	K α	Hematite Fe_2O_3
Ca	K α	Wollastonite $CaSiO_3$
Na	K α	Albite $NaAlSi_3O_8$
Ti	K α	Pyrophanite $MnTiO_3$
Al	K α	Corindon Al_2O_3
S	K α	Sphalérite ZnS
Zn	K α	Sphalérite ZnS
Mg	K α	Oxyde de Manganèse MgO
Ba	L α	Barite $BaSO_4$
Sr	L α	Célestine $SrSO_4$
Pb	M α	Galène PbS

Les analyses élémentaires ont été réalisées en employant 4 spectromètres. A titre d'exemple, le calcium Ca K α et le plomb Pb M α ont été analysés en utilisant un cristal PET (pentaerythritol) et le zinc Zn K α en utilisant un cristal LIF (Lithium Fluoride). Les composés standards utilisés étaient des minéraux naturels bien caractérisés ou des composés synthétisés. Ils sont reportés dans le Tableau

19. Le modèle de correction de matrice PAP a été utilisé pour les microanalyses quantitatives (Pouchou and Pichoir 1991). Les soustractions de la ligne de base ont été réalisées pour chaque analyse en prenant en compte les potentielles interférences entre les raies. Les limites de détection sont calculées selon la méthode décrite par (Ancey, Bastenaire and Tixier 1978).

Les carbonates, les phosphates, les sulfates et les hydroxydes de fer sont des minéraux fragiles sous le faisceau de la microsonde. Pour la détermination de la composition chimique des éléments majeurs (Si, Al, Ca, Fe), les minéraux ont été analysés avec une tension d'accélération de 15 kV et une intensité de faisceau de 15 nA. Pour la détermination des éléments traces Pb et Zn, une tension d'accélération de 25 kV et une intensité de faisceau de 50 nA ont été utilisées pour améliorer la limite de détection. Différents temps de comptage ont été utilisés pour l'acquisition des analyses élémentaires, cela sera discuté plus loin.

II.4. Cartographies de répartition chimique par SR- μ XRF

Des mesures en micro-XRF ont été réalisées au synchrotron DIAMOND Light Source à Didcot (Grande Bretagne) sur la ligne I18. La taille du faisceau était de l'ordre de $3 \times 3 \mu\text{m}$ et l'énergie incidente de 16,5 KeV. Un détecteur solide au germanium à 9 éléments et placé perpendiculairement au faisceau d'électrons a été utilisé pour mesurer le signal de fluorescence de l'échantillon. Des cartographies de répartition élémentaire ont été effectuées dans la gamme d'énergie 4 à 16,5 KeV. Le traitement des données est effectué à l'aide du logiciel PyMCA.

III. Description des sédiments en lames minces

Les échantillons prélevés sont des sédiments à charge détritique importante. La charge détritique comporte deux composantes : naturelle et anthropique.

La **composante détritique naturelle** est constituée par :

- Une fraction silteuse à quartz dominant (SiO_2) (Figure 26) et feldspaths potassique (KAlSi_3O_8) et plagioclase ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)
- Une fraction argileuse fine et disséminée. Elle est constituée par des particules silicatées comme des micas de type glauconite (Figure 27) pouvant atteindre $100 \mu\text{m}$. Des petits amas argileux sont aussi observés, de type chlorite (Figure 28).
- Des grains de roche carbonatée de tailles variables. Certains grains de calcite (CaCO_3) atteignent plusieurs millimètres. Des dolomites ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) sont également observées.
- De la matière organique apportée directement par le sédiment du canal ou issue de la décomposition de la matière végétale présente en surface du sédiment après sa mise en dépôt (Figure 29).

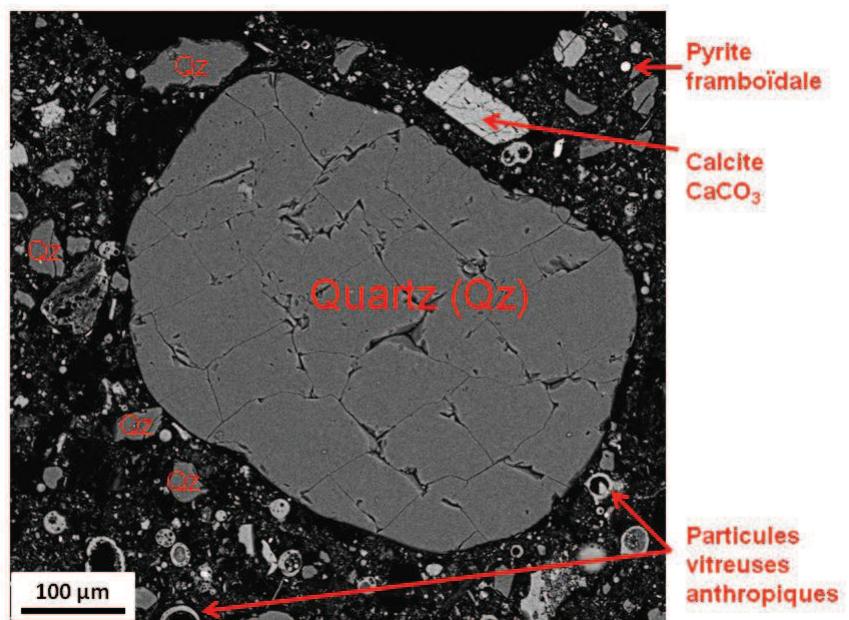


Figure 26 - Image en électrons rétrodiffusés (MEB) illustrant l'hétérogénéité chimique, morphologique et granulométrique du sédiment. Plus particulièrement, on observe des quartz (SiO_2) prépondérants de différentes tailles et disséminés dans l'échantillon. Lame LRW1Z03.

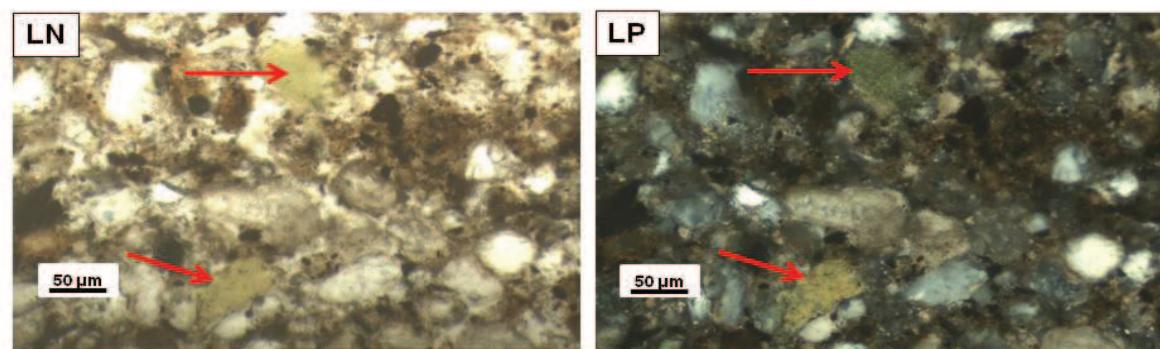


Figure 27 - Amas argileux de type glauconite ($\text{K}, \text{Na}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg})_2((\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$). Lame LRW4Z04.

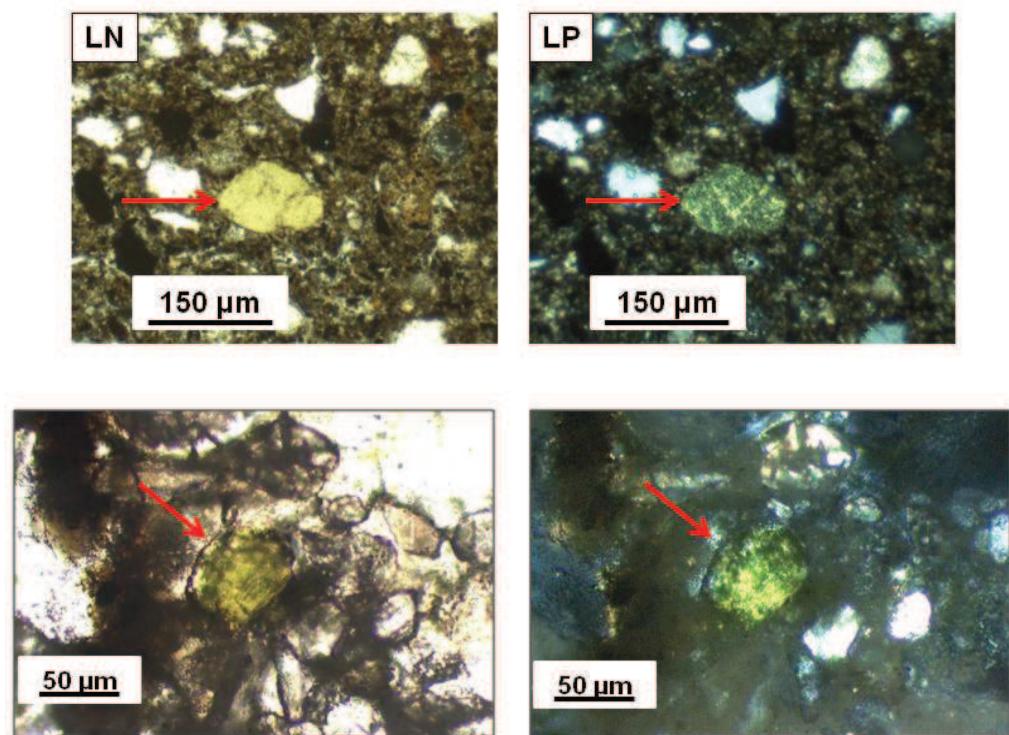


Figure 28 - Amas argileux de type glauconite ou chlorite. Lames LRW3 et LyLRW6C.

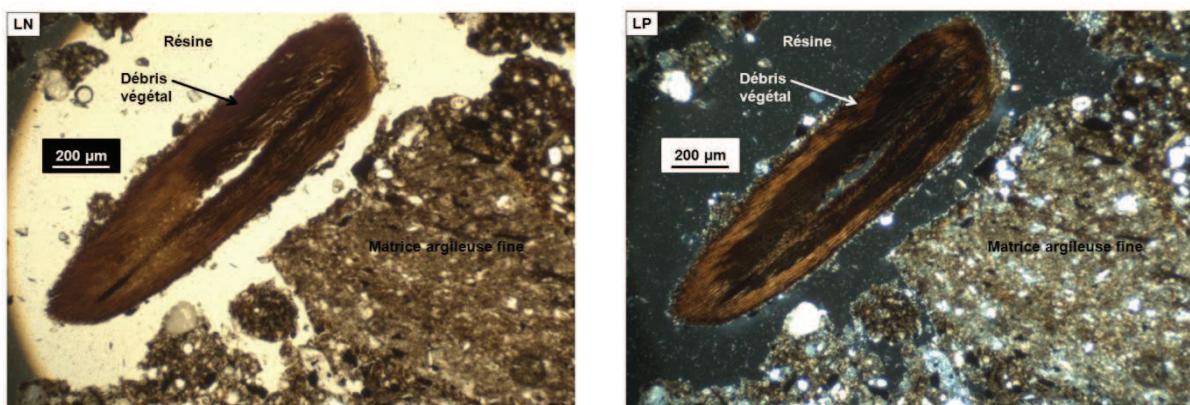


Figure 29 - Matière organique sous forme de débris végétal. Lame LRW4Z02.

La **composante détritique anthropique** est constituée par des scories définies comme étant des résidus de particules issues de la métallurgie. Elles présentent des morphologies différentes mais sont toutes caractérisées par une forte brillance en BSE (MEB) et sont donc chimiquement constituées par des éléments lourds (*i.e.* à fort numéro atomique). On distingue donc :

- Des grains angulaires et opaques en LN et LP (Figure 30).
- Des structures sphériques et vitreuses (Figure 31) signant une origine de fusion sidérurgique (Isaure et al. 2001).
- Des scories (résidus de processus pyro-métallurgiques).

- Des silicates de Zn (de type willémite), des oxydes de Zn de type gahnite ($ZnAl_2O_4$)
- Des particules de nature indéterminée (Figure 32)

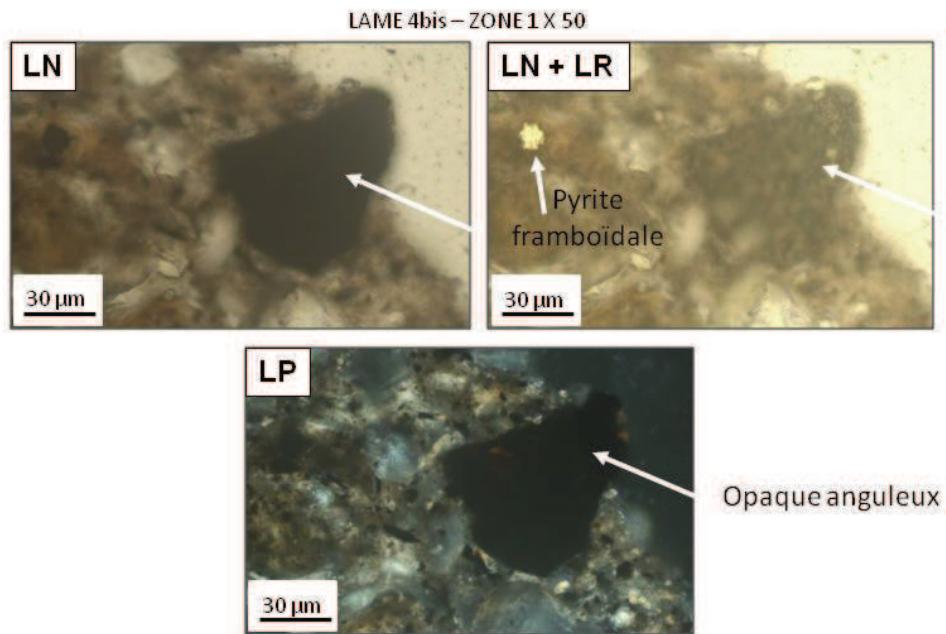


Figure 30 - Image de microscopie optique d'un opaque anguleux et d'une pyrite framboïdale. Echantillon de profondeur.
Lame LRW4bisZ01.

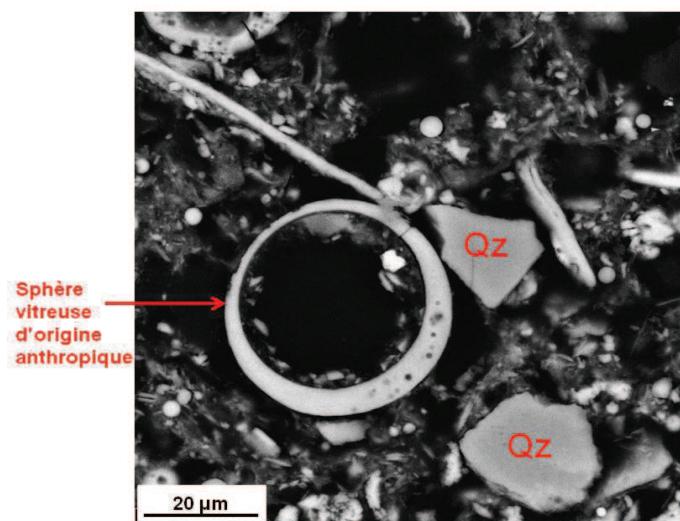


Figure 31 - Image en électrons rétrodiffusés (MEB) d'une particule sphérique creuse, de nature vitreuse, et d'origine détritique anthropique. Lame LRW1Z03.

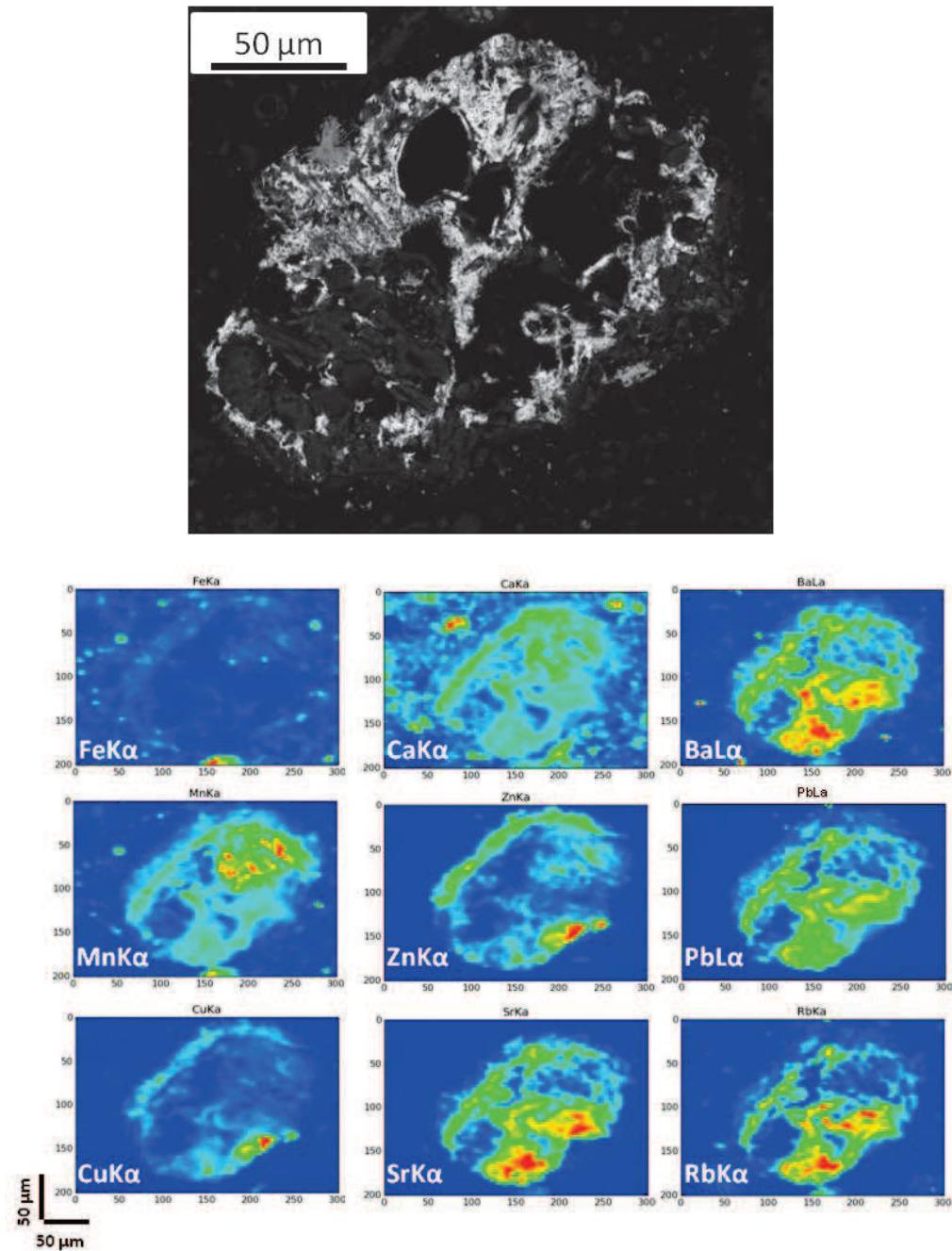


Figure 32 – Mise en évidence d'une particule d'origine anthropique de nature indéterminée. Image BSE (haut) et cartographies de répartition élémentaire (bas) de Fe, Ca, Ba, Mn, Zn, Pb, Cu, Sr, Rb. Echantillon de surface.

Les grains détritiques sont partiellement cimentés par des phases diagénétiques dont la formation reste indéterminée. Mais deux hypothèses sont formulées sur l'origine de formation de ces phases diagénétiques : en condition anoxique lorsque le sédiment est sous eau (*i.e.* dans le canal) et après sa mise en dépôt sur site. Les particules diagénétiques au sens large, *c'est-à-dire* issues des deux processus de formation cités ci-dessus, sont :

- Les pyrites (FeS_2) (Figure 33Figure 34, Figure 35)
- Les micro-carbonates, *i.e.* les carbonates de taille micrométrique ou sub-micrométrique (Figure 33)

- Les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse. Ils sont présents sous forme de particules fines et de coatings par recouvrement de particules de nature chimique différente (Figure 38Figure 48Figure 49).

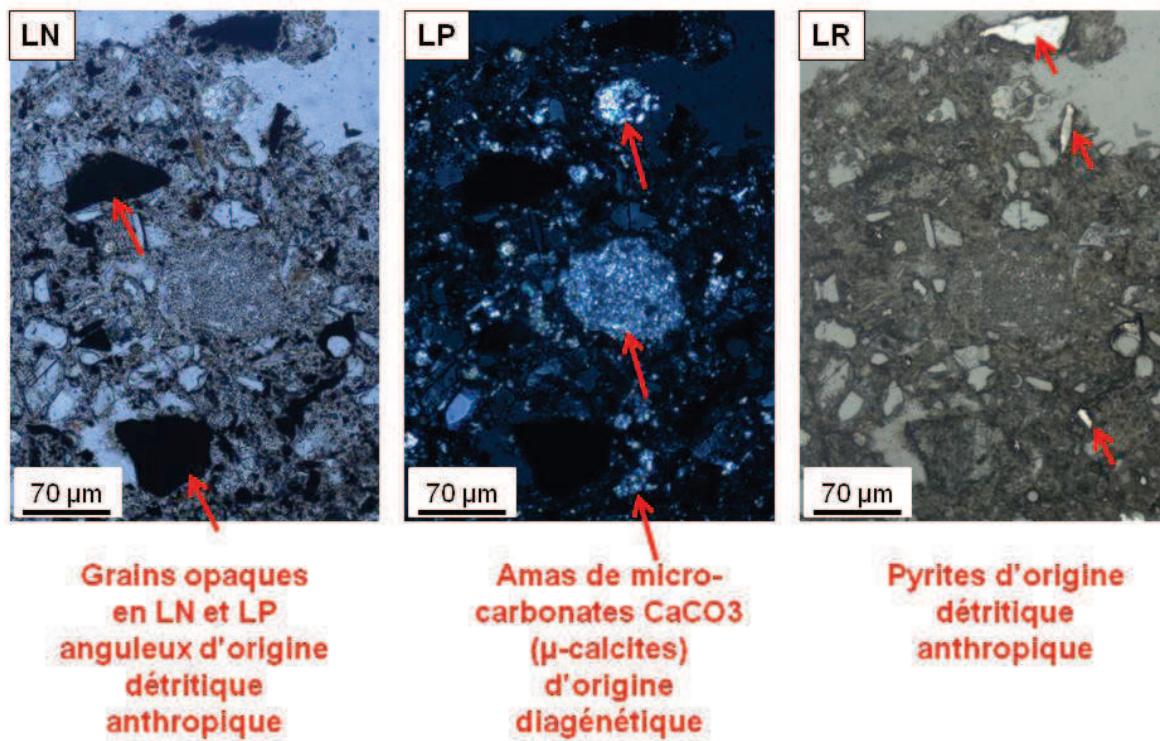


Figure 33 - Images de microscopie optique illustrant des grains détritiques comme des opaques anguleux et des pyrites, ainsi que des grains d'origine diagénétique comme les amas de micro-calcites (dont la taille unitaire est de l'ordre du micromètre)

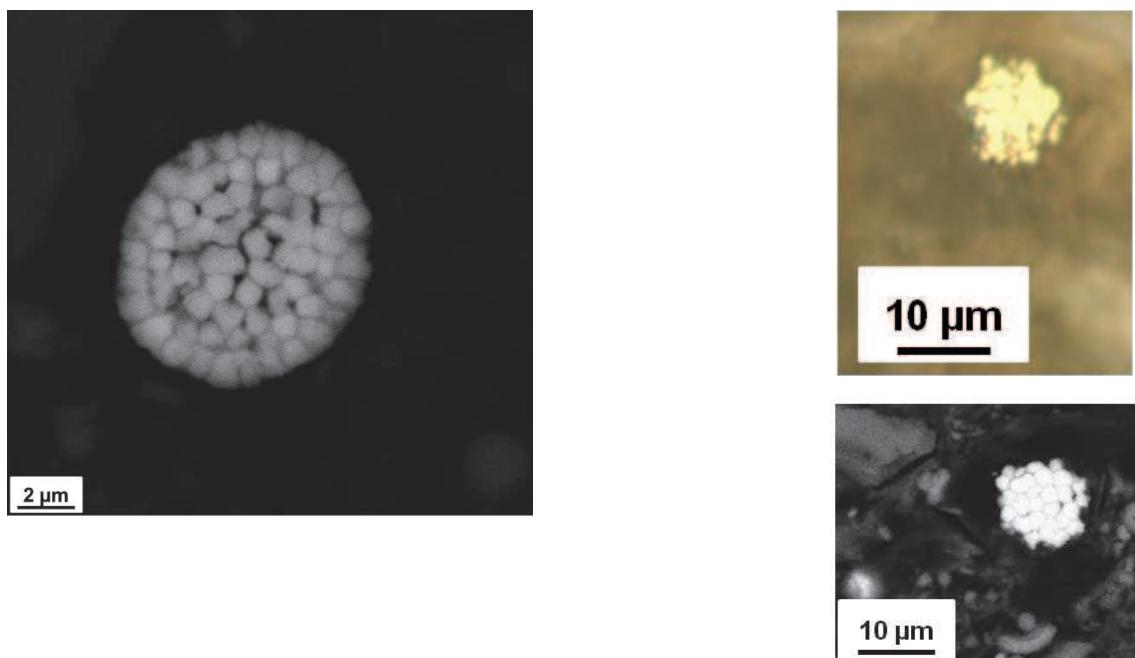


Figure 34 -Pyrites framboïdales en BSE (MEB) et en lumière naturelle et réfléchie d'origine diagénétique

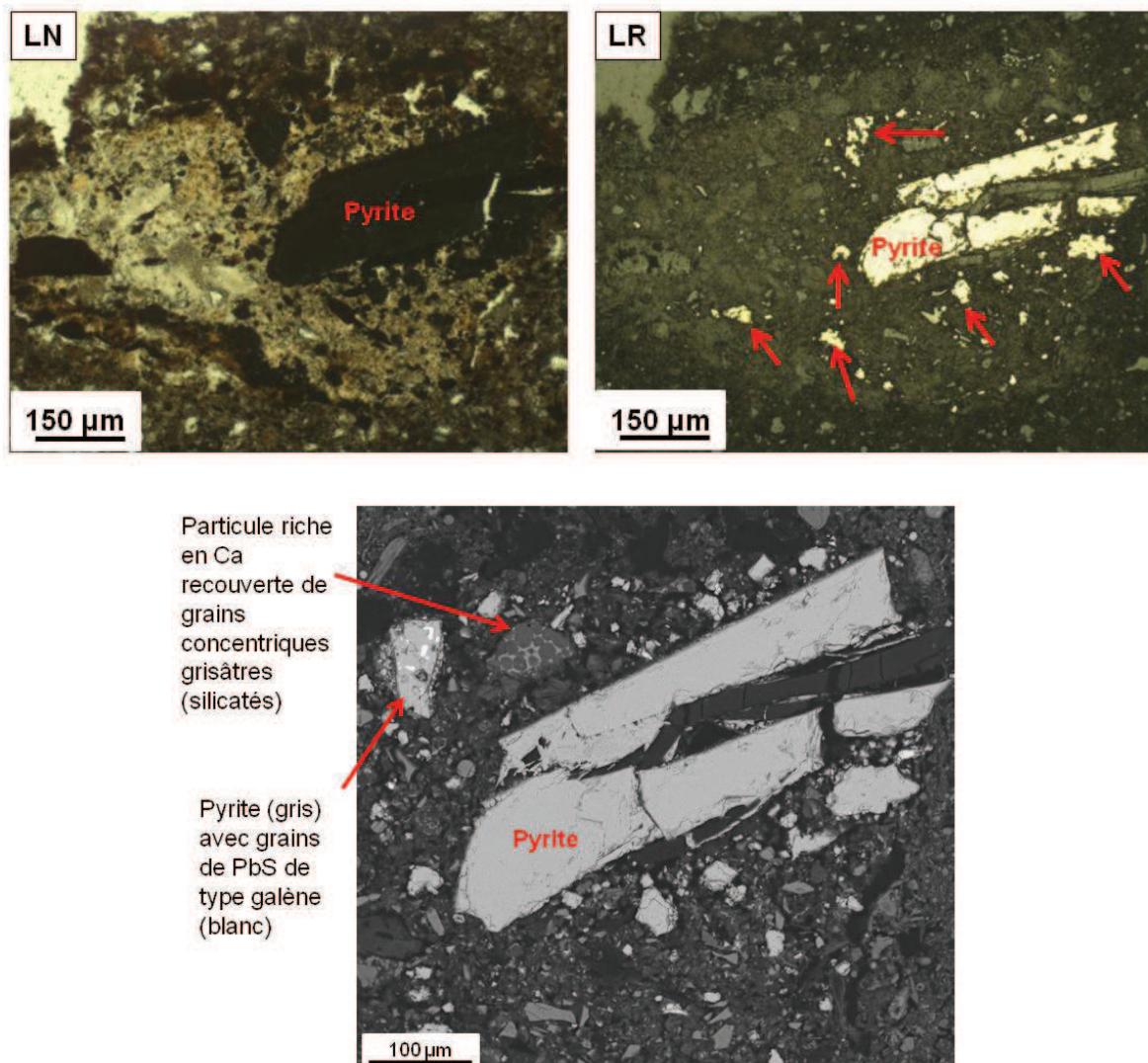


Figure 35 - Pyrites en LN et LP (microscopie optique) et en électrons rétrodiffusés (MEB). Origine détritique probablement anthropique étant donnée l'association Pyrite/Galène observée dans le grain en haut à gauche pouvant résulter d'un processus minier. Lame LRW3.

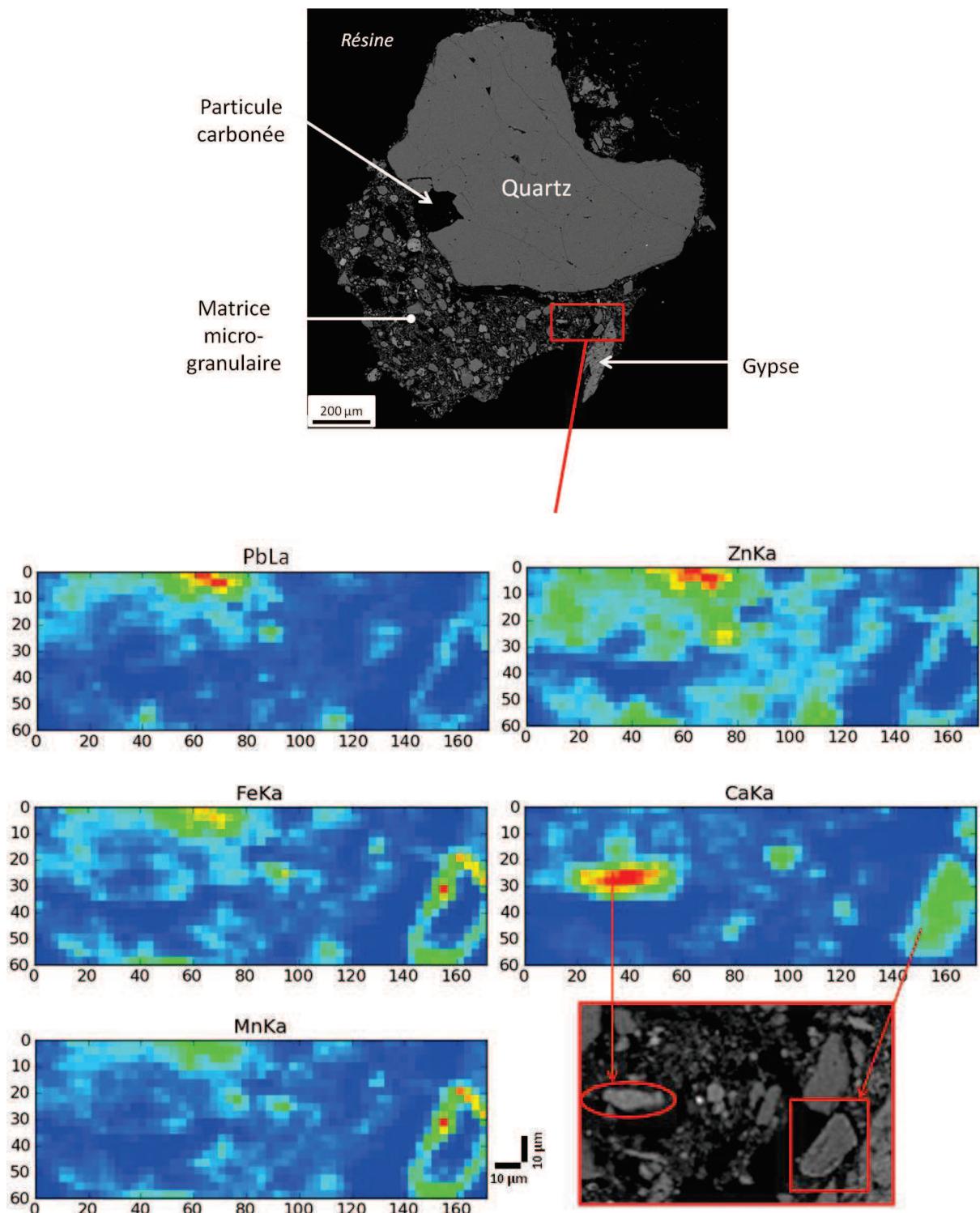


Figure 36 - Image BSE (haut) d'un échantillon de surface et cartographies de répartition (μ -XRF) du plomb, zinc, fer, calcium et manganèse d'une zone. Mise en évidence du caractère diffus de Zn dans la matrice, de l'absence de Zn et Pb dans le carbonate de Ca-Mg, d'un coating d'hydroxyde de Fe et Mn (autour du grain de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) portant Zn et Pb.

Enfin, des particules d'**origine indéterminée** sont observées :

- Le gypse (CaSO_4) (Figure 37), la barytine (BaSO_4) (Figure 38), de la célesto-barytine ($(\text{Ba}, \text{Sr})\text{SO}_4$) et plus généralement des sulfates
- La sphalérite ZnS

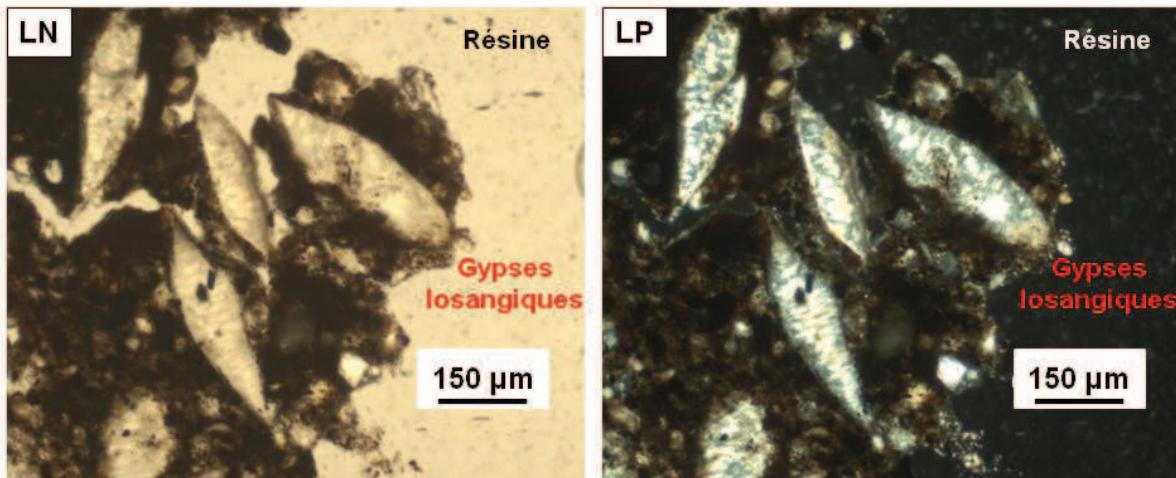


Figure 37 - Gypses $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de forme losangique en LN et LP

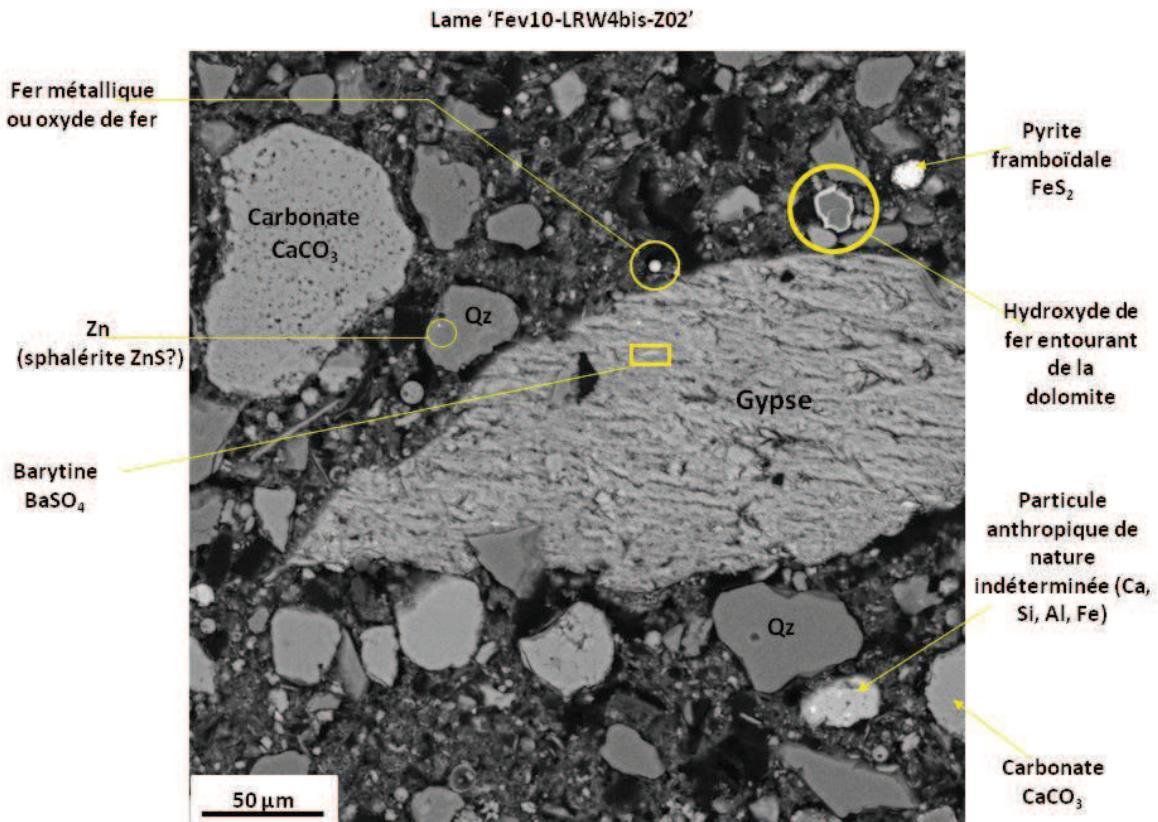


Figure 38 - Image BSE (MEB) d'un échantillon de profondeur mettant en évidence un gypse (CaSO_4), le quartz (Qz) omniprésent, des carbonates de calcium, un sulfate de baryum (barytine), de la pyrite framboïdale, un carbonate de Mg (dolomite) entouré par un coating d'hydroxyde de fer, une particule d'oxyde de Fe ou fer métallique, une particule riche en Zn (Sphalérite ?) et une particule anthropique de nature indéterminée. Lame LRW4bisZ02.

IV. Localisation des éléments zinc et plomb parmi les phases et analyses quantitatives

La localisation du zinc et du plomb parmi les phases porteuses est réalisée soit par analyses ponctuelles soit par cartographies de répartition élémentaire. Les cartographies de répartition des éléments sur lames minces sont réalisées par MEB, MSE ou par SR- μ XRF.

Les résultats des attaques chimiques séquentielles suggèrent que le plomb et le zinc sont majoritairement concentrés dans la fraction « réductible » représentant les phases d'oxydes et d'hydroxydes de fer et de magnésium puis dans la fraction « soluble à l'acide » censée représenter les phases carbonatées. Donc ce sont ces phases qui ont tout d'abord été analysées en réalisant des cartographies de répartition chimiques ainsi que des analyses quantitatives par MSE. L'hypothèse de phases phosphatées (dont la dissolution est conjointe à celle des carbonates dans la fraction « soluble à l'acide ») comme phases porteuses va être testée ici.

Un autre critère est utilisé pour déterminer les phases à analyser. Il est basé sur les contrastes chimiques des éléments en BSE. Ainsi, les éléments lourds (avec un numéro atomique élevé) apparaissant très brillants en BSE (les pyrites, les scories) signent la présence d'éléments « lourds » (*i.e.* à numéro atomique élevé comme Zn, Pb mais aussi Fe, Ba, Sr).

Les résultats qui sont présentés ci-dessous concernent les phases ferrifères et carbonatées. Les analyses des quartz (SiO_2), des débris végétaux, des particules carbonées ne montrent pas de corrélation avec la présence de Zn et de Pb.

IV.1. Analyses d'hydroxydes de fer secondaire dans une zone réactionnelle avec une phase phosphatée

Plusieurs zones composées par des phosphates de calcium $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ sont analysées en plusieurs points le long de transects qui sont présentés sur la Figure 39. Les résultats d'analyses quantitatives à la MSE sont reportés dans les Tableau 20 et Tableau 21. La phase phosphatée au cœur de la particule du cercle 5 (zone blanche en image BSE Figure 39) présente une formule structurale (annexe 6) proche de celle de l'apatite : $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$.

La somme des oxydes (en poids %) est basse pour certaines analyses d'une part parce que la phase est hydroxylée et d'autre part probablement parce qu'elle est poreuse. Cependant on constate une relative homogénéité des formules structurales. Le calcium (exprimé en nombre d'atomes par formule structurale basée sur 12,5 oxygènes) est inférieur à 5 ce qui peut être expliqué par une substitution du Ca par d'autres cations (Fe, Zn, Mn).

Deux hypothèses peuvent être proposées pour expliquer la présence de fer dans les analyses :

- Si le fer incorpore l'apatite : $(\text{Ca}, \text{Fe})_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, le rapport Ca/P va diminuer.
- Si le fer n'est pas dans l'apatite mais portée par une phase intimement mélangée avec elle (ex : hydroxyde de fer), alors le rapport Ca/P va être constant.

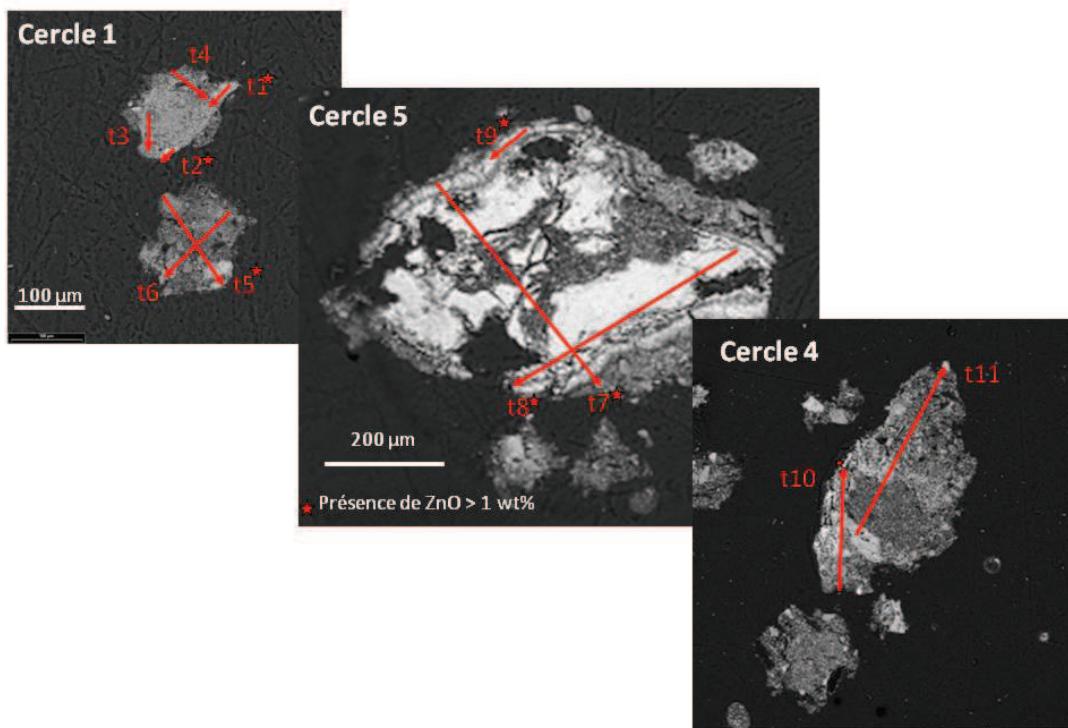


Figure 39 - Images BSE de trois zones analysées à la MSE. Lame NOV09 cercles1-5-4.

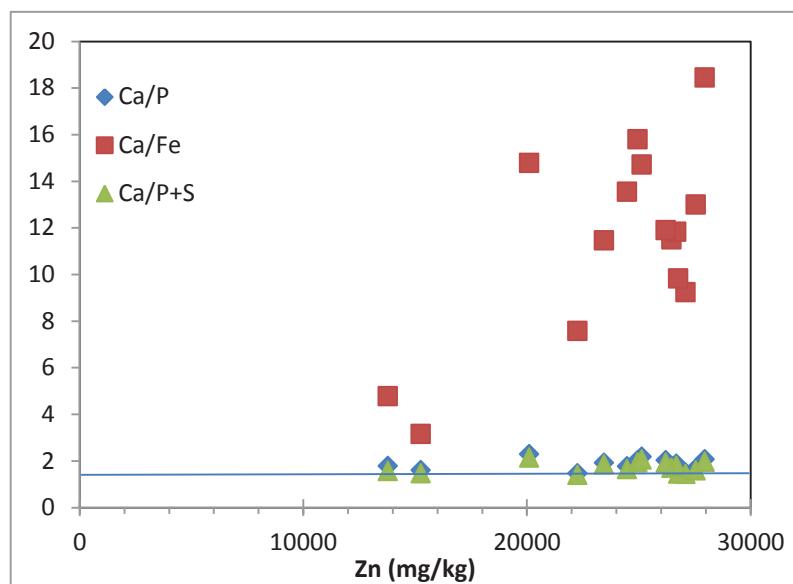


Figure 40 - Rapport entre Ca/P, Ca/Fe et Ca/(P+S) et le zinc dans les analyses reportées en Figure 39.

Dans la Figure 40, on voit que le rapport atomique Ca/P reste constant pour l'ensemble des analyses, suggérant que l'analyse correspond à un mélange entre une apatite et une phase porteuse de fer. On constate que le rapport Ca/P est un peu surestimé par rapport à la valeur théorique de ce rapport pour une apatite (5/3). Cependant l'ensemble des analyses montre une teneur en soufre

significative. Ce soufre peut se substituer au phosphore dans la structure de l'apatite. Si on considère le rapport Ca/(P+S) on peut constater qu'il se rapproche de la valeur théorique.

La teneur en Zn du phosphate est importante et relativement homogène, variant entre 13 786 et 27 547 mg/kg. Elle augmente avec le rapport atomique Ca/Fe, suggérant fortement que Zn est majoritairement porté par le phosphate de calcium.

Les teneurs en Pb sont beaucoup plus hétérogènes. Seules trois analyses présentent une teneur significative (~1 100-1 300 mg/kg). Deux analyses correspondent aux rapports Ca/Fe les plus bas.

Les bordures réactionnelles présentent une chimie très différente de l'apatite marquée par un enrichissement fort en fer et moindre en soufre, corrélé à un appauvrissement en calcium et en phosphore. Les teneurs en Zn dans ces zones sont comprises entre 11 231 et 19 691 mg/kg.

La nature de cette phase n'est pas clairement déterminée. La chimie de cette phase pourrait correspondre à :

- un mélange entre une phase phosphatée et calcique et un hydroxyde de fer
- Ou une phase phosphatée de fer et de calcium.

Les formules structurales calculées sur la base d'une structure apatite vont dans le sens d'un mélange de phases entre une phase ferrifère et un phosphate de calcium (Figure 41). On note par ailleurs que du soufre se substitue partiellement au phosphore.

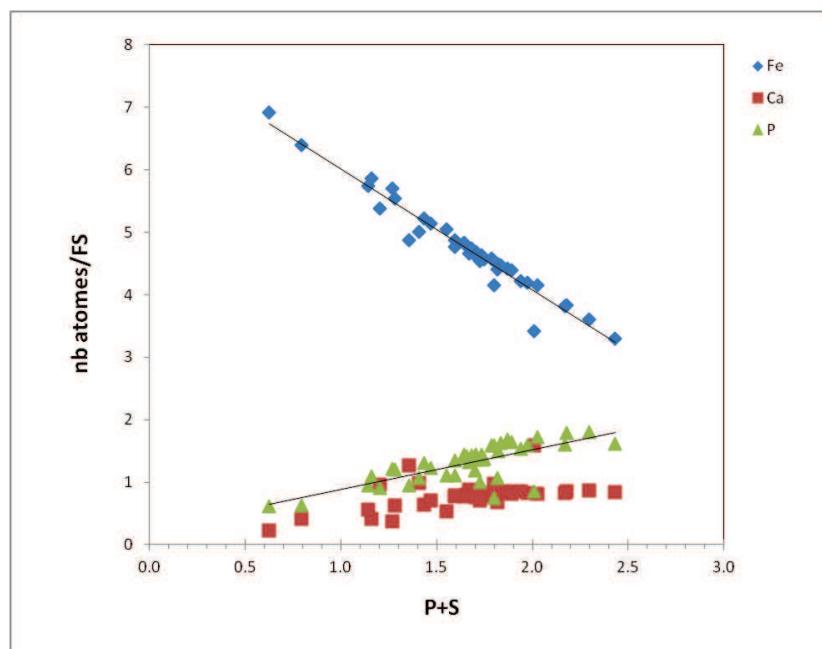


Figure 41 – Nombre d'atome de fer, calcium, phosphore en fonction de la somme P+S

Si on compare les teneurs en Zn entre apatite et bordure réactionnelle, on constate que le zinc reste largement associé à la bordure réactionnelle, sans pouvoir déterminer précisément s'il reste associé au phosphate uniquement ou s'il est associé au phosphate et à l'hydroxyde de fer (Figure 42).

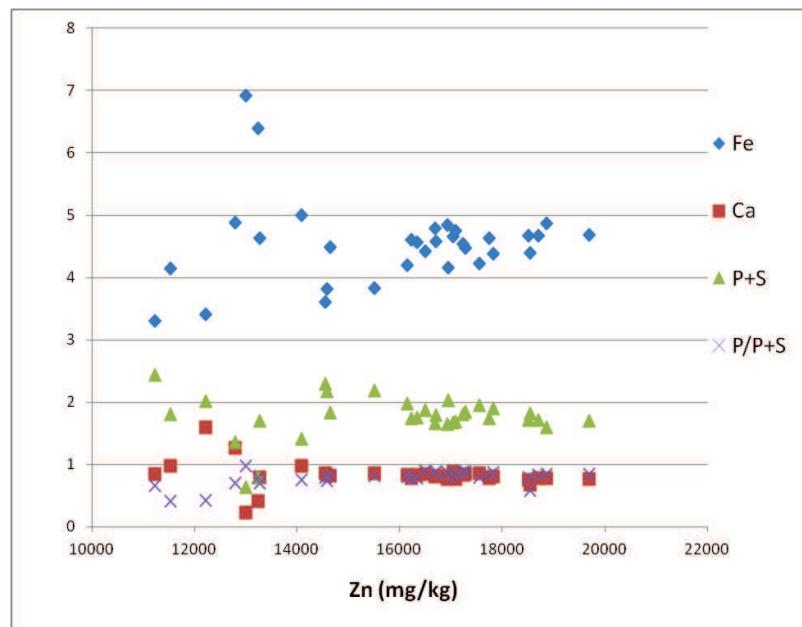


Figure 42 - Corrélation entre les teneurs en fer, calcium et P + S (en atome/formule structurale sur 12,5 oxygènes) et le zinc (mg/kg) dans la zone réactionnelle

Tableau 20 - Résultats des analyses MSE du phosphate de calcium au cœur de la particule.

20 kV	LQ (pds % d'elt)	120 cercle5-t9	112 cercle5-t8	105 cercle5-t8	104 cercle5-t8	101 cercle5-t8	100 cercle5-t8
25 nA							
Al ₂ O ₃	0.014	0.35	0.06	0.11	0.10	0.11	0.04
CaO	0.033	28.15	41.67	42.81	41.19	44.13	44.01
CoO	0.029	0.31	0.33	0.32	0.32	0.30	0.34
Cr ₂ O ₃	0.027	0.00	0.06	0.00	0.00	0.01	0.00
FeO	0.044	11.45	5.78	5.58	4.59	4.78	4.34
K ₂ O	0.023	0.66	0.06	0.13	0.04	0.05	0.03
MgO	0.020	0.11	0.11	0.09	0.03	0.05	-
MnO	0.041	0.16	0.25	0.18	0.22	0.17	0.18
Na ₂ O	0.049	0.71	0.34	0.43	0.13	0.17	0.21
NiO	0.028	-	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	0.020	22.29	35.55	36.25	29.75	29.95	33.48
PbO	0.101	0.14	-	-	-	-	-
SiO ₂	0.015	0.28	0.12	0.13	0.11	0.27	0.14
SO ₃	0.031	2.35	1.61	1.52	1.28	1.61	1.93
SrO	0.031	-	0.18	0.17	0.11	0.14	0.16
TiO ₂	0.026	-	-	-	-	-	-
ZnO	0.048	1.90	3.37	3.33	3.30	3.32	3.43
Total		68.94	89.53	91.10	81.17	85.06	88.32

Formule structurale calculée sur la base de 12.5 oxygènes

Al	0.051	0.007	0.012	0.012	0.013	0.004
Ca	3.721	4.139	4.255	4.624	4.758	4.485
Co	0.031	0.024	0.024	0.027	0.024	0.026
Cr	0.000	0.005	0.000	0.000	0.001	0.000
Fe	1.181	0.448	0.433	0.402	0.402	0.345
K	0.105	0.007	0.015	0.005	0.006	0.004
Mg	0.020	0.016	0.013	0.004	0.007	0.002
Mn	0.017	0.020	0.014	0.019	0.014	0.014
Na	0.169	0.060	0.078	0.027	0.033	0.039
P	2.328	2.790	2.847	2.639	2.552	2.696
Pb	0.005					
Si	0.035	0.011	0.012	0.012	0.027	0.013
S	0.217	0.112	0.106	0.101	0.121	0.137
Sr		0.009	0.009	0.007	0.008	0.009
Zn	0.173	0.231	0.228	0.255	0.247	0.241

20 kV	99	93	92	91	81	80	79
25 nA	cercle5-t8	cercle5-t7	cercle5-t7	cercle5-t7	cercle5-t7	cercle5-t7	cercle5-t7
Al ₂ O ₃	0.07	0.07	0.04	0.06	0.10	0.13	0.20
CaO	37.93	38.42	41.91	42.82	42.64	43.48	31.97
CoO	0.28	0.25	0.29	0.37	0.33	0.35	0.25
Cr ₂ O ₃	0.05	0.12	0.14	0.13	0.06	0.03	0.45
FeO	3.59	4.29	3.40	2.97	3.71	4.68	5.41
K ₂ O	0.10	0.12	0.01	0.03	0.03	0.00	0.09
MgO	-	0.04	0.02	0.02	0.03	0.05	0.10
MnO	0.17	0.16	0.14	0.09	0.20	0.19	0.17
Na ₂ O	0.22	0.22	0.23	0.16	0.16	0.27	0.30
NiO	-	-	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	27.27	25.41	26.29	26.34	24.94	27.19	27.72
PbO	0.13	-	-	-	-	-	-
SiO ₂	0.17	0.21	0.08	0.05	0.08	0.08	0.41
SO ₃	2.35	1.16	1.52	1.62	1.69	1.78	1.65
SrO	0.10	0.16	0.13	0.15	0.12	0.17	0.14
TiO ₂	-	-	-	0.04	-	-	-
ZnO	3.05	2.92	3.11	3.48	3.13	3.26	2.77
Total	75.46	73.59	77.33	78.39	77.24	81.67	71.63

Formule structurale calculée sur la base de 12.5 oxygènes

Al	0.009	0.010	0.005	0.008	0.013	0.016	0.027
Ca	4.550	4.827	5.028	5.090	5.174	4.947	3.961
Co	0.025	0.024	0.026	0.033	0.030	0.030	0.023
Cr	0.004	0.011	0.012	0.012	0.006	0.002	0.041
Fe	0.336	0.421	0.318	0.276	0.352	0.416	0.523
K	0.015	0.018	0.001	0.004	0.005	0.000	0.014
Mg	0.000	0.007	0.003	0.003	0.005	0.007	0.017
Mn	0.016	0.016	0.013	0.009	0.019	0.017	0.017
Na	0.048	0.051	0.049	0.034	0.034	0.055	0.068
P	2.585	2.523	2.492	2.474	2.391	2.444	2.713
Pb	0.004						
Si	0.019	0.025	0.009	0.006	0.008	0.009	0.048
S	0.197	0.102	0.128	0.135	0.144	0.142	0.143
Sr	0.007	0.011	0.009	0.010	0.008	0.011	0.009
Zn	0.252	0.253	0.257	0.285	0.262	0.256	0.237

Tableau 21 - Résultats des analyses MSE pour la bordure réactionnelle

	1 cercle1 -t1	2 cercle1 -t1	3 cercle1 -t1	4 cercle1 -t1	5 cercle1 -t1	6 cercle1 -t1	7 cercle1 -t1	8 cercle1 -t1	9 cercle1 -t1	10 cercle1 -t1	11 cercle1 -t1	12 cercle1 -t1
Al₂O₃	0.67	0.96	0.71	0.66	0.71	0.88	0.63	0.59	0.40	0.45	0.62	0.55
CaO	5.65	5.85	5.22	5.42	5.13	5.44	5.35	5.48	6.04	5.49	5.28	5.43
CoO	0.29	0.31	0.32	0.30	0.29	0.35	0.33	0.31	0.28	0.33	0.35	0.35
FeO	40.08	39.77	39.48	41.69	40.86	42.24	41.67	44.12	42.27	42.02	41.88	43.91
K₂O	0.46	0.83	0.75	0.84	0.64	0.84	0.56	0.79	0.06	0.71	0.62	0.69
MgO	0.08	0.08	0.12	0.14	0.11	0.14	0.10	0.08	0.12	0.08	0.10	0.11
Na₂O	0.40	0.83	0.46	0.65	0.46	0.14	0.48	0.56	0.00	0.56	0.38	0.47
NiO		0.03										
P₂O₅	11.86	11.13	11.54	12.74	11.71	12.59	12.61	11.99	13.83	12.28	12.42	12.89
PbO												
SiO₂	1.38	1.75	1.99	2.17	2.17	2.20	2.31	2.34	2.36	2.37	2.41	2.43
SO₃	3.72	3.31	3.60	3.04	3.41	3.02	2.66	2.60	3.56	2.36	2.54	2.08
ZnO	2.03	2.12	2.02	2.21	2.30	2.33	2.45	2.35	1.82	2.08	2.13	2.11
Total	66.64	66.97	66.20	69.85	67.79	70.15	69.14	71.20	70.73	68.70	68.73	71.01
traitement -SiO ₂ , -Al ₂ O ₃ , -Na ₂ O, -K ₂ O (contamination probable par des argiles)												
Ca	0.83	0.88	0.78	0.77	0.75	0.77	0.77	0.78	0.82	0.80	0.77	0.77
Co	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04
Fe	4.57	4.66	4.61	4.64	4.68	4.67	4.69	4.87	4.48	4.78	4.74	4.84
Mg	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	1.37	1.32	1.36	1.43	1.36	1.41	1.44	1.34	1.49	1.41	1.42	1.44
S	0.38	0.35	0.38	0.30	0.35	0.30	0.27	0.26	0.34	0.24	0.26	0.21
Zn	0.20	0.22	0.21	0.22	0.23	0.23	0.24	0.23	0.17	0.21	0.21	0.20
Zn												
(mg/kg)	16340	17031	16228	17738	18510	18702	19691	18863	14637	16686	17080	16927
Ca + Fe	5.39	5.54	5.39	5.41	5.43	5.44	5.46	5.65	5.30	5.58	5.51	5.60
P + S	1.75	1.67	1.74	1.74	1.71	1.71	1.70	1.60	1.82	1.66	1.68	1.64
P/(P+S)	0.78	0.79	0.78	0.83	0.79	0.82	0.84	0.84	0.81	0.85	0.85	0.88

	13 cercle1- t1	14 cercle1- t1	15 cercle1- t1	16 cercle1- t1	17 cercle1- t1	18 cercle1- t1	19 cercle1- t1	20 cercle1- t1	22 cercle1- t1	23 cercle1- t1	24 cercle1- t1
Al₂O₃	0.62	0.65	0.74	0.75	0.86	0.80	1.01	1.11	2.04	0.61	0.74
CaO	6.41	6.14	6.41	6.24	6.25	6.31	6.64	6.55	5.82	5.99	6.54
CoO	0.34	0.36	0.32	0.35	0.34	0.32	0.34	0.31	0.28	0.32	0.34
FeO	42.81	44.08	43.77	44.01	43.39	41.42	38.08	35.12	29.27	39.10	41.49
K₂O	0.59	0.97	0.61	0.71	0.72	0.46	0.73	0.49	0.91	0.35	0.59
MgO	0.10	0.12	0.13	0.15	0.12	0.16	0.19	0.19	0.21	0.11	0.11
Na₂O	0.36	0.59	0.37	0.55	0.50	0.32	0.50	0.33	0.45	0.18	0.49
NiO											
P₂O₅	16.04	15.12	15.75	15.16	16.04	17.00	17.57	17.33	14.11	14.63	14.83
PbO											
SiO₂	2.43	2.43	2.48	2.54	2.59	2.66	2.76	2.79	2.84	2.87	3.09
SO₃	2.09	2.14	2.24	2.37	2.75	3.34	4.33	5.38	8.13	4.03	4.54
ZnO	2.05	2.08	2.15	2.15	2.22	2.11	1.93	1.81	1.40	2.01	2.19
Total	73.84	74.69	74.97	74.96	75.77	74.88	74.06	71.41	65.44	70.20	74.94

traitement -SiO₂, -Al₂O₃, -Na₂O, -K₂O (contamination probable par des argiles)

Ca	0.85	0.82	0.84	0.82	0.81	0.81	0.86	0.86	0.84	0.82	0.85
Co	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Fe	4.42	4.57	4.48	4.54	4.39	4.15	3.83	3.60	3.30	4.19	4.22
Mg	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.02	0.02
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	1.68	1.59	1.63	1.58	1.64	1.73	1.79	1.80	1.61	1.59	1.53
S	0.19	0.20	0.21	0.22	0.25	0.30	0.39	0.50	0.82	0.39	0.41
Zn	0.19	0.19	0.19	0.20	0.20	0.19	0.17	0.16	0.14	0.19	0.20
Zn (mg/kg)	16493	16702	17280	17232	17819	16943	15497	14549	11231	16148	17554
Ca + Fe	5.27	5.39	5.32	5.36	5.20	4.96	4.69	4.46	4.14	5.02	5.07
P + S	1.87	1.79	1.84	1.80	1.89	2.03	2.18	2.30	2.43	1.98	1.94
P/(P+S)	0.90	0.89	0.89	0.88	0.87	0.85	0.82	0.78	0.66	0.80	0.79

	25	26	27	61	117	118	123	134	135
	cercle1-t1	cercle1-t2	cercle1-t2	cercle1-t5	cercle5-t9	cercle5-t10	cercle5-t11	cercle4-t10	cercle4-t11
Al₂O₃	0.80	1.25	1.40	1.23	0.74	0.83	0.53	1.38	0.46
CaO	6.23	11.38	4.57	5.32	7.11	6.19	6.97	1.68	0.97
CoO	0.32	0.25	0.37	0.38	0.48	0.58	0.92	0.23	0.25
FeO	36.69	31.27	38.01	40.03	35.14	40.50	38.07	33.27	38.37
K₂O	0.78	0.81	0.70	0.41	0.86	0.59	0.59	0.80	0.12
MgO	0.15	0.09	0.10	0.17	0.15	0.16	0.10	0.25	0.03
Na₂O	0.71	0.60	0.52	0.21	0.75	0.26	0.52	0.56	0.50
NiO					0.06	0.12	0.14		
P₂O₅	15.16	7.70	9.05	10.10	6.76	8.51	6.76	3.23	3.33
PbO	0.12			0.34	0.28	0.14	0.17		
SiO₂	3.21	3.21	3.29	3.43	3.44	3.57	3.71	4.56	4.89
SO₃	6.22	11.83	7.31	5.00	3.26	3.13	10.77	0.97	0.12
ZnO	1.82	1.52	2.31	1.65	1.59	1.75	1.43	1.65	1.62
Total	72.19	69.90	67.62	68.27	60.60	66.33	70.67	48.58	50.66

traitement -SiO₂, -Al₂O₃, -Na₂O, -K₂O (contamination probable par des argiles)

Ca	0.83	1.59	0.68	0.79	1.26	0.98	0.97	0.41	0.22
Co	0.03	0.03	0.04	0.04	0.06	0.07	0.10	0.04	0.04
Fe	3.81	3.41	4.40	4.63	4.87	5.00	4.15	6.39	6.92
Mg	0.03	0.02	0.02	0.04	0.04	0.03	0.02	0.09	0.01
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	1.59	0.85	1.06	1.18	0.95	1.06	0.75	0.63	0.61
S	0.58	1.16	0.76	0.52	0.41	0.35	1.05	0.17	0.02
Zn	0.17	0.15	0.24	0.17	0.19	0.19	0.14	0.28	0.26
Zn (mg/kg)	14581	12211	18542	13272	12790	14083	11520	13231	12998
Ca + Fe	4.64	5.00	5.08	5.42	6.14	5.98	5.12	6.80	7.14
P + S	2.17	2.01	1.82	1.70	1.36	1.41	1.80	0.80	0.63
P/(P+S)	0.73	0.42	0.58	0.70	0.70	0.75	0.41	0.79	0.97

Des cartographies de répartition élémentaire ont été réalisées en μ-XRF sur la particule « cercle 5 » au synchrotron Diamond (Figure 43). La répartition du zinc est cohérente avec les analyses MSE, à savoir une légère diminution de la teneur dans la bordure réactionnelle par rapport au phosphate de calcium. La présence de plomb et de cuivre est mise en évidence dans toute la particule avec un enrichissement dans la bordure réactionnelle, ce qui n'avait pas été observé dans les analyses MSE car le seuil de détection est trop élevé pour le plomb.

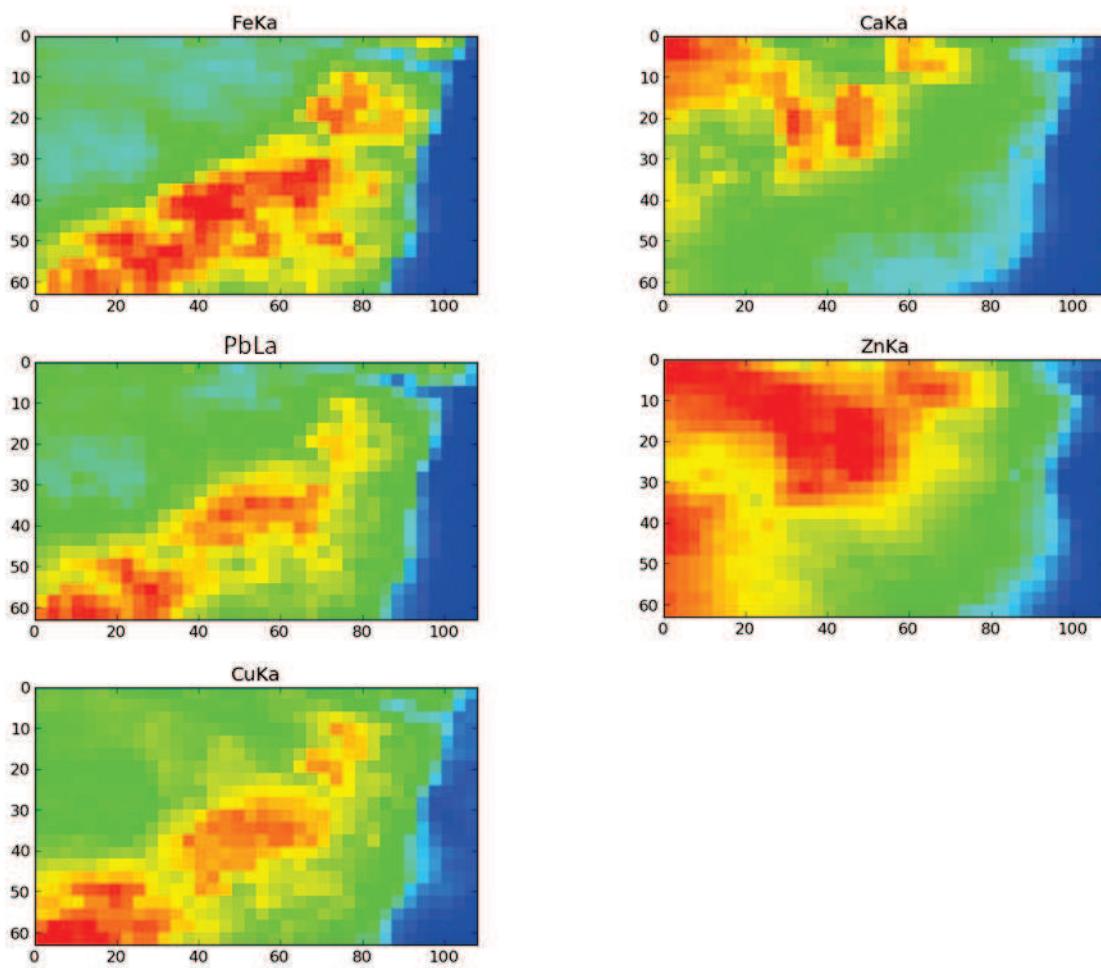


Figure 43 - Cartographies μ -XRF du fer, calcium, plomb, zinc et cuivre réalisées sur une zone de la particule « cercle 5 » sur la bordure réactionnelle. Mesures réalisées sur la ligne I18 de Diamond Light Source

IV.2. Les sulfures de fer

Les concentrations en zinc associées aux pyrites (framboïdales) sont importantes : de 0,35 à 1,35 wt%, ainsi qu'en plomb : de 0,25 à 2,54 wt% (Tableau 22).

Tableau 22 - Analyses MSE de plusieurs particule de pyrite FeS_2 .

Point	Sample	Poids % d'élément				total	% d'atome		
		Fe	Pb	S	Zn		Fe	S	Fe/S
5	Irw2z02_55930_5	45.70	0.30	53.11	0.57	99.68	32.96	67.04	0.49
14	Irw2z06_55964_1	43.21	2.54	51.26	1.08	98.08	32.51	67.49	0.48
19	LRW4bis-Z02-pyrite 1	45.18	0.68	52.56	0.86	99.29	32.94	67.06	0.49
50	LRW4bis-Z03-part6	44.71	0.65	52.87	1.35	99.58	32.58	67.42	0.48
61	LRW4bis-Z03-part10	45.18	0.54	52.29	0.67	98.68	33.05	66.95	0.49
36	LRW4bis-Z01-9	45.53	0.44	52.40	0.44	98.82	33.18	66.82	0.50
37	LRW4bis-Z01-9	43.84	0.35	52.34	0.47	97.01	32.37	67.63	0.48
38	LRW4bis-Z01-9	45.71	0.37	53.20	0.56	99.84	32.93	67.07	0.49
39	LRW4bis-Z01-9	44.75	0.63	51.80	0.70	97.89	33.05	66.95	0.49
40	LRW4bis-Z01-9	45.71	0.58	52.59	0.51	99.39	33.18	66.82	0.50

IV.3. Analyses d'une particule anthropique

Une particule d'origine anthropique est présentée (Figure 44). Elle est constituée d'un alumino-silicate avec une zone riche en fer, probablement oxyde, représentant 1/3 de la surface de l'alumino-silicate.

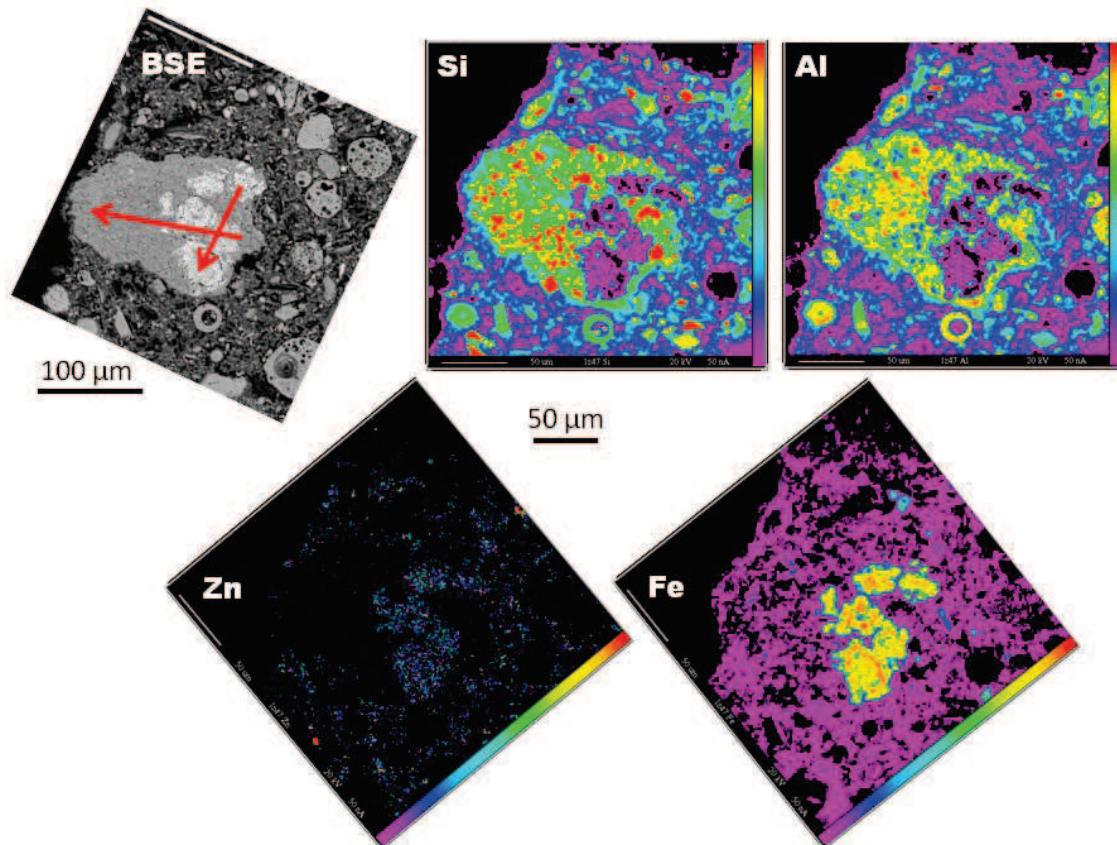


Figure 44 - Image BSE (MEB) d'une particule anthropique alumino-silicatée. Les cartographies élémentaires Si, Al, Zn et Fe sont réalisées à la MSE avec un voltage de 20 kV et un ampérage de 50 nA. L'échantillon est une lame mince d'un échantillon de surface.

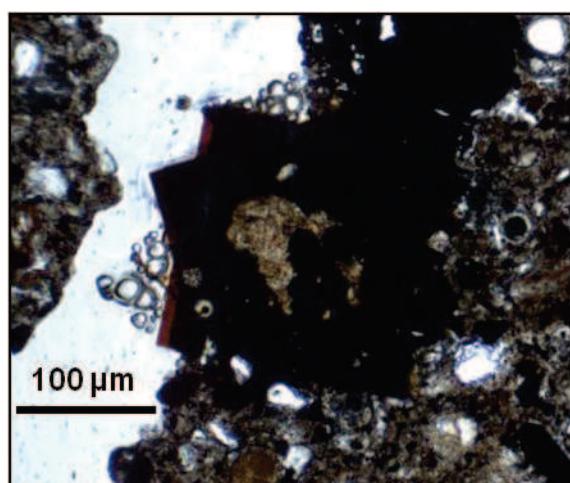


Figure 45 - Effet de l'endommagement de surface par la MSE de l'échantillon présenté en Figure 44. Vue en microscopie optique LN.

D'après les cartographies élémentaires (Figure 44), la zone d'hydroxyde de fer semble présenter une corrélation avec la présence de Zn. Ceci n'avait pas pu être mis en évidence sur cartographie lors d'une 1^{ère} analyse de la zone avec les conditions analytiques de 15 kV et 15 nA. C'est la raison pour laquelle une 2^{nde} cartographie a été réalisée en augmentant le voltage (20 kV) et l'ampérage (50 nA). Le réajustement des paramètres analytiques a permis de détecter le Zn en cartographies mais la zone analysée a été endommagée en surface (Figure 45). Des analyses quantitatives Tableau 24 ont également été réalisées selon les profils représentés par des flèches sur l'image BSE de la Figure 44. Les conditions analytiques de ces analyses quantitatives sont résumées dans le Tableau 23.

Tableau 23 - Conditions analytiques pour des analyses MSE d'une particule anthropique (hydroxyde de fer et alumino-silicate)

Élément	Raie	Référence	Détecteur	
K	Ka	orthoclase	KAlSi3O8	PET
Si	Ka	Albite	NaAlSi3O8	TAP
Fe	Ka	Fe ₂ O	Oxyde de fer	LIF
Ca	Ka	Wollastonite	CaSiO ₃	PET
Na	Ka	Albite		TAP
Ti	Ka	Oxyde de Ti-Mn	(Mn, Ti)O	PET
Al	Ka	Oxyde d'aluminium	Al ₂ O	TAP
S	Ka	Sphalérite	ZnS	PET
Zn	Ka	Sphalérite	ZNS	LIF
Mg	Ka	Oxyde de Manganèse	MgO	TAP
Ba	La	Barytine	BaSO ₄	PET
Sr	La	Célestine	SrSO ₄	TAP
Pb	Ma	Galène	PbS	PET

Pour chaque point, la somme des éléments analysés est comprise entre 75 et 95 %. Ceci s'explique par le fait que l'oxygène et le carbone ne sont pas détectés et provoquent donc un « manque » dans le bouclage des éléments. Egalement, le fait que la matrice est poreuse peut expliquer que les analyses ne bouclent pas à 100 %.

Dans ces conditions analytiques, on ne détecte pas de plomb. Le zinc, dont la limite de détection est de l'ordre de 430 mg/kg, est détecté en deux points à hauteur de 2 060 et 1 340 mg/kg. L'élément majeur détecté conjointement à Zn est le fer et on peut en déduire que l'on se trouve bien dans le coating de fer. Toutefois, d'autres éléments sont également détectés dans ces deux points enrichis en Zn. Par proportions décroissantes, on trouve : Si, Al, K (probablement issu de la particule silicatée sous-jacente au coating), Ca (probablement issu de la matrice micro-granulaire qui cimente les particules, puisqu'on retrouve de 580 à 2 210 mg/kg de Ca dans toutes les analyses de ces transects). De plus, dans certains points d'analyse, on détecte du magnésium (jusqu'à 8000 mg/kg) et plus rarement du sodium. Ces éléments sont donc probablement à considérer comme des contaminations.

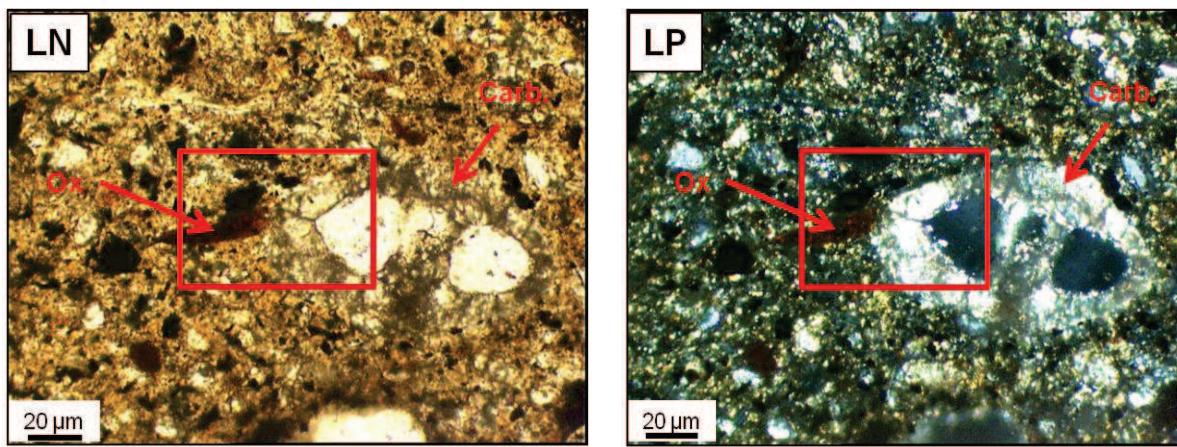
Tableau 24 - Analyses quantitatives MSE (% élémentaires) d'une particule anthropique présentée en Figure 44

Si	Al	K	Na	Fe	S	Ca	Mg	Ti	Ba	Sr	Zn	Pb	Total
21.359	4.030	1.504	0.079	15.379	0	0.125	0.416	0.038	0	0	0	0	84
0.009	0.004	0.025	0.012	0.061	0	0.012	0.012	0.025	0	0	0	0	0
2.486	0.892	0.320	0.000	49.451	0	0.181	0.077	0.053	0	0	0.206	0	74
0.009	0.005	0.023	0.000	0.058	0.020	0.011	0.016	0.021	0.073	0	0.043	0	0
22.973	7.869	3.258	0.276	5.382	0	0.142	0.811	0.079	0	0	0	0	93
0.009	0.004	0.026	0.010	0.062	0	0.013	0.010	0.026	0	0	0	0	0
11.988	4.588	1.678	0.118	31.784	0	0.201	0.808	0.400	0	0	0	0	89
0.009	0.005	0.024	0.013	0.059	0	0.012	0.013	0.023	0	0	0.045	0	0
2.725	0.862	0.280	0.024	51.144	0.087	0.221	0.069	0.464	0.196	0.000	0.134	0	77
0.009	0.005	0.023	0.017	0.057	0.020	0.011	0.016	0.021	0.073	0.000	0.043	0	0
24.253	7.775	3.055	0.139	4.646	0	0.125	0.733	0.096	0	0	0	0	94
0.009	0.004	0.026	0.010	0.063	0	0.013	0.010	0.026	0	0	0	0	0
23.958	9.078	3.690	0.244	1.015	0	0.096	0.534	0.106	0	0	0	0	94
0.009	0.004	0.026	0.009	0.063	0	0.013	0.010	0.026	0	0.057	0	0	0
21.966	8.751	3.680	0.207	1.307	0	0.129	0.676	0.061	0	0	0	0	89
0.009	0.004	0.026	0.009	0.063	0	0.013	0.010	0.026	0	0	0	0	0
24.183	7.975	2.416	0.089	1.865	0	0.091	0.617	0.119	0	0	0	0	89
0.009	0.004	0.026	0.010	0.063	0	0.013	0.010	0.026	0	0	0	0	0
38.777	2.336	1.098	0.000	0.420	0	0.058	0.264	0.000	0	0.083	0	0	95
0.008	0.004	0.027	0.010	0.063	0	0.013	0.010	0.026	0	0.051	0	0	0

IV.4. Analyses de phases carbonatées

Deux types de carbonates ont été identifiés : des carbonates détritiques de taille comprise en la dizaine de microns et la centaine de microns et des carbonates diagénétiques micrométriques regroupés en amas ou disséminés dans la matrice. L'objectif est de déterminer si du zinc et du plomb sont en association avec les phases carbonatées et le cas échéant si ces associations se retrouvent dans les différents types de carbonates identifiés. Des analyses en WDS à la microsonde électronique ont donc été réalisées sur ces deux générations de carbonates (héritées et néoformées ou autrement dit détritiques et diagénétiques) ainsi que des cartographies de répartition élémentaire au synchrotron.

La Figure 46 présente un grain de carbonate détritique d'origine probablement biologique, constituant des loges carbonatées d'un foraminifère. La gangue de carbonate ne présente pas d'abondance en zinc ou plomb mais est corrélée avec la présence de strontium et césum (Figure 47). En revanche, l'oxyde de fer (Ox sur les images) est corrélé avec la présence de zinc et de plomb ainsi que du rubidium et du manganèse.



Lame profondeur 130-140 cm, échantillon lyophilisé, LN_x20

Lame profondeur 130-140 cm, échantillon lyophilisé, LP_x20

Figure 46 – Images en microscopie optique d'un échantillon de profondeur (130-140 cm) lyophilisé et monté en lame mince mettant en évidence un carbonate détritique d'origine biologique (Carb.) et un oxyde de fer (Ox)

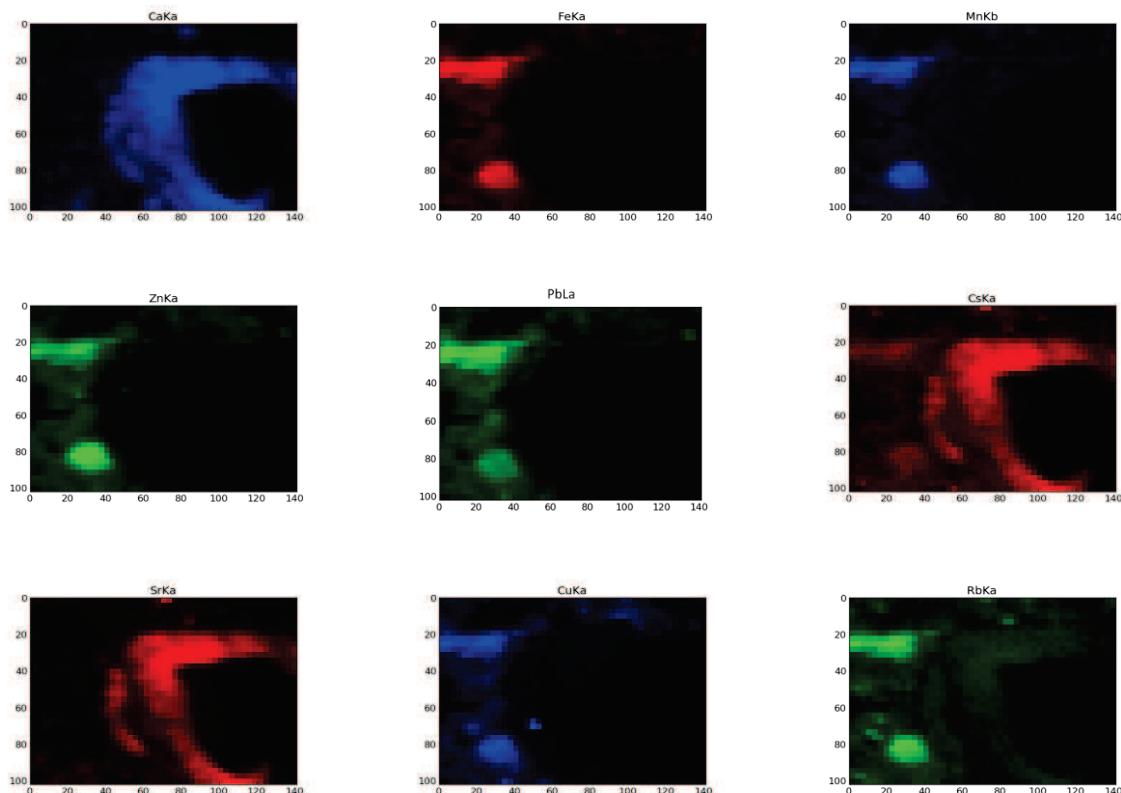


Figure 47 - Cartographies élémentaires (Ca, Fe, Mn, Zn, Pb, Cs ; Sr ; Cu et Rb) de la zone encadrée en rouge dans la Figure 46 réalisées en μ -XRF sur la ligne I18 du synchrotron Diamond Light Source

Des analyses sur les générations de carbonates diagénétiques ont été faites par cartographies μ XRF et par quantification à la MSE. Sur la Figure 49, les cartographies du zinc, du plomb, du fer et du calcium de la zone identique à la Figure 48 sont représentées. L'intérêt de cette zone est qu'elle présente à la fois des carbonates détritiques (à gauche et en bas de l'image BSE) et un amas de micro-carbonates diagénétiques. La résolution des analyses XRF n'a pas permis de détecter Zn ou Pb dans les micro-carbonates de calcium diagénétiques ni calcites détritiques. Des carbonates de magnésium, de type dolomite, sont observés dans le quart supérieur droit de l'image BSE. Les cartographies de Zn et de Pb ne semblent pas présenter de corrélation avec ces dolomites.

En outre, ces dolomites présentent en surface un liseré de fer, attribué à des oxydes de fer, et qui sont corrélés avec la présence de Zn et Pb. Ces structures ont été décrites ci-dessus.

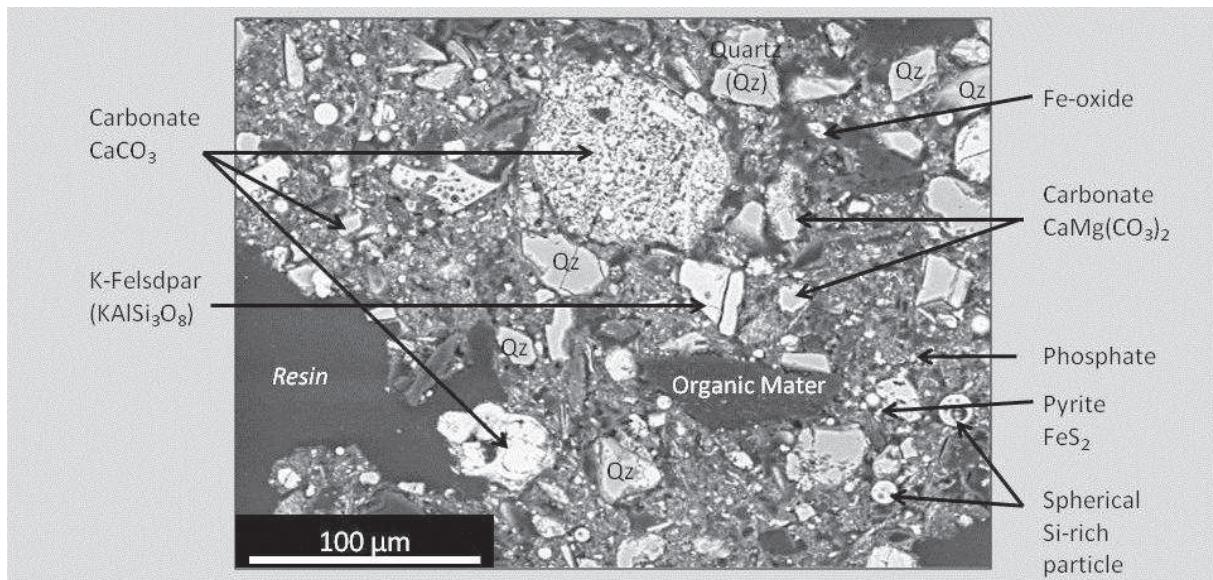


Figure 48 – Image MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon de surface (0-20 cm) préparé en lame mince

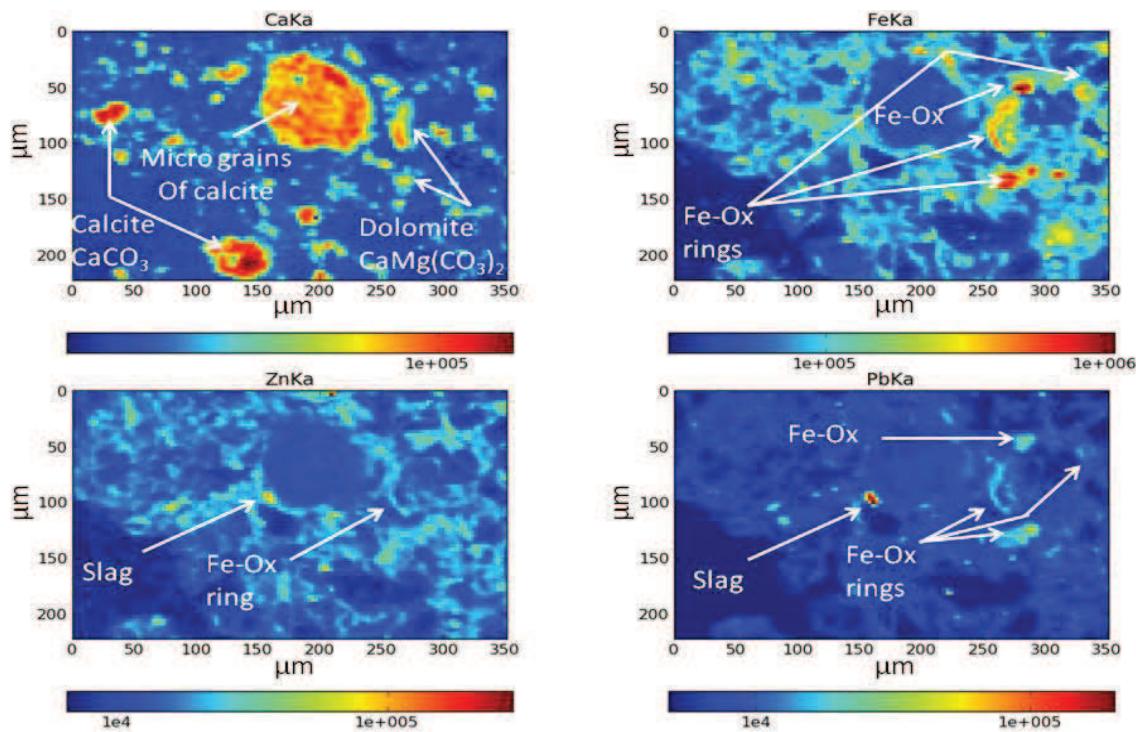


Figure 49 - Cartographies élémentaires (Ca, Fe, Zn et Pb) en μ -XRF de la zone représentées en Figure 48 réalisées sur la ligne I18 du synchrotron Diamond Light source

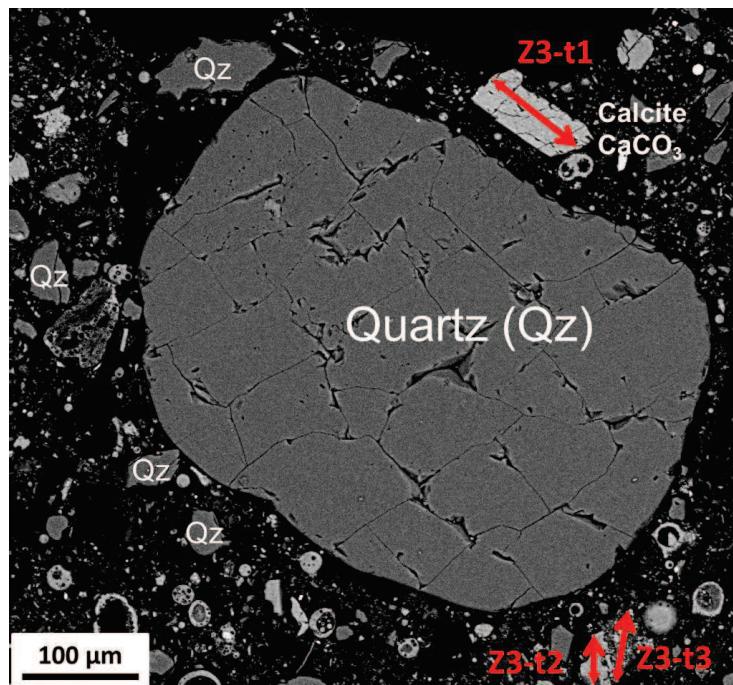


Figure 50 - Report des transects analysés en MSE sur une image BSE (MEB).

Tableau 25 - Conditions analytiques pour les analyses MSE de phases carbonatées.

Élément	Raie	Référence	Détecteur	
Zn	Ka	Oxyde de Zn	ZnO	LIF
Ca	Ka	Calcite	CaCO ₃	PET
Fe	Ka	Oxyde de fer	Fe ₂ O	LIF
Mg	Ka	Dolomite	Ca, Mg(CO ₃) ₂	TAP
Pb	La	Vanadinite	Pb ₅ (VO ₄) ₃ Cl	LIF
P	Ka	Apatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH,Cl,F)	PET
Mn	Ka	Oxyde de Ti-Mn	(Mn, Ti)O	LIF
Si	Ka	Wollastonite	CaSiO ₃	TAP
S	Ka	Barytine	BaSO ₄	PET

Concernant les micro-carbonates diagénétiques, ils ont fait l'objet d'analyses WDS (MSE) ciblées. Les résultats sont présentés sous forme de tableau. Pour chaque analyse, la 1^{ère} partie du tableau présente les quantités exprimées en pourcentage de poids d'oxyde en éléments détectées. Puis dans la 2^{ème} partie du tableau, les éléments sont exprimés en nombre d'atome calculé pour une formule structurale basée sur 1 cation et 1 oxygène (CaCO₃), le carbone n'étant pas dosé à la MSE. Un détail du calcul des formules structurales est présenté en annexe 6.

Les analyses du carbonate détritique, annoté Z3-t1, montrent qu'il n'y a pas de zinc ni de plomb associés (Tableau 26). Toutefois, le nombre d'atome de Ca dans la structure du carbonate est compris entre 0,96 et 0,98. Si le carbonate était totalement constitué de Ca, le nombre d'atomes de Ca devrait être égal à 1. Lorsque l'on rajoute la proportion des cations Fe + Mn + Mg, la somme atteint 9,99. On peut en conclure que la formule structurale du carbonate est ainsi complète et que des substitutions du calcium par Fe, Mg et Mn ont lieu dans ce carbonate.

Tableau 26 - Analyse MSE du transect 1 reporté (Figure 50) sur un gros grain de calcite détritique. Les quantités en éléments sont exprimées en pourcentage d'oxyde.

Sans traitement							
	1 z3-t1	2 z3-t1	3 z3-t1	4 z3-t1	5 z3-t1	6 z3-t1	7 z3-t1
% d'oxydes							
CaO	54.24	54.51	54.61	55.05	55.18	55.11	55.24
FeO	0.56	0.49	0.40	0.30	0.28	0.29	0.21
MgO	0.24	0.24	0.15	0.13	0.11	0.10	0.09
MnO	0.92	0.88	0.71	0.59	0.47	0.42	0.39
P2O5	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.02	0.03
PbO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SiO2	0.19	0.07	0.18	0.04	0.07	0.13	0.07
SO3	0.03	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Σ	56.19	56.20	56.10	56.15	56.10	56.09	56.04
CO2 calc	43.73	43.88	43.70	43.88	43.87	43.79	43.82
Σ + CO2	99.92	100.08	99.80	100.03	99.97	99.89	99.85
Nb d'atomes							
Ca	0.966	0.972	0.973	0.981	0.984	0.982	0.986
Fe	0.008	0.007	0.006	0.004	0.004	0.004	0.003
Mg	0.006	0.006	0.004	0.003	0.003	0.002	0.002
Mn	0.013	0.012	0.010	0.008	0.007	0.006	0.006
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ cations	0.993	0.998	0.993	0.997	0.998	0.994	0.997

Les analyses du transect 2 (annoté Z3-t2 sur la Figure 50) ont été réalisées dans un grain de carbonate détritique à proximité duquel se trouve des micro-grains de carbonates diagénétiques (Tableau 27). Quatre points d'analyse ont été mesurés. Les résultats indiquent que le plomb n'est pas détecté dans cette phase. Concernant le zinc, des concentrations de l'ordre de 500 à 800 mg/kg sont détectées. Les traitements signalés dans le tableau ont été effectués pour améliorer les calculs de formule structurale. Ils consistent à retrancher la contribution du silicium puis celle du phosphore et du soufre au nombre d'atomes total pour cette phase. Ces deux traitements améliorent (somme de la contribution du nombre de chaque atome égale à 1) successivement le calcul de la formule structurale.

Les mêmes observations peuvent être faites sur les analyses des micro-grains de carbonates diagénétiques du transect 3 (4 points d'analyses) présentées dans le Tableau 28, suggérant que Si, P et S sont issus de phases différentes des carbonates. Toutefois, dans ces analyses, le zinc est présent en plus grandes quantités, de 500 à 2 200 mg/kg.

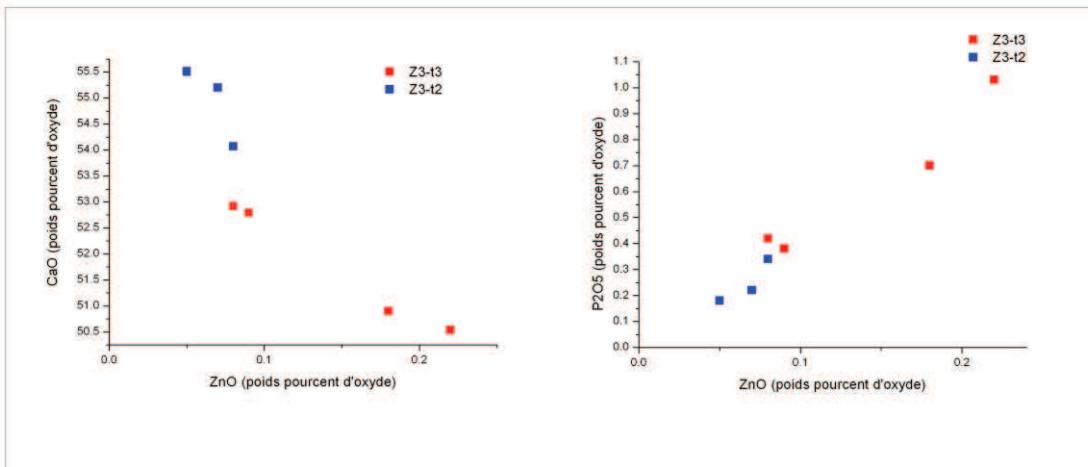
La question qui se pose toutefois est de savoir à quoi la présence du zinc est associée : au carbonate de calcium ou à des phases présentes en contamination de l'analyse comme des phases phosphatées. Pour répondre à cette question, la concentration (en wt% d'oxyde) en CaO et P₂O₅ a été tracée en fonction de la concentration en ZnO (Figure 51). Il semble que le zinc soit lié à la présence de P₂O₅ plutôt qu'à la présence de CaO.

Tableau 27 - Analyse MSE du transect 2 (Figure 50) dans un carbonate de calcium détritique au contact de micro-grains de calcite diagénétiques

	Sans traitement				Traitement - SiO ₂				Traitement - SiO ₂ - P ₂ O ₅ - SO ₃			
	8	9	10	11	8	9	10	11	8	9	10	11
	z3-t2	z3-t2	z3-t2	z3-t2	z3-t2	z3-t2	z3-t2	z3-t2	z3-t2	z3-t2	z3-t2	z3-t2
% d'oxydes												
CaO	54.07	55.50	55.20	55.51	54.07	55.50	55.20	55.51	54.07	55.50	55.20	55.51
FeO	0.43	0.15	0.48	0.14	0.43	0.15	0.48	0.14	0.43	0.15	0.48	0.14
MgO	0.22	0.13	0.05	0.07	0.22	0.13	0.05	0.07	0.22	0.13	0.05	0.07
MnO	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01
P ₂ O ₅	0.34	0.18	0.22	0.18	0.34	0.18	0.22	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00
PbO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SiO ₂	1.71	0.19	0.17	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO ₃	0.17	0.13	0.15	0.14	0.17	0.13	0.15	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.08	0.05	0.07	0.05	0.08	0.05	0.07	0.05	0.08	0.05	0.07	0.05
Σ	57.03	56.34	56.37	56.25	55.32	56.15	56.19	56.10	54.81	55.84	55.83	55.79
CO ₂ calc	42.94	43.79	43.68	43.73	42.94	43.79	43.68	43.73	42.94	43.79	43.68	43.73
Σ + CO ₂	99.96	100.13	100.05	99.98	98.26	99.94	99.87	99.83	97.75	99.63	99.51	99.51
Nb d'atomes												
Ca	0.917	0.977	0.972	0.979	0.969	0.983	0.978	0.984	0.987	0.994	0.991	0.995
Fe	0.006	0.002	0.007	0.002	0.006	0.002	0.007	0.002	0.006	0.002	0.007	0.002
Mg	0.005	0.003	0.001	0.002	0.005	0.003	0.001	0.002	0.006	0.003	0.001	0.002
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Σ cations	0.929	0.983	0.981	0.984	0.982	0.989	0.987	0.989	1.000	1.000	1.000	1.000

Tableau 28 - Analyses MSE du transect 3 (Figure 50) de micro-grains de calcite diagénétiques

	Sans traitement				Traitement - SiO ₂				Traitement - SiO ₂ - P ₂ O ₅ - SO ₃			
	12	13	14	15	12	13	14	15	12	13	14	15
	z3-t3	z3-t3	z3-t3	z3-t3	z3-t3	z3-t3	z3-t3	z3-t3	z3-t3	z3-t3	z3-t3	z3-t3
% d'oxydes												
CaO	52.79	52.92	50.54	50.90	52.79	52.92	50.54	50.90	52.79	52.92	50.54	50.90
FeO	1.00	0.86	3.13	2.47	1.00	0.86	3.13	2.47	1.00	0.86	3.13	2.47
MgO	0.33	0.38	0.27	0.35	0.33	0.38	0.27	0.35	0.33	0.38	0.27	0.35
MnO	0.04	0.02	0.02	0.05	0.04	0.02	0.02	0.05	0.04	0.02	0.02	0.05
P ₂ O ₅	0.38	0.42	1.03	0.70	0.38	0.42	1.03	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00
PbO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SiO ₂	2.77	2.78	2.83	3.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO ₃	0.11	0.13	0.12	0.14	0.11	0.13	0.12	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.09	0.08	0.22	0.18	0.09	0.08	0.22	0.18	0.09	0.08	0.22	0.18
Σ	57.52	57.59	58.16	58.16	54.75	54.81	55.33	54.80	54.25	54.26	54.18	53.96
CO ₂ calc	42.42	42.47	41.88	41.87	42.42	42.47	41.88	41.87	42.42	42.47	41.88	41.87
Σ + CO ₂	99.94	100.06	100.03	100.03	97.17	97.28	97.20	96.67	96.67	96.74	96.06	95.83
Nb d'atomes												
Ca	0.876	0.875	0.827	0.829	0.958	0.957	0.906	0.923	0.975	0.976	0.944	0.952
Fe	0.013	0.011	0.040	0.031	0.014	0.012	0.044	0.035	0.014	0.012	0.046	0.036
Mg	0.008	0.009	0.006	0.008	0.008	0.010	0.007	0.009	0.008	0.010	0.007	0.009
Mn	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.001	0.001	0.003	0.002	0.001	0.001	0.003	0.002	0.001	0.001	0.003	0.002
Σ cations	0.898	0.896	0.876	0.871	0.982	0.980	0.959	0.970	1.000	1.000	1.000	1.000


 Figure 51 - Concentrations en poids d'oxydes (wt%) de CaO et P₂O₅ en fonction de ZnO dans les analyses Z3-t2 et Z3-t3

IV.5. Analyses des gypes

Les analyses de gypse mettent en évidence la présence de Pb (de 990 à 2 000 mg/kg) et parfois celle de Zn (830 à 1 110 mg/kg).

Tableau 29 - Analyses en poids % d'oxyde dans des particules de gypse CaSO₄

Point	Échantillon	CaO	FeO	PbO	SO ₃	SrO	ZnO	Total
1	LRW4bis-Z02-gypse	36.190	0.153	0.099	45.169	0.073	0.000	83.436
2	LRW4bis-Z02-gypse	36.376	0.768	0.111	44.363	0.092	0.000	89.155
3	LRW4bis-Z02-gypse	38.761	0.057	0.000	50.223	0.064	0.000	89.391
4	LRW4bis-Z02-gypse	39.236	0.000	0.000	50.515	0.059	0.000	90.066
5	LRW4bis-Z02-gypse	36.668	0.031	0.000	47.836	0.134	0.000	85.561
6	LRW4bis-Z02-gypse	39.622	0.082	0.118	50.979	0.085	0.000	91.740
7	LRW4bis-Z02-gypse	37.971	0.266	0.000	49.431	0.101	0.000	89.546
8	LRW4bis-Z02-gypse	37.700	0.067	0.126	47.756	0.077	0.000	86.221
9	LRW4bis-Z02-gypse	38.953	0.032	0.114	50.123	0.060	0.000	89.720
10	LRW4bis-Z02-gypse	37.751	0.051	0.000	48.275	0.103	0.000	86.529
15	LRW4bis-Z02-gypse2	37.999	0.051	0.100	49.099	0.078	0.000	87.546
16	LRW4bis-Z02-gypse2	39.015	0.001	0.108	50.325	0.082	0.000	91.540
17	LRW4bis-Z02-gypse2	38.146	0.022	0.000	49.159	0.135	0.000	87.674
18	LRW4bis-Z02-gypse2	37.776	0.036	0.000	48.425	0.085	0.000	86.679
19	LRW4bis-Z02-gypse2	36.075	0.117	0.000	46.425	0.090	0.000	87.337
20	LRW4bis-Z02-gypse2	38.924	0.087	0.117	49.441	0.065	0.000	89.096
46	LRW4bis-Z03-gypse3	38.069	0.000	0.135	49.454	0.000	0.093	87.943
47	LRW4bis-Z03-gypse3	34.739	0.000	0.154	43.209	0.000	0.083	78.333
48	LRW4bis-Z03-gypse3	39.008	0.024	0.200	50.260	0.000	0.122	91.333
24	LRW4bis-Z02-gypse4	38.960	0.000	0.180	52.003	0.000	0.113	91.370
25	LRW4bis-Z02-gypse4	38.976	0.096	0.194	51.891	0.000	0.106	93.044
26	LRW4bis-Z02-gypse4	36.917	0.145	0.173	49.671	0.000	0.111	89.541
27	LRW4bis-Z02-gypse4	37.112	0.048	0.177	51.354	0.000	0.111	89.378

V. Conclusion

Dans ce chapitre, la recherche de phases et leur identification étaient basées sur les résultats préalables issus des extractions chimiques séquentielles. Ces dernières suggéraient que le plomb et le zinc étaient majoritairement liés à des phases d'oxydes et d'hydroxydes de fer et de magnésium et à une fraction présumée composée de phases carbonatées. Les micro-analyses ont validé le fait que les hydroxydes de fer et de manganèse portaient du zinc et du plomb, majoritairement dans des phases secondaires en réaction avec des phases de nature phosphatées (apatites) et carbonatées (dolomites) sous forme de coatings. Les analyses des phases calciques ont permis de distinguer deux types de phases carbonatées : des calcites primaires non porteuses et des phases diagénétiques micro-granulaires au sein desquelles des substitutions du calcium par du zinc ont été identifiées.

Les micro-analyses (MSE et μ -XRF) ont également permis de mettre en évidence des phases porteuses de nature différentes. Ainsi, des sulfures de fer sous forme de pyrite framboïdales diagénétiques ont révélé des concentrations en zinc et en plomb importantes (de l'ordre du pourcent pour le zinc et de l'ordre de 2 % pour le plomb). Des sulfates (gypses), des silicates (willémite) ont également été identifiés. Un phosphate de Ca (apatite) a été identifié comme contenant jusqu'à

3,5 % de zinc. De plus, à l'interface de ces phosphates, des associations avec des hydroxydes de fer de nature encore mal déterminée ont été mises à jour. Deux hypothèses peuvent être apportées pour tenter de déterminer la nature de l'interaction, cela sera discuté dans le chapitre VI plus précisément.

Les analyses menées dans ce chapitre n'ont probablement pas permis d'identifier la nature exacte des phases sub-micrométriques porteuses de zinc et de plomb. En effet dans les cartographies de répartition, on peut observer que Zn et Pb sont répartis de façon « diffuse » dans la matrice fine.

Chapitre VI - Discussion

I.Discussion sur la représentativité

Deux aspects peuvent être développés ici : la représentativité de l'échantillon analysé par rapport à l'ensemble du site de dépôt et une éventuelle évolution de l'état de l'échantillon entre le prélèvement et l'analyse.

Pour répondre à la première question, comme on a vu qu'il n'y avait pas de différences significatives en fonction de la profondeur, il faudrait maintenant échantillonner pour une profondeur donnée à différents endroits du dépôt et refaire une partie des analyses de façon systématique.

Pour donner un début de réponse à la deuxième question, nous avons réalisé une étude portant sur des échantillons de bulk cryogénisés, en comparaison avec le bulk séché. Pour cela, des échantillons bruts (i.e. directement prélevés sur le terrain) ont été conditionnés dans des scotchs de Kapton et directement placés dans de l'azote liquide afin de préserver les échantillons de toute modification d'état. Des mesures XANES ont été réalisées au seuil du fer sur la ligne DiffAbs au synchrotron SOLEIL. Pour l'analyse, les scotchs ont été placés sur un porte échantillon qui était refroidi par circulation d'eau apportée par un bain thermostaté (Figure 52).



Figure 52 - Dispositif pour les mesures sur les échantillons cryogénisés montés sur la ligne DiffAbs de SOLEIL. Porte échantillon (A) refroidi par circulation d'eau thermostatée (B), faisceau (C) et détecteur (D).

La Figure 53 présente les spectres XANES normalisés mesurés au seuil du fer sur un même échantillon à trois températures (3, 8.5 et 20°C). Pour chacune d'elles, des mesures à trois positions ($\Delta z = \pm 1\text{mm}$) ont été réalisées afin de limiter l'effet de l'hétérogénéité de l'échantillon. Pour les mesures à 20°C, trois séries de spectres ont été réalisées à t0, t0+5h et t0+10h.

On n'observe pas de modification évidente de la spéciation du fer dans cet échantillon au cours du temps (Figure 53) à l'échelle de l'expérience (15h). Les différences observées sont sûrement dues à l'hétérogénéité de l'échantillon. On peut donc considérer que les mesures effectuées sont représentatives de l'état de l'échantillon au moment du prélèvement.

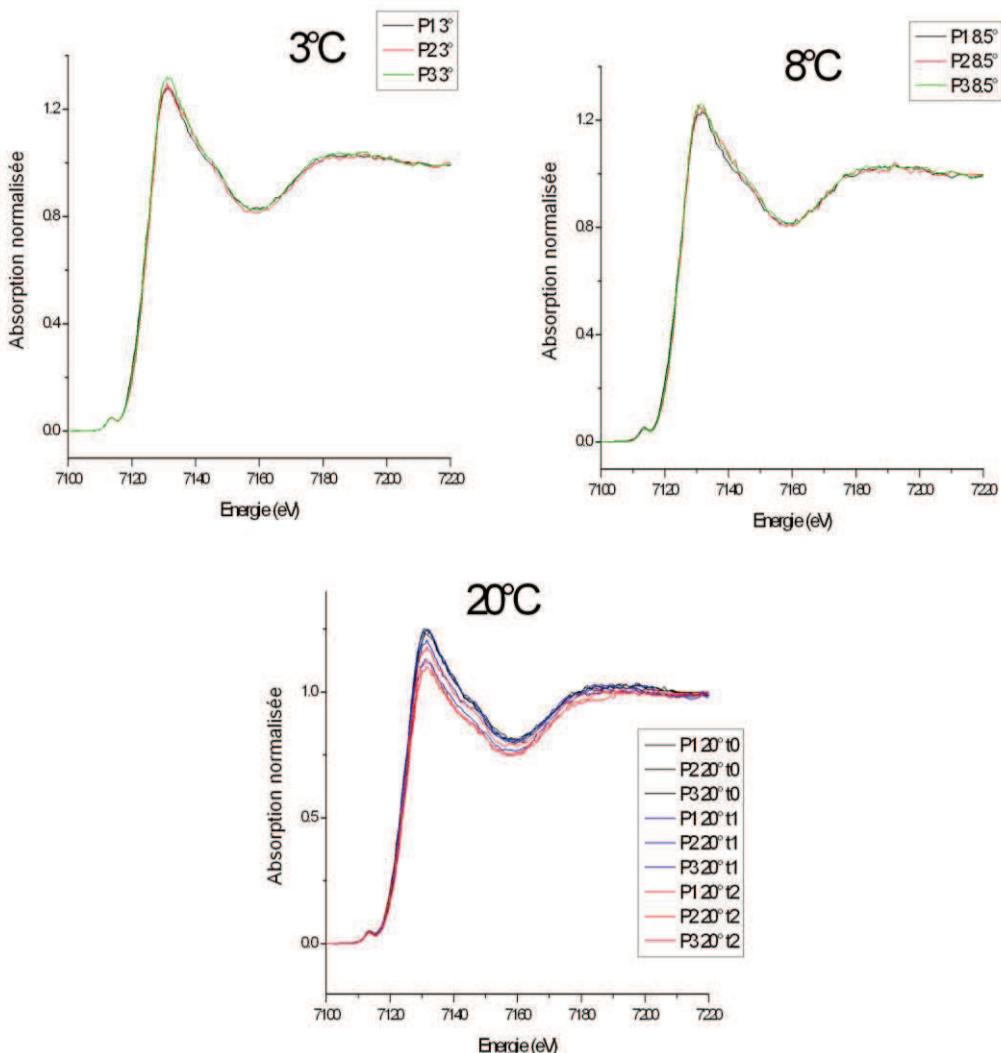


Figure 53 - Spectres XANES normalisés mesurés sur un échantillon au cours de la montée en température depuis sa sortie de l'azote liquide jusqu'à l'équilibre avec la température ambiante.

A partir des spectres XANES précédents, nous avons extrait la position et l'intensité intégrée du pré seuil pour les 3 températures. Les résultats sont présentés dans le diagramme Intensité vs position de la Figure 54. Nous avons aussi reporté la position et l'intensité du pré-seuil déterminées dans le chapitre IV avec l'échantillon de bulk ainsi que la position obtenue à partir de références. On remarque que :

- Il n'y a pas de différence entre échantillon cryogénisé et échantillon de bulk séché.
- Il n'y pas de modification de la spéciation ni de la coordinance du fer dans l'échantillon au cours de la mesure sur l'échantillon cryogénisé.
- Dans tous les cas, l'échantillon est composé par un mélange de fer II et de fer III.

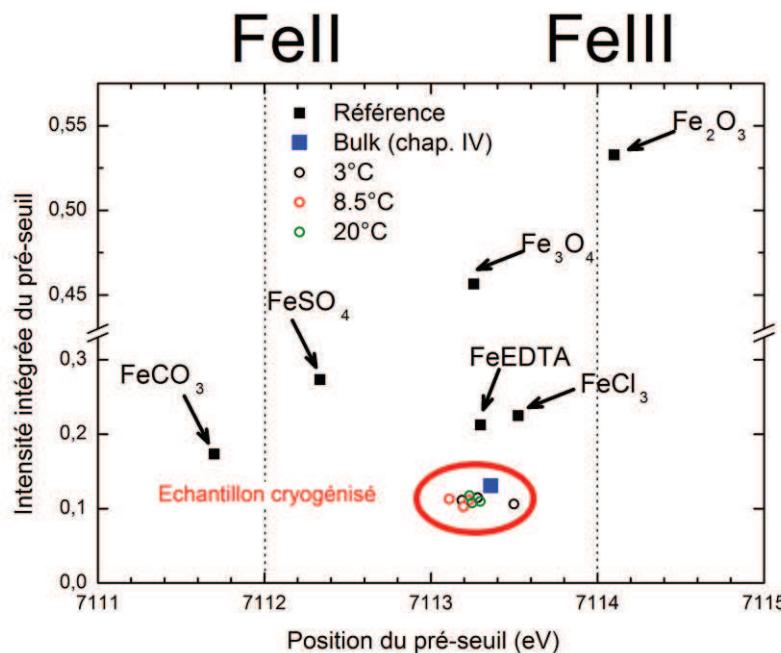


Figure 54 - Représentation de l'intensité du pré-seuil d'absorption par rapport à sa position

Ces expériences montrent déjà qu'il n'y pas d'évolution du redox du fer entre le moment du prélèvement et celui des différentes analyses (donc pas d'effet évident du séchage et du broyage des échantillons). D'autres analyses sont toutefois nécessaires pour confirmer qu'il n'y a pas d'évolution significative.

II. Discussion autour de la nature des phases porteuses et du fonctionnement du site

Les études *in situ* et de caractérisation globale sur du bulk, les analyses des fractions granulométriques pour deux profondeurs ainsi que les observations en lames minces d'échantillon de surface et de profondeur n'ont pas révélées de différences **majeures** de composition chimique globale, minéralogique ou granulométrique entre la surface (les vingt premiers centimètres) et la profondeur 130-140 cm. Toutefois, on peut observer, grâce aux analyses *in situ*, un effet de la surface sur le degré d'oxydation du fer dont le rapport fer II / fer total tend à augmenter dans les 30 premiers centimètres. De plus il semblerait que le zinc soit plus concentré en surface qu'en profondeur d'après les mesures par fluorescence X portable et les teneurs mesurées par ICP. Le plomb montre une tendance similaire via les dosages ICP, mais elle n'est pas confirmée par les analyses de FP-XRF. Ce profil du plomb associé à la question de la représentativité des échantillons (discutée plus haut) par rapport au site ne nous permet d'affirmer qu'il y aurait séquestration du zinc et du plomb dans des phases situées en surface. Deux remarques peuvent être alors faites : il faudrait sonder d'autres parties du site pour voir si des tendances de séquestration/lessivage se dessinent en fonction de la profondeur et il faudrait prendre en compte un éventuel effet saisonnier sur la mobilité de Zn et Pb (et plus globalement des ETM).

Des études ont été menées sur la question d'un effet saisonnier sur les transfert d'ETM (Piou et al. 2009b, Lions et al. 2007, Bataillard et al. 2010) et sur les relations entre eau porale et phase solide

(Vansimaeys 2011) et montrent que des phases porteuses de nature hydroxydes de fer secondaires sont particulièrement sensibles aux variations de potentiel redox, pH, force ionique (des relargages d'ETM associés pouvant avoir lieu en devenant des sources de contaminants).

Les **analyses chimiques totales** dans les échantillons de surface donnent des concentrations en zinc et en plomb élevées (1 600 et 450 mg/kg respectivement) par rapport aux valeurs que l'on trouve dans le fond pédo-géochimique des sols du Nord-Pas de Calais, c'est-à-dire que l'on trouve « naturellement » sans apports anthropiques. A titre de comparaison, dans le référentiel pédo-géochimique de la région, (Sterckeman et al. 2007) estiment les teneurs moyennes en Zn de surface à 69,7 mg/kg tandis que pour le plomb, ces valeurs sont estimées à 38,8 mg/kg.

Les **extractions chimiques séquentielles** ont permis de mettre en évidence deux fractions dans lesquelles le zinc et le plomb semblent se concentrer : une fraction d'oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse et une fraction soluble à l'acide (à température ambiante), présumée être carbonatée, et visiblement phosphatée.

Les **micro-analyses** menées sur des échantillons préparés en lame mince ont permis de corrélérer la présence de Zn et Pb aux oxydes et hydroxydes de fer en particules, en structures réactionnelles autour de grains dolomitiques, et en coating sur d'autres particules comme des silicates.

En revanche, les concentrations en zinc de la calcite ne sont pas cohérentes avec les valeurs que l'on s'attendrait à trouver. Si la calcite était la seule phase porteuse de Zn extraite au cours de l'étape 2, on devrait y trouver 5 500 mg/kg de Zn (en considérant 20 % de calcite dans le sédiment et 1 100 mg/kg de Zn dosé dans la fraction extraite à l'étape 2). Par ailleurs deux générations de carbonates ont été identifiées : des grains de calcite détritiques (exogènes) et des calcites micro-granulaires diagénétiques, (endogènes au canal ou au dépôt de sédiment). Les calcites détritiques ne portent pas de zinc et de plomb et les calcites diagénétiques micro-granulaires ont des concentrations en Zn qui ne dépassent pas 800 mg/kg et dans lesquels on ne détecte pas de Pb avec la résolution de la MSE. Plusieurs hypothèses peuvent alors être formulées pour expliquer que la fraction carbonatée n'est pas une fraction majeure concentrant le zinc et le plomb :

1. Le zinc et le plomb dosés dans la fraction liquide soluble à l'acide ne résultent pas de la seule dissolution des carbonates mais aussi d'autre(s) phase(s) porteuse(s) de Zn et Pb et solubilisées conjointement.
2. Tous les grains carbonatés présents dans le sédiment ne sont pas analysables au regard de la résolution spatiale des sondes utilisées. Ainsi, des phases micro-granulaires de carbonates inférieures au micromètre peuvent être présentes mais n'ont pas pu être détectées et analysées. Cela impliquerait donc que la fraction carbonatée est bien enrichie en Zn et Pb mais que nous n'avons pas pu mettre en évidence la partie nanométrique de cette fraction. Ceci est cohérent avec le fait que la calcite, pour un échantillon séparé en classes granulométriques, a été mesurée comme représentant 50 % de la fraction 20-2 µm et 40 % de la fraction < 2 µm.
3. Les seuils de détection de la MSE et des cartographies en μ -XRF sont trop élevés et ne permettent pas de mettre en évidence la présence de (Zn et) Pb.

La première hypothèse est très probable puisqu'on a mis en évidence la présence de phosphore conjointement extraits dans la fraction F2, résultat confirmé par l'étude sur les résidus solides qui montre que P et Ca ont le même comportement après chaque attaque chimique. Les micro-analyses sur les apatites ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) viennent de surcroit confirmer cette hypothèse. En effet, près de 3,5 % de zinc ont été détectés dans une phase de structure apatite et 1 000 mg/kg de plomb dans certains points d'analyse. L'origine des ces phosphates est difficile à déterminer (détritique, apportée dans le canal depuis des épandages d'engrais phosphatés agricoles ?) mais elle est instable car entourée d'une couronne réactionnelle constituée d'un mélange entre un hydroxyde de fer et une phase Ca-P-S et potentiellement ferrifère.

Dans cette zone réactionnelle, le zinc semble toutefois plutôt lié à l'apatite puisque le rapport atomique Ca/Fe augmente avec la concentration en zinc (Figure 40) tandis que les rapports Ca/P et Ca/(P+S) n'évoluent pas. Bien que nous ayons calculé des formules structurales basé sur la structure de l'apatite (pour 12,5 atomes d'oxygène), et que les résultats vont en faveur d'un mélange de phases, cela est insuffisant pour affirmer la nature exacte de interaction. Afin de distinguer si l'on se trouve dans le cas de la néoformation d'un phosphate de fer à partir du phosphate et de l'hydroxyde secondaire ou dans le cas d'un mélange intime de ces deux phases, il faudrait utiliser des techniques donnant des informations de structure. Et comme ces phases se trouvent en bordure de grains, dans des tailles micrométriques, la nécessité de technique résolues spatialement sont indispensables. On peut envisager alors d'effectuer des analyses en μ -Raman, et μ -infrarouge et/ou en μ -DRX.

De façon générale, l'utilisation de μ -faisceaux (nanométriques) semble particulièrement adaptée à l'étude d'objet comme on en trouve dans les sédiments. Ainsi, elle permettrait de répondre à la 2^{ème} hypothèse formulée ci-dessus, et d'étudier la matrice micro-granulaire dans laquelle on détecte du zinc et du plomb de façon diffuse. Effectivement on sait par les analyses DRX menées sur les résidus issus des extractions séquentielles que la calcite n'est plus détectés dans les résidus une fois qu'ils ont subi l'attaque sensée extraire les carbonates. Or, la limite de quantification de ces analyses est de 5 %. On peut donc en déduire que s'il reste des carbonates, c'est dans des proportions < 5 % massique du sédiment total. En outre, les particules fines de très petite taille sont connues pour être très réactives, bio-accessibles et bio-disponibles donc re-mobilisables (Ruby et al. 1999) et pouvant potentiellement être des sources d'ETM.

En travaillant à la MSE (résolution spatiale de l'ordre du micron) et sur une ligne micro-faisceau (I18 au synchrotron Diamond), nous avons pu mettre en évidence d'autres phases porteuses comme :

- Des interfaces entre des carbonates de magnésium (dolomite) entourés par des hydroxydes de fer (Figure 49). Pour cette phase encore, il faudrait aller chercher l'information de structure pour déterminer si on peut avoir néoformation d'un carbonate de fer ou si on reste dans un mélange carbonate/hydroxyde.
- Des sulfures fer diagénétiques de type pyrite FeS_2 de très petite taille (Figure 34), probablement des sulfures de zinc détritiques

Et de façon très ponctuelle :

- Des sulfates de calcium (gypse) dont l'origine est mal déterminée. Leur forme lenticulaire (Figure 37) pourrait suggérer une formation authigénique et rappelle celle de minéraux évaporitiques
- Un silicate de zinc la willémite (Zn_2SiO_4) qui a également été mis à la MSE par (Nachtegaal et al. 2005)
- Un grain de gahnite (oxyde de zinc $ZnAl_2O_4$) probablement détritique

Les études par **absorption X** (XANES) au seuil du fer ont montré que le sédiment est composé d'un mélange de fer III et fer II dans une proportion d'environ 80-20 %. Dans les résidus d'exactions chimiques séquentielles, on a mis en évidence un épaulement dans le seuil d'absorption allant dans le sens d'un enrichissement en fer II du résidu R3. Ceci est cohérent avec le fait que ce résidu a subi une extraction des oxydes de fer en étape 3. Deux remarques peuvent être faites : 1) la résolution du seuil n'est pas suffisante pour détecter une tendance nette et 2) l'étude ne permet de déterminer la nature des phases ferrifères. Il serait donc intéressant de réaliser des combinaisons linéaires à partir des acquisitions et de spectres de références afin d'établir plus précisément la nature et la proportion des phases correspondant aux échantillons. C'est une approche classique de traitement du signal et cela constitue l'une des perspectives que l'on détaillera plus loin.

Toutefois, on peut proposer quelques hypothèses concernant la composition Fe^{2+}/Fe^{3+} :

1. Ce rapport était celui qui se trouvait dans le sédiment au moment du dépôt. Toutefois, on ne dispose pas, à notre connaissance, d'informations sur la spéciation du fer pour ce sédiment au moment du dépôt.
2. Le sédiment a été placé en conditions oxydantes lors de sa mise en dépôt, accentué par la présence de fentes de dessication probablement issues des effets retrait-gonflement des argiles gonflantes et à plus faible échelle provoquée par une macro-porosité et une micro-porosité importante du sédiment. On peut supposer que ces changements « d'environnement » pourrait expliquer qu'une partie du fer II, initialement présent dans le sédiment, se soit oxydé. La question de savoir si le sédiment présente actuellement le même rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} qu'initialement, s'il est en cours d'oxydation, ou s'il a atteint un état redox stable dépend des paramètres qui peuvent à court terme (état hydrique journalier, pluies hebdomadaires), moyen terme (effet saisonnier cyclique) et long terme (mise en place d'une couverture végétale, installation de communautés microbiennes) jouer sur la stabilité des phases.

III.Discussion autour des méthodes et des techniques analytiques employées au cours de cette étude

Un résumé sous forme de tableau récapitule les analyses menées pour répondre aux objectifs, l'intérêt d'avoir utilisé certaines techniques et les limites qui se sont imposées dans le cadre de l'étude et pour les questions posées (Tableau 30). Ce tableau montre que chacune des techniques utilisées donne des informations spécifiques limitées par la résolution ou la sélectivité de la méthode et que seul une approche multi-techniques et multi-échelles permet de répondre aux problématiques liées à la connaissance du fonctionnement d'un sol. Les techniques utilisant le rayonnement synchrotron ont alors un très grand rôle à jouer.

Tableau 30 - Tableau récapitulatif des techniques analytiques appliquées dans cette étude et résumé des apports de chaque méthode.

Technique	Objectifs	Matériau utilisé dans le cadre de l'étude	Intérêts dans le cadre de l'étude	Limites observées dans le cadre de l'étude
Extractions chimiques séquentielles	Extractions de phases, distribution des éléments d'intérêt (Zn et Pb) dans les différentes fractions minérales	Poudre (humide)	Répond aux objectifs	Dissolution conjointe de phases dont la nature est difficilement identifiable (non spécificité des extractants pour une phase donnée)
Fluorescence X de laboratoire	Détermination de la chimie majeure des échantillons	Poudre (séchée)	Détermination de la chimie majeure des échantillons	Pas de détection des éléments traces
ICP-AES et ICP-MS	Dosage des éléments sur phases liquides	Phases liquides	Dosage des éléments dans les fractions liquides issus d'extractions chimiques séquentielles	Intrinsèque à la méthode : ne permet pas de caractériser les phases mal cristallisées ou amorphes, limites de détection élevées donc pas de détection des phases mineures
DRX de laboratoire	Identification de phases	Poudre (séchée)	Identification des phases majeures et cristallisées, la forme des diffractogramme (bombée)	Peu de signal : problème de fluorescence,
Raman	Identification de phases	Lame mince	Information sur la structure d'une phase à l'échelle du μm	Echelle de taille limitée
Microscopie optique	Repérage des particules Identification pétrologique de phases	Lames minces	Première approche facile d'accès	

MEB EDS	Repérage des particules en BSE non identifiables en microscopie optique Distribution spatiale des éléments d'intérêt	Lame mince	Observation de phases micrométriques dans des matrices fines Cartographies élémentaires Information chimique d'une phase à l'échelle du micron	En EDS : analyses chimique qualitative à semi-quantitative, limites de détection élevées
MSE	Identification des phases porteuses Distribution spatiale des éléments d'intérêt Quantifications élémentaires dans les phases porteuses	Lame mince	Résolution spatiale de l'ordre du micron, limites de détection basses pour certains éléments	Limites de détection élevées pour certains éléments (Pb) Temps d'acquisition longs Choix de standards adaptés Destructif sur des phases sensibles au faisceau en fonction de sa puissance (carbonates, phosphates, sulfates)
XANES		Poudre et Lame mince	Accès direct à la spéciation grâce à l'étude du pré-seuil d'absorption, traitement des données relativement accessible (comparativement au traitement des EXAFS)	Information moyenne des proches voisins, sonde les atomes lointains par rapport l'EXAFS Accès aux lignes Nécessité d'avoir accès à des composés de référence adaptés
XRF et μ XRF utilisant le rayonnement synchrotron	Identification des phases porteuses Distribution spatiale des éléments d'intérêt Caractérisation qualitatives élémentaires	Poudre et Lame mince	Détection multi-élémentaire, temps d'acquisition rapides	

Conclusion générale et perspectives

Les objectifs de ce travail étaient :

- d'étudier un sédiment contaminé en ETM et plus particulièrement de déterminer les phases porteuses de zinc et de plomb.
- d'avoir un regard critique sur les techniques employées qui permettraient de répondre au mieux aux questions posées.

L'approche méthodologique consistait à démarrer par des études de terrain en mettant en œuvre des observations (**macroscopiques**) et des analyses réalisées *in situ* à l'échelle de la fosse creusée dans le dépôt de sédiment. Ces premières observations nous ont permis d'orienter les prélèvements et nous avons privilégié un échantillonnage vertical. Ce choix était notamment guidé par le fait qu'on observait une tendance à une décroissance des concentrations en zinc avec la profondeur.

Puis on a déterminé la validité de ces mesures *in situ* en comparant avec des analyses chimiques sur des échantillons totaux (de bulk) par des méthodes classiquement employées. On a ainsi pu confirmer que la teneur en zinc est supérieure à celle de profondeur (1 685 mg/kg contre 955 mg/kg). La même tendance a par ailleurs été montrée pour la répartition du plomb, ce qui n'avait pas été mis en évidence par fluorescence X portable. La composition majeure du sédiment a été déterminée par fluorescence X (de laboratoire), DRX et reconstruction de spectres et par des mesures de carbone minéral. Le sédiment est donc composé à 40 % par une fraction silteuse, à ~20 % par un phase carbonatée (calcite, dolomite), à 20 % par une fraction argileuse, à 10 % par la matière organique et minoritairement par des sulfures de fer (pyrite) et des sulfates (gypse). On peut donc estimer que 10 % du sédiment est composé de phases amorphes ou mal cristallisées.

Pour aller un peu plus loin dans la caractérisation des phases et commencer à établir des relations entre une fraction minéralogique (extraite chimiquement ou granulométrique) et la présence de zinc et de plomb, on a compartimenté le sédiment. Une étude a donc été menée après extractions chimiques séquentielles et une autre après séparation physique du sédiment en fractions granulométriques.

Les extractions chimiques séquentielles ont été analysées chimiquement (fractions liquides) et par fluorescence et absorption X au synchrotron SOLEIL (résidus solides). Les résultats sur les liquides montrent d'une part que la fraction attribuée aux oxydes de fer et de manganèse semble être la phase porteuse de 80 % du plomb et 60 % du zinc et d'autre part que la fraction attribuée aux carbonates semble porter 12 % de Pb et 35 % de Zn. Les analyses par fluorescence X vont dans le même sens que ces résultats. Les analyses par DRX ne permettent pas de détecter la calcite dans les échantillons après l'extraction présumée des phases carbonatées. De même, l'absorption X au seuil du fer mesurée sur les résidus semble révéler un léger shift du pré-seuil vers les « basses » énergies (Fer II) après l'extraction des oxydes de fer (fer III).

Le bilan de masse de chaque fraction granulométrique montre que 76 et 64 % du sédiment (respectivement surface et profondeur) est composé par des particules de taille < 50 µm. Les analyses par DRX sur les fractions granulométriques pour deux échantillons (surface vs profondeur)

ne montrent pas de différences marquées de composition minéralogique entre la surface et la profondeur. Les répartitions élémentaires mesurées à 14 500 et 7 00 eV par SR-XRF montrent que le zinc et le plomb sont principalement associés aux particules fines < 20 µm.

La caractérisation des phases porteuses de Zn et Pb a été approfondie grâce aux micro-analyses réalisées qualitativement par μ -XRF et qualitativement et quantitativement par MSE. Les micro-analyses des oxydes et hydroxydes de fer sont en accord avec les prévisions données par les extractions chimiques séquentielles. En revanche, les micro-analyses dans les carbonates ne sont pas cohérentes avec ce que l'on devrait théoriquement retrouver dans les carbonates si tous les atomes de zinc et le plomb mesurés dans les fractions extraites proviennent uniquement des carbonates. On a donc émis l'hypothèse de l'extraction des phases phosphatées par ailleurs porteuse de Zn et Pb conjointement à l'extraction des carbonates. Cette hypothèse a été vérifiée par détection de plus de 3 % de zinc dans des apatites ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$). D'autres phases porteuses **micrométriques** ont pu être mises en évidence : pyrite FeS_2 secondaire, gahnite ZnAl_2O_4 primaire, micro-calcites secondaires authigéniques, willémite Zn_2SiO_4 . La matrice fine dans laquelle sont détectés du zinc et du plomb de façon diffuse n'a pas pu être identifiée. Elle est composée par des phases **nanométriques** probablement silicatées, d'oxy-hydroxydes de fer et peut être de calcites sub-micrométriques.

Pour aller plus loin dans l'analyse de cette matrice nano-granulaire, il faudrait analyser plus précisément la fraction granulométrique < 2 µm par des techniques très bien résolues spatialement comme il en existe sur certaines lignes de lumière (nano-faisceaux) des synchrotrons.

De plus, la nature de certaines interfaces réactionnelles avec des hydroxydes de fer est encore incertaine à l'issue de ce travail : association phosphates de Ca – hydroxydes et carbonates de Mg – hydroxydes. Il serait nécessaire d'avoir accès à des informations d'ordre structural sur ces phases; informations qui pourraient être apportées par μ DRX, μ -raman ou μ -infrarouge.

Concernant la détermination de la spéciation du fer dans le sédiment, les analyses ont permis d'établir que le sédiment consiste en un mélange $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Des combinaisons linéaires à l'aide de spectres de références correspondant le mieux aux phases en présence permettraient de 1) apporter une validation par simulation de la nature des phases ferrifères en présence et 2) de définir une proportion calculée pour chaque phase. Des analyses EXAFS pourraient également répondre certaines questions, comme par exemple celle de savoir si une stabilisation de la ferrihydrite en goethite ou hématite pourrait provoquer un glissement vers un pôle fer III bien cristallisé.

Pour terminer, comme certaines études ont montré une évolution saisonnière des propriétés du sédiment, il serait important d'étudier la stabilité des phases porteuses que l'on a mises en évidence en fonction de la période d'échantillonnage.

Références bibliographiques

Nolin MC et Lamontagne L (1990) Etude pédologique du comté de Richelieu (Québec). Équipe pédologique du Québec, Agriculture Canada, Sainte-Foy, QC. 283 pp.

Météo France :

http://climat.meteofrance.com/chgt_climat2/bilans_climatiques/archives/2010/bilan2010?page_id=14111

Alzieu. 1999. Dragages et environnement marin, état des connaissances. 223.

Ancey, M., F. Bastenaire & R. Tixier. 1978. Application des méthodes statistiques en microanalyse. In *Ecole d'été de Microanalyse et de Microscopie Électronique à Balayage*. Saint Martin d'Hères.

Audry, S., C. Grosbois, H. Bril, J. Schäfer, J. Kierczak & G. Blanc (2010) Post-depositional redistribution of trace metals in reservoir sediments of a mining/smelting-impacted watershed (the Lot River, SW France). *Applied Geochemistry*, 25, 778-794.

Bacon, J. R. & C. M. Davidson (2008) Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst*, 133, 25-46.

Baevens, W., F. Monteny, M. Leermakers & S. Bouillon (2003) Evaluation of sequential extractions on dry and wet sediments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376, 890-901.

Baize, D. 1997. *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France) : Références et stratégies d'interprétation*.

Baize, D. & M.-C. Girard. 2008. *Référentiel pédologique 2008*.

Bataillard, P., V. Guérin, J. Lions, B. Girondelot, A. Laboudigue, J. Van Der Lee, C. Raepsaet & J. Gallien (2010) Mobilité des éléments traces dans un anthroposol développé sur des sédiments de curage fortement contaminés. *Étude et Gestion des Sols*, 17, 239-254.

Billon, G., B. Ouddane & A. Boughriet (2001) Chemical speciation of sulfur compounds in surface sediments from three bays (Fresnaye, Seine and Authie) in northern France, and identification of some factors controlling their generation. *Talanta*, 53, 971-981.

Billon, G., B. Ouddane, P. Recourt & A. Boughriet (2002) Depth Variability and some Geochemical Characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in Anoxic Sediments from Authie Bay (Northern France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55, 167-181.

Blanc, P., D. Guyonnet & H. Vigier-Gailhanou. 2010. GCLs in landfill applications : should quality-control require better knowledge of bentonite mineralogical composition? In *3rd International Symposium on Geosynthetic Clays Liner*. Würzburg, Allemagne.

Blanc, P., O. Legendre & E. C. Gaucher (2007) Estimate of clay minerals amounts from XRD pattern modeling: The Arquant model. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32, 135-144.

- Boughriet, A., N. Proix, G. Billon, P. Recourt & B. Ouddane (2007) Environmental impacts of heavy metal discharges from a smelter in Deule-canal sediments (Northern France): Concentration levels and chemical fractionation. *Water Air and Soil Pollution*, 180, 83-95.
- Buatier, M. D., S. Sobanska & F. Elsass (2001) TEM-EDX investigation on Zn- and Pb-contaminated soils. *Applied Geochemistry*, 16, 1165-1177.
- Caille, N., C. Tiffreau, C. Leyval & J. L. Morel (2003) Solubility of metals in an anoxic sediment during prolonged aeration. *Science of The Total Environment*, 301, 239-250.
- Capilla, X., C. Schwartz, J. P. Bedell, T. Sterckeman, Y. Perrodin & J. L. Morel (2006) Physicochemical and biological characterisation of different dredged sediment deposit sites in France. *Environmental Pollution*, 143, 106-116.
- Cornell, R. & U. Schwertmann. 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*.
- Davidson, C. M., P. C. S. Ferreira & A. M. Ure (1999) Some sources of variability in application of the three-stage sequential extraction procedure recommended by BCR to industrially-contaminated soil. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 363, 446-451.
- Ditoro, D. M., J. D. Mahony, D. J. Hansen, K. J. Scott, A. R. Carlson & G. T. Ankley (1992) ACID VOLATILE SULFIDE PREDICTS THE ACUTE TOXICITY OF CADMIUM AND NICKEL IN SEDIMENTS. *Environmental Science & Technology*, 26, 96-101.
- Giancoli Barreto, S. R., J. Nozaki, E. De Oliveira, V. F. Do Nascimento Filho, P. H. A. Aragão, I. S. Scarminio & W. J. Barreto (2004) Comparison of metal analysis in sediments using EDXRF and ICP-OES with the HCl and Tessie extraction methods. *Talanta*, 64, 345-354.
- Gobat, J., M. Aragno & W. Matthey. 2010. *Le sol vivant - Bases de pédologie - Biologie des sols*.
- Gomez-Ariza, J., I. Giraldez, D. Sanchez-Rodas & E. Morales (1999) Optimization of a sequential extraction scheme for the characterization of heavy metal mobility in iron oxide rich sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 3-18.
- Guyonnet, D., N. Touze-Foltz, V. Norotte, C. Pothier, G. Didier, H. Gailhanou, P. Blanc & F. Warmont (2009) Performance-based indicators for controlling geosynthetic clay liners in landfill applications. *Geotextiles and Geomembranes*, 27, 321-331.
- Hillier, S., M. J. Roe, J. S. Geelhoed, A. R. Fraser, J. G. Farmer & E. Paterson (2003) Role of quantitative mineralogical analysis in the investigation of sites contaminated by chromite ore processing residue. *Science of the Total Environment*, 308, 195-210.
- Hillier, S., K. Suzuki & J. Cotter-Howells (2001) Quantitative determination of cerussite (lead carbonate) by X-ray powder diffraction and inferences for lead speciation and transport in stream sediments from a former lead mining area in Scotland. *Applied Geochemistry*, 16, 597-608.

- Isaure, M., A. Laboudigue, A. Manceau, G. Sarret, C. Tiffreau & P. Trocellier (2001) Characterisation of zinc in slags originated from a contaminated sediment by coupling mu-PIXE, mu-RBS, mu-EXAFS and powder EXAFS spectroscopy. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms*, 598-602.
- Isaure, M., A. Laboudigue, A. Manceau, G. Sarret, C. Tiffreau, P. Trocellier, G. Lamble, J. Hazemann & D. Chateigner (2002a) Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by mu-PIXE, mu-SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1549-1567.
- Isaure, M. P., A. Laboudigue, A. Manceau, G. Sarret, C. Tiffreau, P. Trocellier, G. Lamble, J. L. Hazemann & D. Chateigner (2002b) Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by mu-PIXE, mu-SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1549-1567.
- Juillot, F., C. Maréchal., G. Morin, D. Jouvin, S. Cacaly, P. Telouk, M-F. Benedetti, P. Ildefonse, S. Stutton, F. Guyot, G. E. Brown Jr (2011) Contrasting isotopic signatures between anthropogenic and geogenic Zn and evidence for post-depositional fractionation processes in smelter-impacted soils from Northern France. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2295-2308.
- Laveuf, C., S. Cornu, D. Baize, M. Hardy, O. Josiere, S. Drouin, A. Bruand & F. Juillot (2009) Zinc Redistribution in a Soil Developed from Limestone During Pedogenesis. *Pedosphere*, 292-304.
- Lesven, L., B. Lourino-Cabana, G. Billon, P. Recourt, B. Ouddane, O. Mikkelsen & A. Boughriet (2010) On metal diagenesis in contaminated sediments of the Deûle river (northern France). *Applied Geochemistry*, 25, 1361-1373.
- Lions, J., J. Van der Lee, V. Guerin, P. Bataillard & A. Laboudigue (2007) Zinc and cadmium mobility in a 5-year-old dredged sediment deposit: experiments and modelling. *Journal of Soils and Sediments*, 7, 207-215.
- Nachtegaal, M., M. A. Marcus, J. E. Sonke, J. Vangronsveld, K. J. T. Livi, D. Van der Lelie & D. L. Sparks (2005) Effects of in situ remediation on the speciation and bioavailability of zinc in a smelter contaminated soil. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 69, 4649-4664.
- Ndiba, P., L. Axe & T. Boonfueng (2008) Heavy metal immobilization through phosphate and thermal treatment of dredged sediments. *Environmental Science & Technology*, 920-926.
- O'Day, P. A., S. A. Carroll & G. A. Waychunas (1998) Rock-water interactions controlling zinc, cadmium, and lead concentrations in surface waters and sediments, US Tri-State Mining District. 1. Molecular identification using X-ray absorption spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, 32, 943-955.

- O'Day, P. A., N. Rivera, R. Root & S. A. Carroll (2004) X-ray absorption spectroscopic study of Fe reference compounds for the analysis of natural sediments. *American Mineralogist*, 89, 572-585.
- Panfili, F., A. Manceau, G. Sarret, L. Spadini, T. Kirpichtchikova, V. Bert, A. Laboudigue, M. Marcus, N. Ahamdach & M. Libert (2005a) The effect of phytostabilization on Zn speciation in a dredged contaminated sediment using scanning electron microscopy, X-ray fluorescence, EXAFS spectroscopy, and principal components analysis. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2265-2284.
- Panfili, F., A. Manceau, G. Sarret, L. Spadini, T. A. Kirpichtchikova, V. Bert, A. Laboudigue, M. A. Marcus, N. Ahamdach & M. F. Libert (2005b) The effect of phytostabilization on Zn speciation in a dredged contaminated sediment using scanning electron microscopy, X-ray fluorescence, EXAFS spectroscopy, and principal components analysis. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2265-2284.
- Peltier, E., A. L. Dahl & J. F. Gaillard (2005) Metal speciation in anoxic sediments: When sulfides can be construed as oxides. *Environmental Science & Technology*, 39, 311-316.
- Piou, S. 2005. Caractérisation des processus de vieillissement des matrices polluées : Etude couplée des réponses de la toxicité et de la migration des polluants métalliques associés. In *Ecotoxicité, Santé Environnementale*, 328. Université Paul Verlaine - Metz.
- Piou, S., P. Bataillard, A. Laboudigue, J. Ferard & J. Masfaraud (2009a) Changes in the geochemistry and ecotoxicity of a Zn and Cd contaminated dredged sediment over time after land disposal. *Environmental Research*, 712-720.
- Piou, S., P. Bataillard, A. Laboudigue, J. F. Ferard & J. F. Masfaraud (2009b) Changes in the geochemistry and ecotoxicity of a Zn and Cd contaminated dredged sediment over time after land disposal. *Environmental Research*, 712-720.
- Pouchou, J.-L. & F. Pichoir. 1991. *Quantitative analysis of homogeneous or stratified microvolumes applying the model "PAP"*.
- Rauret, G., J. F. Lopez-Sanchez, A. Sahuillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure & P. Quevauviller (1999) Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1, 57-61.
- Ruby, M. V., R. Schoof, W. Brattin, M. Goldade, G. Post, M. Harnois, D. E. Mosby, S. W. Casteel, W. Berti, M. Carpenter, D. Edwards, D. Cragin & W. Chappell (1999) Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment. *Environmental Science & Technology*, 33, 3697-3705.
- Sahuillo, A., J. F. Lopez-Sanchez, R. Rubio, G. Rauret, R. P. Thomas, C. M. Davidson & A. M. Ure (1999) Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of

- uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 382, 317-327.
- Scheinost, A. C., R. Kretzschmar, S. Pfister & D. R. Roberts (2002) Combining selective sequential extractions, x-ray absorption spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil. *Environmental Science & Technology*, 36, 5021-5028.
- Schwertmann, U. & E. Murad (1983) EFFECT OF PH ON THE FORMATION OF GOETHITE AND HEMATITE FROM FERRIHYDRITE. *Clays and Clay Minerals*, 31, 277-284.
- Schwertmann, U., F. Wagner & H. Knicker (2005) Ferrihydrite-humic associations: Magnetic hyperfine interactions. *Soil Science Society of America Journal*, 69, 1009-1015.
- Sterckeman, T., F. Douay, D. Baize, H. Fourrier, N. Proix & C. Schvartz (2006) Trace elements in soils developed in sedimentary materials from Northern France. *Geoderma*, 136, 912-929.
- (2007) Référentiel Pédo-Géochimique du Nord-Pas de Calais. *Étude et Gestion des Sols*, 14, 153-168.
- Tack, F. M., O. W. J. J. Callewaert & M. G. Verloo (1996) Metal solubility as a function of pH in a contaminated, dredged sediment affected by oxidation. *Environmental Pollution*, 91, 199-208.
- TESSIER, A., P. CAMPBELL & M. BISSON (1979) SEQUENTIAL EXTRACTION PROCEDURE FOR THE SPECIATION OF PARTICULATE TRACE-METALS. *Analytical Chemistry*, 844-851.
- Van Damme, A., F. Degryse, E. Smolders, G. Sarret, J. Dewit, R. Swennen & A. Manceau (2010) Zinc speciation in mining and smelter contaminated overbank sediments by EXAFS spectroscopy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 3707-3720.
- Vansimaeys, C. 2011. Comportement à long terme de dépôts de sédiments de curage - Approche mécanistique du transfert de métaux en milieux poreux non saturé. In *Géosciences, Ecologie, Paléontologie, Océanographie*, 215. Université des Sciences et Technologies de Lille I et Ecole des Mines de Douai.
- Vdović, N., G. Billon, C. Gabelle & J.-L. Potdevin (2006) Remobilization of metals from slag and polluted sediments (Case Study: The canal of the Deûle River, northern France). *Environmental Pollution*, 141, 359-369.
- Yee, N., S. Shaw, L. G. Benning & T. H. Nguyen (2006) The rate of ferrihydrite transformation to goethite via the Fe(II) pathway. *American Mineralogist*, 91, 92-96.
- Zhang, X. & L. Zhang (2007) Acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals in tidal flat sediments of Jiaozhou Bay, China. *Journal of Ocean University of China*, 6, 137-142.

Annexes

Annexe 1

Les limites de détection des teneurs mesurées par fluorescence X au laboratoire LAB du BRGM

Paramètre	Mode opératoire	Incertitude (exprimée avec un facteur d'élargissement $k=2$)	Niveau (pour lequel l'incertit ude est estimée)	Matrice (pour laquelle l'incertitu de est estimée)	Mode d'estimation (1)
Al2O3	MO 010 (fluorescence X)	1 %	20 %	roche	Carte de Contrôle
SiO2	MO 010 (fluorescence X)	2 %	50 %	roche	Carte de Contrôle
MgO	MO 010 (fluorescence X)	2 %	5 %	roche	Carte de Contrôle
CaO	MO 010 (fluorescence X)	2 %	10 %	roche	Carte de Contrôle
Fe2O3 total	MO 010 (fluorescence X)	1 %	10 %	roche	Carte de Contrôle
Na2O	MO 010 (fluorescence X)	4 %	3 %	roche	Carte de Contrôle
K2O	MO 010 (fluorescence X)	3 %	2 %	roche	Carte de Contrôle
TiO2	MO 010 (fluorescence X)	2 %	1 %	roche	Carte de Contrôle
MnO	MO 010 (fluorescence X)	2 %	0.2 %	roche	Carte de Contrôle
P2O5	MO 010 (fluorescence X)	10 %	0.25 %	roche	Carte de Contrôle
Perte au feu à 1000°C	MO 011	5 %		solide	GUM

(1) Les incertitudes présentées dans ce tableau ont été estimées à l'aide d'une ou de plusieurs des approches suivantes :

- utilisation des données de reproductibilité intra-laboratoire (cartes de contrôle)
- approche type GUM : Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (NF ENV 13005 Août 1999)
- utilisation des données d'essais inter-laboratoires auxquels le laboratoire a participé.

Les incertitudes sont exprimées pour la plupart sous la forme d'un coefficient de variation en % et tiennent compte d'un facteur d'élargissement k=2 (multiplication de l'incertitude type par 2).

Paramètre	Mode opératoire	Incertitude (exprimée avec un facteur d'élargissement k=2)	Niveau (pour lequel l'incertitude est estimée)	Matrice (pour laquelle l'incertitude est estimée)	Mode d'estimation (1)
Al2O3	MO 010 (fluorescence X)	1 %	20 %	roche	Carte de Contrôle
SiO2	MO 010 (fluorescence X)	2 %	50 %	roche	Carte de Contrôle
MgO	MO 010 (fluorescence X)	2 %	8 %	roche	Carte de Contrôle
CaO	MO 010 (fluorescence X)	2 %	10 %	roche	Carte de Contrôle
Fe2O3 total	MO 010 (fluorescence X)	1 %	10 %	roche	Carte de Contrôle
Na2O	MO 010 (fluorescence X)	4 %	2 %	roche	Carte de Contrôle
K2O	MO 010 (fluorescence X)	4 %	0.2 %	roche	Carte de Contrôle
TiO2	MO 010 (fluorescence X)	5 %	0.2 %	roche	Carte de Contrôle
MnO	MO 010 (fluorescence X)	2 %	0.2 %	roche	Carte de Contrôle
Perte au feu à 1000°C	MO 011	5 %		solide	GUM

(1) Les incertitudes présentées dans ce tableau ont été estimées à l'aide d'une ou de plusieurs des approches suivantes :

- utilisation des données de reproductibilité intra-laboratoire (cartes de contrôle)
- approche type GUM : Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (NF ENV 13005 Août 1999)
- utilisation des données d'essais inter-laboratoires auxquels le laboratoire a participé.

Les incertitudes sont exprimées pour la plupart sous la forme d'un coefficient de variation en % et tiennent compte d'un facteur d'élargissement k=2 (multiplication de l'incertitude type par 2).

Annexe 2

Les limites de détection des teneurs mesurées par ICP-AES au laboratoire LAB du BRGM

Paramètre	Mode opératoire	Incertitude	Niveau	Matrice	Mode d'estimation (1)
Al2O3	MO 111	10%	16%	roche	Carte de Contrôle
SiO2	MO 111	10%	70%	roche	Carte de Contrôle
MgO	MO 111	20%	0.4%	roche	Carte de Contrôle
CaO	MO 111	20%	0.3%	roche	Carte de Contrôle
Fe2O3 total	MO 111	15%	3%	roche	Carte de Contrôle
K2O	MO 111	10%	5%	roche	Carte de Contrôle
TiO2	MO 111	10%	0.4%	roche	Carte de Contrôle
MnO	MO 111	20%	0.03%	roche	Carte de Contrôle
P2O5	MO 111	20%	700 mg/kg	roche	Carte de Contrôle
Li	MO 111	15%	40 mg/kg	roche	Carte de Contrôle
Be	MO 111	15%	10 mg/kg	roche	Carte de Contrôle
B	MO 111	15%	130 mg/kg	roche	Carte de Contrôle
V	MO 111	20%	50 mg/kg	roche	Carte de Contrôle
Cr	MO 111	10%	180 mg/kg	roche	Carte de Contrôle
Co	MO 111	25%	10 mg/kg	roche	Carte de Contrôle
Ni	MO 111	10%	360 mg/kg	roche	Carte de Contrôle
Cu	MO 111	10%	100 mg/kg	roche	Carte de Contrôle
Zn	MO 111	10%	50 mg/kg	roche	Carte de Contrôle
As	MO 111	10%	200 mg/kg	roche	Carte de Contrôle
Sr	MO 111	15%	50 mg/kg	roche	Carte de Contrôle
Y	MO 111	15%	20 mg/kg	roche	Carte de Contrôle
Nb	MO 111	20%	25 mg/kg	roche	Carte de Contrôle

Paramètre	Mode opératoire	Incertitude	Niveau	Matrice	Mode d'estimation (1)
Mo	MO 111	20%	20 mg/kg	roche	Carte de Contrôle
Ag	MO 111	20%	0.2 mg/kg	roche	Carte de Contrôle
Cd	MO 111	20%	2 mg/kg	roche	Carte de Contrôle
Sn	MO 111	20%	20 mg/kg	roche	Carte de Contrôle
Sb	MO 111	20%	20 mg/kg	roche	Carte de Contrôle
Ba	MO 111	10%	400 mg/kg	roche	Carte de Contrôle
La	MO 111	10%	60 mg/kg	roche	Carte de Contrôle
Ce	MO 111	15%	100 mg/kg	roche	Carte de Contrôle
W	MO 111	15%	80 mg/kg	roche	Carte de Contrôle
Pb	MO 111	10%	80 mg/kg	roche	Carte de Contrôle
Bi	MO 111	25%	30 mg/kg	roche	Carte de Contrôle
Zr	MO 111	20%	100 mg/kg	roche	Carte de Contrôle
Perte de masse à 450°C	MO 077	5%		solide	GUM

Annexe 3

Résultats des proportions de fractions granulométriques mesurées sur Sedigraph pour deux échantillons ($< 50\mu\text{m}$) de surface et de profondeur

Echantillon 1 (0-20cm) $< 50\mu\text{m}$			
Low diameter (μm)	Mass frequency (%)	High diameter (μm)	average diameter (μm)
100.00	0.0	125.000	111.800
80.00	0.2	100.000	89.440
63.00	0.2	80.000	70.990
50.00	0.2	63.000	56.120
40.00	0.2	50.000	44.720
31.50	1.2	40.000	35.500
25.00	3.1	31.500	28.060
20.00	4.3	25.000	22.360
16.00	5.1	20.000	17.890
12.50	6.8	16.000	14.140
10.00	6.6	12.500	11.180
8.000	6.5	10.000	8.944
6.300	6.4	8.000	7.099
5.000	5.8	6.300	5.612
4.000	5.2	5.000	4.472
3.150	5.5	4.000	3.550
2.500	5.8	3.150	2.806
2.000	5.7	2.500	2.236
1.600	5.2	2.000	1.789
1.250	5.2	1.600	1.414
1.000	4.3	1.250	1.118
0.800	3.8	14.000	0.894
0.630	3.9	0.800	0.710
0.500	3.5	0.630	0.561
Total	94.7		

Echantillon 2 (130-140cm) < 50 µm			
Low diameter (µm)	Mass frequency (%)	High diameter (µm)	average diameter (µm)
100.00	0.0	125.000	111.800
80.00	0.0	100.000	89.440
63.00	0.1	80.000	70.990
50.00	0.3	63.000	56.120
40.00	0.8	50.000	44.720
31.50	2.1	40.000	35.500
25.00	3.5	31.500	28.060
20.00	4.7	25.000	22.360
16.00	5.9	20.000	17.890
12.50	8.3	16.000	14.140
10.00	9.4	12.500	11.180
8.000	9.4	10.000	8.944
6.300	7.3	8.000	7.099
5.000	4.3	6.300	5.612
4.000	3.0	5.000	4.472
3.150	3.3	4.000	3.550
2.500	4.0	3.150	2.806
2.000	4.3	2.500	2.236
1.600	4.7	2.000	1.789
1.250	5.4	1.600	1.414
1.000	4.5	1.250	1.118
0.800	4.0	14.000	0.894
0.630	4.1	0.800	0.710
0.500	3.3	0.630	0.561
Total	96.7		

Annexe 4

Modes de prélèvement, conditionnement, séchage et préparation des échantillons

Nom échantillon	Prélèvement	Profondeur de prélèvement	Conditionnement	Séchage	Résine	Polissage	Commentaires
Poudres							
F1	Résidus solides d'extraction chim séqu	0-20 cm	Sac plastique	Etuve			
F2							
F3							
F4							
Cryo		0-20 cm	Scotch Kapton + cryogénisé				
G1	Fev10	0-20 cm					>500 µm
G2	Fev10	130-140 cm					>500 µm
G3	Fev10	0-20 cm					500-200 µm
G4	Fev10	130-140 cm					500-200 µm
G5	Fev10	0-20 cm					200-100 µm
G6	Fev10	130-140 cm					200-100 µm
G7	Fev10	0-20 cm	Sac plastique				100-50 µm
G8	Fev10	130-140 cm					100-50 µm
G9	Fev10	0-20 cm					50-20 µm
G10	Fev10	130-140 cm					50-20 µm
G11	Fev10	0-20 cm					20-2 µm
G12	Fev10	130-140 cm					20-2 µm
G13	Fev10	0-20 cm					<2 µm
G14	Fev10	130-140 cm					<2 µm
Poudres bulk		0-20 cm et 130-140 cm					
Confection Lames minces ou sections polies							
Nov09_1	nov-09	Surface ?	Bocal	aucun	araldite	manuel	métallisé
Nov09_2	nov-09	Surface ?	bocal	Montage araldite	manuel	métallisé	

0-20 Fev10	Fev10	0-20 cm	Sac plastique	Aucun	Araldite	manuel
40-50 Fev10	Fev10	40-50 cm	Sac plastique	Aucun	Araldite	manuel
90-100 fev10	Fev10	90-100 cm	Sac plastique	Aucun	Araldite	manuel
90-100bis Fev10	Fev10	90-100 cm	Sac plastique	Aucun	Araldite	manuel
130-140 Fev10	Fev10	130-140 cm	Sac plastique	Aucun	Araldite	manuel
130-140bis Fev10	Fev10	130-140 cm	Sac plastique	Aucun	Araldite	manuel
LRW1	Fev10	0-20 cm	Sac plastique	37° (15js)	LR White 60° (2jr)	Feuilles de carbure de Si sans eau + polisseuse Liquide diamant métallisé
LRW2	Fev10	130-140 cm	Sac plastique	37° (15js)	LR White 60° (2jr)	Feuilles de carbure de Si sans eau + polisseuse Liquide diamant
LRW3	Fev10	0-20 cm	Sac plastique	37° (15js) 105° (3js)	LR White 60° (5jr)	Feuilles de carbure de Si sans eau + polisseuse Liquide diamant métallisé
LRW4	Fev10	130-140 cm	Sac plastique	37° (15js) 105° (3js)	LR White 60° (5jr)	Feuilles de carbure de Si sans eau + polisseuse Liquide diamant

LRW4bis	Fev10	130-140 cm	Sac plastique	37° (15js) 105° (3js)	LR White 60° (5jr)	Feuilles de carbure de Si sans eau + polisseuse Liquide diamant	métallisé
LyLRW5	Fev10	0-20 cm	Sac plastique		LR White	Feuilles de carbure de Si sans eau + polisseuse Liquide diamant	
LyLRW6A	Fev10	130-140 cm	Sac plastique		LR White	Feuilles de carbure de Si sans eau + polisseuse Liquide diamant	
LyLRW6B	Fev10	130-140 cm	Sac plastique	-40°C (1 jr) puis Lyophilisation	LR White	Feuilles de carbure de Si sans eau + polisseuse Liquide diamant	
LyLRW6C	Fev10	130-140 cm	Sac plastique		LR White	Feuilles de carbure de Si sans eau + polisseuse Liquide diamant	

Fev10_argile	Fev10	20-30 cm	Cryo	Cryo puis BaG, pas de séchage (dessèchement du au passage en BaG)	Araldite	Feuilles de carbure de Si sans eau + polisseuse Liquide diamant
Fev10_MO_Lame mince	Fev10	50 cm	Cryo	Cryo puis BaG, pas de séchage (dessèchement du au passage en BaG)	Araldite	Feuille de Carbure de Si à sec
Fev10_MO_section_polie	Fev10	50 cm	Cryo	Cryo puis BaG, pas de séchage (dessèchement du au passage en BaG)	Araldite	Feuille de Carbure de Si à sec
Fev10_Fossile_section_polie	Fev10	50 cm	Tube plastique	Aucun	Araldite	Feuille de Carbure de Si à sec
Fev10_GBS_1	Fev10	Rouilles 140 cm				
Fev10_GBS_1B'	Fev10					
Fev10_GBS_2A	Fev10	Rouilles 140 cm				Dédoubleage : "A" et 3 = Sec/alcool
Fev10_GBS_2B	Fev10	Rouilles 140 cm				"B" et 4 = eau
Fev10_GBS_3	Fev10	Carbonates' ou 'Argiles' 140 cm	Cryo + BaG (attention à l'assèchement en BaG)	105°C (1sem) + air ambiant	GBS T° ambiante + hotte (jlr)	Polissage : Feuilles de carbure de Si + Liquide diamant
Fev10_GBS_4	Fev10					
Fev10_GBS_5A	Fev10					
Fev10_GBS_5B	Fev10	Gangue				
Fev10_GBS_6A	Fev10	'Carbonates' ou 'Argiles' 140 cm				
Fev10_GBS_6B	Fev10					

Granulo 1	Fev10	0-20 cm	Sac plastique	Après séparation : 45°C 5js	GBS	Feuilles de carbure de Si + eau si besoin + polisseuse Liquide diamant	> 500 µm
Granulo 2	Fev10	130-140 cm	Sac plastique	Après séparation : 45°C 5js	GBS	Feuilles de carbure de Si + Liquide diamant	> 500 µm
Granulo 3	Fev10	0-20 cm	Sac plastique	Après séparation : 45°C 5js	GBS	Feuilles de carbure de Si + Liquide diamant	500-200 µm
Granulo 4	Fev10	130-140 cm	Sac plastique	Après séparation : 45°C 5js	GBS	Feuilles de carbure de Si + Liquide diamant	500-200 µm
Granulo 5	Fev10	0-20 cm	Sac plastique	Après séparation : 45°C 5js	GBS	Feuilles de carbure de Si + Liquide diamant	200-100 µm
Granulo 6	Fev10	130-140 cm	Sac plastique	Après séparation : 45°C 5js	GBS	Feuilles de carbure de Si + Liquide diamant	200-100 µm
Granulo 7	Fev10	0-20 cm	Sac plastique	Après séparation : 45°C 5js	GBS	Feuilles de carbure de Si + Liquide diamant	100-50 µm
Granulo 8	Fev10	130-140 cm	Sac plastique	Après séparation : 45°C 5js	GBS	Feuilles de carbure de Si + Liquide diamant	100-50 µm

Granulo 9	Fev10	0-20 cm	Sac plastique	Après séparation : 45°C 5js	GBS	Feuilles de carbure de Si + Liquide diamant	50-20 µm
Granulo 10	Fev10	130-140 cm	Sac plastique	Après séparation : 45°C 5js	GBS	Feuilles de carbure de Si + Liquide diamant	50-20 µm
Granulo 11	Fev10	0-20 cm	Sac plastique	Après séparation : 45°C 5js	GBS	Feuilles de carbure de Si + Liquide diamant	20-2 µm
Granulo 12	Fev10	130-140 cm	Sac plastique	Après séparation : 45°C 5js	GBS	Feuilles de carbure de Si + Liquide diamant	20-2 µm
Granulo 13	Fev10	0-20 cm	Sac plastique	Après séparation : 45°C 5js	GBS	Feuilles de carbure de Si + Liquide diamant	< 2 µm
Granulo 14	Fev10	130-140 cm	Sac plastique	Après séparation : 45°C 5js	GBS	Feuilles de carbure de Si + Liquide diamant	< 2 µm

Annexe 5

Les lignes de lumières utilisées

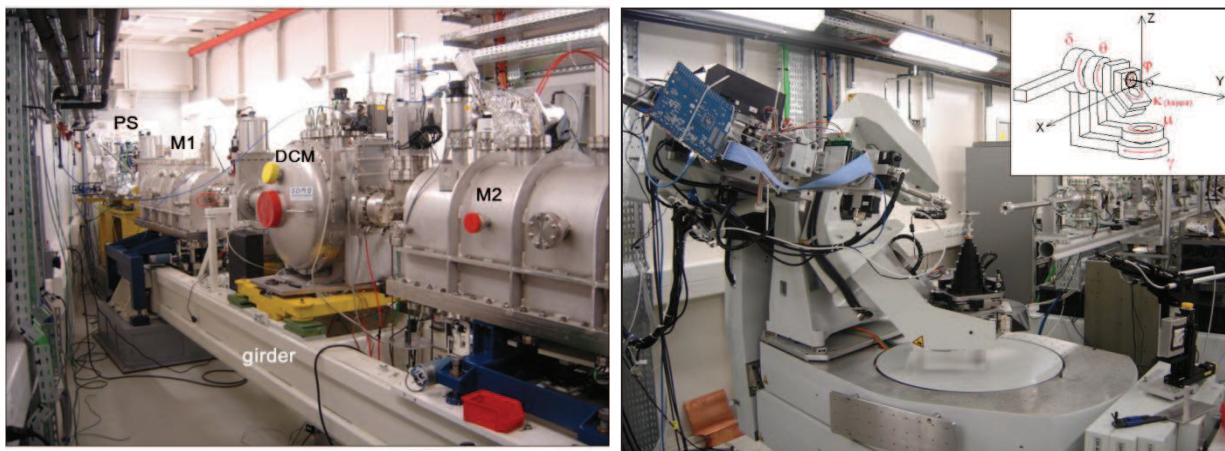
1/ La ligne de lumière DiffAbs du synchrotron SOLEIL (Gif-sur-Yvette)

DiffAbs est une des 29 lignes de lumière du synchrotron français SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Energie Intermédiaire du Lure) de troisième génération qui produit un faisceau d'électrons dont l'énergie est de 2,75 GeV. Cette ligne dispose d'un aimant de courbure qui émet un rayonnement continu et elle utilise un faisceau de rayons X monochromatique dont l'énergie est comprise entre 3 et 23 keV. Grâce à différents éléments d'optiques, DiffAbs peut fonctionner selon deux modes : le mode dit « standard » et le mode appelé « microfaisceau ». Trois techniques d'analyse peuvent alors être combinées : la diffraction des rayons X, la spectroscopie d'absorption X et la spectroscopie de fluorescence X. Pour nos mesures, nous avons utilisé le mode « standard » et nous avons effectué des spectres en fluorescence pour définir la présence d'éléments, puis des spectres XANES.

La ligne est composée de plusieurs cabanes.

La **cabane optique** contient l'optique principale permettant d'obtenir le faisceau monochromatique et de le focaliser horizontalement et verticalement. On y trouve plusieurs éléments :

- Un monochromateur composé de 2 cristaux Si(111) indépendants. Le premier cristal, qui est plan et refroidi à l'eau, permet de définir l'énergie de travail en le positionnant à l'angle de Bragg correspondant. Le second cristal permet tout d'abord de rétablir le parallélisme entre les faisceaux entrant et sortant. Il peut être courbé pour permettre une focalisation du faisceau dans le plan horizontal.
- De part et d'autre du monochromateur, il y deux miroirs en silicium recouvert d'une couche de Rhodium. Le premier est refroidi afin d'évacuer la charge thermique. Il permet de collimater le faisceau incident afin d'améliorer la résolution en énergie. Le deuxième miroir permet de focaliser le faisceau monochromatique dans le plan vertical. L'utilisation des deux miroirs permet aussi un fort taux de rejet des harmoniques.
- Les fentes primaires horizontales et verticales permettent de définir la taille du faisceau blanc arrivant sur le premier miroir.



Vue générale de la ligne Diffabs. La cabane optique (à gauche) avec les fentes primaires (PS), le monochromateur (DCM) et les miroirs (M1 et M2). La cabane expérimentale (à droite) avec le diffractomètre.

Dans la **cabane expérimentale**, on trouve des fentes secondaires pour définir la taille du faisceau sur l'échantillon, différents moniteurs pour connaître l'intensité du faisceau incident et une série d'atténuateurs permettant de réduire le flux incident si besoin. C'est aussi dans cette cabane qu'une optique focalisante secondaire est utilisée pour l'obtention du mode microfaisceau. Les caractéristiques générales sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Paramètres	Modes d'utilisations du faisceau monochromatique	
	« standard »	« microfaisceau »
Gamme d'énergie (keV)	3- 23	3- 19
Résolution spectrale		$\sim 10^{-4}$
Taille du faisceau (HxV, FWHM en μm^2)	310 x 290	10 x 10
Flux (ph/s)	$7 \times 10^{11} - 8 \times 10^{12}$	$10^9 - 10^{10}$

L'instrument principal de la ligne est un goniomètre 6+2 cercles sur lequel on positionne l'échantillon et qui est utilisé pour l'ensemble des expériences. Différents types de détecteurs peuvent être utilisés en fonction des techniques d'analyse. Pour nos expériences de fluorescence X, nous avons utilisé un détecteur de silicium à champ de dérive et constitué de 4 éléments (modèle Vortex ME4) qui a une résolution en énergie de l'ordre de 125eV. Les expériences sont pilotées dans une **salle de contrôle**.

1/ La ligne I18 du synchrotron DIAMOND LIGHT SOURCE (Didcot, UK)

La ligne I18 est une ligne microfaisceau du synchrotron Anglais Diamond, placée en sortie d'un onduleur. Elle permet d'effectuer de la spectroscopie d'absorption X et des expériences de fluorescence X dans une gamme d'énergies allant de 2 à 20 keV avec une résolution spatiale d'environ $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

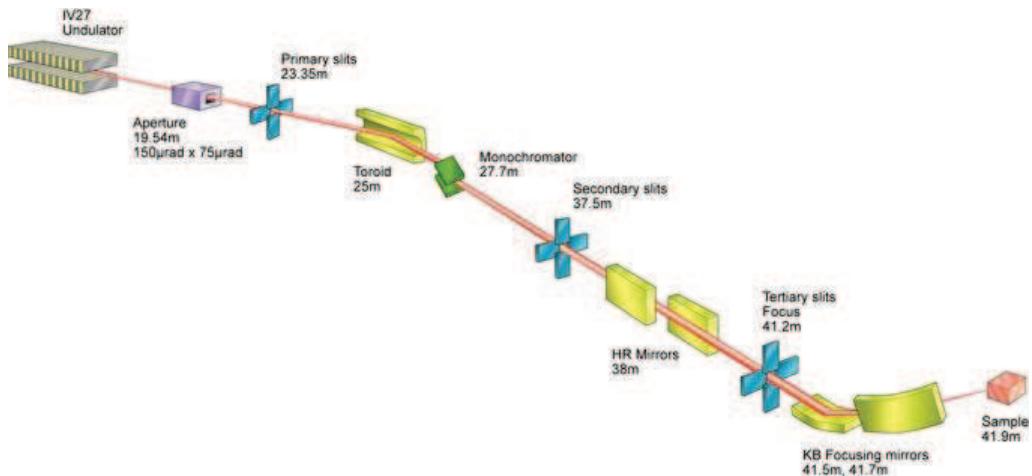


Figure X Représentation schématique de la ligne I18 avec les différents éléments.

Comme pour la ligne Diffabs, I18 est constituée d'une cabane optique et d'une cabane expérimentale. Le schéma de la partie optique est présenté sur la figure x. On y trouve successivement différents éléments.

- Des fentes primaires refroidies permettent de définir la taille du faisceau.
- Un miroir toroïdal refroidi en silicium recouvert de rhodium est utilisé pour collimater le faisceau verticalement et le focaliser horizontalement.
- Le monochromateur à sortie fixe, aussi refroidi, possède 2 types de cristaux. Des cristaux Si(111) permettant de travailler dans toute la gamme d'énergie (2-20keV) et des cristaux Si(311) donnant une meilleure résolution au dessus de 15keV.
- Un nouveau jeu de fentes (secondaires) permet de contrôler la taille du faisceau verticalement et horizontalement avant l'optique focalisante secondaire.
- A faible énergie ($< 5 \text{ keV}$), une paire de miroirs est placée dans le faisceau pour supprimer les harmoniques.
- Un dernier jeu de fentes permet de nettoyer le faisceau de la diffusion provenant des fentes secondaires.
- On trouve alors l'optique focalisante de type Kirkpatrick-Baez (KB) qui se compose de 2 miroirs pouvant être courbés mécaniquement afin de focaliser le faisceau sur l'échantillon.

La figure y présente l'environnement échantillon. Les lames étudiées sont placées sur un support à 45° par rapport au faisceau incident. La zone à analyser sur l'échantillon est repérée à l'aide d'un

microscope focalisé sur le même point que le faisceau de rayons X. Une table X-Y permet alors de se déplacer sur l'échantillon.

La fluorescence est mesurée l'aide d'un détecteur germanium à 9 éléments optimisé pour les énergies supérieure à 5 keV.

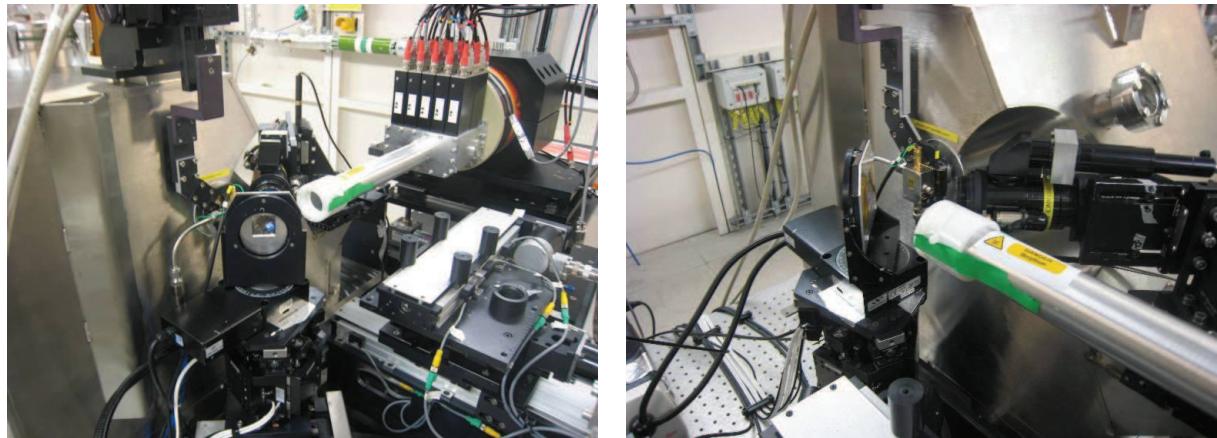


Figure y. Environnement échantillon. (1) sortie du faisceau, (2) support échantillon, (3) microscope (4) détecteur à 9 éléments.

Annexe 6

Calcul d'une formule structurale basé sur les cations.

À partir des analyses MSE exprimée en poids d'oxyde, on calcule le nombre de moles d'élément correspondant (on divise par la masse molaire de l'oxyde et on multiplie par le nombre d'éléments dans la mole).

Puis on calcule pour l'analyse le nombre d'oxygènes correspondant à l'ensemble des cations c'est-à-dire à la somme du nombre d'oxygène attribué à chaque cation (exemple : pour l'aluminium, on attribue 3/2 oxygène qui correspondent à Al₂O₃).

Pour calculer la formule structurale d'un minéral dont on connaît le nombre d'oxygènes, on fait une règle de trois.

Antonine POITEVIN

Caractérisation multi-échelles des phases porteuses des polluants métalliques Zn et Pb dans un sédiment mis en dépôt. De l'analyse de terrain au rayonnement synchrotron.

Résumé :

L'entretien des voies navigables en France nécessite des opérations régulières de curage des sédiments. Ces boues de dragage ont parfois été déposées sur des sols nus, sans précaution préalable ou traitement. Cela peut poser des problèmes environnementaux (présence de polluants métalliques), surtout lorsque les sédiments proviennent de zones industrielles et minières comme c'est le cas pour le site étudié (Nord-Pas-de-Calais). L'un des risques principaux est le transfert d'éléments traces métalliques (ETM) dans le sol sous-jacent jusqu'à la nappe.

L'objectif de cette étude est d'identifier et de caractériser les porteurs minéralogiques des ETM (limités ici à Zn et Pb) en combinant diverses techniques analytiques chimiques et spectroscopiques. Dans ce travail, nous montrons que dans le cas d'un matériau complexe comme l'anthroposol étudié, il est important d'avoir une approche méthodologique multi-échelle. Pour mener à bien cette étude, nous avons donc réalisé des analyses sur le terrain, des mesures en laboratoire (exactions chimiques séquentielles, DRX, MEB, MSE) et des expériences sur synchrotron (principalement XRF et XANES).

Nous avons pu identifier différentes phases porteuses de Zn et Pb, mais nous n'avons pas observé d'évolution nette en fonction de la profondeur. Nous donnons pour finir, diverses pistes pour continuer ce travail.

Mots clés : Sédiments, polluants métalliques, analyse multi-échelles, phase porteuse, synchrotron

Multi-scale characterisation of the bearing phases of the metallic pollutants Zn and Pb in a deposited sediment. From field studies to synchrotron radiation analysis.

Summary:

Sediments originating from periodic dredging of waterways were traditionally deposited on soil without specific precaution or planned treatments. It may be of environmental concern especially when they came from areas historically contaminated with metallic pollutants like in the north French coal basin which is also well industrialised. The main risk is a migration Metallic Trace Elements (MTE) in the underlying soil and groundwater.

This study aims to identify and characterise the mineralogical bearing phases of the MTE (limited here to Zn and Pb) by combining various techniques, analytical, chemical and spectroscopic. In this work, we show that in the case of a complex material as our studied anthroposol, it is important to have a multi-scale. Then, we have carried out field analyses, laboratory studies Sequential chemical extraction, XRD, SEM and EPMA) and synchrotron radiation experiment (mainly XRF and XANES).

We have identified various bearing phases of Zn and Pb, but we didn't observe any clear evolution as a function of the depth. To conclude, we give several directions for completing this work.

Keywords : Sediments, metallic pollutants, Multi-scale analysis, bearing phase, synchrotron