



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



CENTRE NATIONAL  
DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

SN 99 /  
260

B



UFR : STMP  
G.F.D. : Chimie et Physico-Chimie  
Moléculaire et Théorique

# THÈSE

Présentée à l'Université Henri Poincaré, Nancy 1 en vue de l'obtention du titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY 1**  
Spécialité : Chimie-Physique

Par

**Stéphanie LOYAUX-LAWNICZAK**



---

## MÉCANISMES D'IMMOBILISATION DU CHROME DANS LES SOLS : DIAGNOSTIC DE LA POLLUTION D'UNE FRICHE INDUSTRIELLE ET RÉACTIVITÉ DES IONS CHROMATES VIS-À-VIS DU FER DIVALENT

---

Soutenue le 25 octobre 1999 devant le Jury composé de Messieurs :

Rapporteurs :	<b>J-P. JOLIVET,</b>	Professeur, Université Paris VI
	<b>J-Y. BOTTERO,</b>	Professeur, Université Aix-Marseille III
Examineurs :	<b>A. HERBILLON,</b>	Professeur Emérite, Université Henri Poincaré, Nancy 1
	<b>D. DIDENOT,</b>	Ingénieur, Rhône-Poulenc Industrialisation, Décines-Charpieu
	<b>J-M. GENIN,</b>	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy 1
	<b>P. LECOMTE,</b>	Directeur du Centre National sur les Sites et Sols Pollués, Douai
	<b>J-J. EHRHARDT,</b>	Directeur de Recherche CNRS, Nancy

## REMERCIEMENTS

Voici le temps de remercier toutes les personnes sans qui ce travail n'aurait pu voir le jour.

Je voudrais donc tout d'abord remercier Messieurs Jean-Jacques Ehrhardt et Paul Lecomte pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire et m'avoir fait confiance tout au long de ces trois années. Qu'ils soient également remercier pour le temps qu'ils ont passé à me guider, à me conseiller et à m'encourager.

Je suis très reconnaissante à Messieurs Jean-Pierre Jolivet et Jean-Yves Bottero d'avoir accepté d'examiner ce travail et de participer à mon jury de thèse. Monsieur Adrien Herbillon m'a fait l'honneur de juger ce travail et de présider mon jury de thèse, je tiens ici à le remercier de l'intérêt qu'il y a porté.

Je remercie aussi vivement Messieurs Jean-Hugues Le Marrec et Dominique Didenot qui ont été mes interlocuteurs chez Rhône-Poulenc tout au long de cette thèse et qui m'ont guidé dans ce travail par leurs remarques critiques, leurs conseils avisés et leurs encouragements.

Que Messieurs Jean-Marie Génin, Philippe Refait et Mustapha Abdelmoula trouvent ici les remerciements qu'ils méritent : ils ont toujours été disponibles pour m'aider à avancer et pour discuter de la suite à donner aux événements.

Je me tourne également vers ceux avec qui j'ai travaillé, l'équipe du CNRSSP à Douai et mes collègues du LCPE à Nancy. Qu'ils soient tous remerciés de leur disponibilité, de leur bonne humeur et de leur sympathie.

Enfin, Fabrice et Maman ont été un soutien de tous les instants, je les remercie très chaleureusement.



# SOMMAIRE

---

**SOMMAIRE**

---

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>1</b>
<b>I. ÉTAT DES CONNAISSANCES</b>	<b>5</b>
<b>I.1. CHROME ET ENVIRONNEMENT</b>	<b>5</b>
I.1.1. INVENTAIRE DES SOURCES LIBÉRANT DU CHROME	5
I.1.1.1. Les sources naturelles	5
I.1.1.2. Les sources anthropiques	6
I.1.2. TOXICITÉ DU CHROME	6
I.1.3. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU CHROME	8
I.1.3.1. Teneurs dans les sols	8
I.1.3.2. Spéciation	8
I.1.3.3. Phénomènes d'oxydoréduction	9
I.1.3.3.1. Oxydation du Cr(III)	10
I.1.3.3.2. Réduction du Cr(VI)	11
Réduction par le fer (II)	11
Réduction par des sulfures	13
Réduction par la matière organique	15
Réduction par voie photochimique	17
Réduction par voie microbiologique	17
I.1.3.4. Sorption du chrome	19
I.1.4. QUEL DEVENIR POUR LES SITES POLLUÉS EN CHROME ?	21
I.1.4.1. Dégradation naturelle	22
I.1.4.2. Traitements	24
<b>I.2. PRÉSENTATION DU SITE INDUSTRIEL D'ÉTUDE</b>	<b>25</b>
I.2.1. HISTORIQUE DU SITE	25
I.2.2. GÉOLOGIE ET HYDROGÉOLOGIE DU SITE	27
I.2.2.1. La nappe superficielle	28
I.2.2.2. Les aquifères profonds	28
I.2.3. CONNAISSANCE SUR LA POLLUTION PAR LE CHROME	28
I.2.3.1. Etude sur les eaux souterraines	28
I.2.3.2. Etude sur les sols	29
I.2.4. CONCLUSIONS	30



<b>II. OUTILS ET MÉTHODES D'ÉTUDE</b>	<b>33</b>
<b>II.1. TRAVAUX SUR LE SITE</b>	<b>33</b>
II.1.1. COLLECTE DE L'EAU DE LA NAPPE	33
II.1.2. ÉCHANTILLONNAGE DES SOLS	34
<b>II.2. ANALYSES DES ÉCHANTILLONS</b>	<b>36</b>
II.2.1. ÉCHANTILLONS D'EAUX	36
II.2.1.1. Dosage des anions et cations	36
II.2.1.2. Dosage du carbone organique dissous (COD)	37
II.2.1.3. Dosage du chrome (VI)	37
II.2.1.4. Dosage des éléments totaux	38
II.2.1.4.1. Principe de l'ICP-AES	38
II.2.1.4.2. Analyse par ICP-AES	38
II.2.2. ÉCHANTILLONS DE SOLS	39
II.2.2.1. Mesure du taux d'humidité	39
II.2.2.2. Mesure de la perte au feu	40
II.2.2.3. Dosage des cations et anions solubles	40
II.2.2.4. Dosage des éléments totaux	41
II.2.2.4.1. Digestion des échantillons	41
II.2.2.4.2. Dosage	42
II.2.2.5. Dosage du chrome (VI)	42
II.2.2.6. Mesure du pH et du potentiel d'oxydoréduction	44
II.2.3. ÉTUDE DE FRACTIONS GRANULOMÉTRIQUES DE SOLS	44
II.2.3.1. Objectifs	44
II.2.3.2. Protocole de fractionnement	44
II.2.3.2.1. Fractionnement jusqu'à 50 µm	45
II.2.3.2.2. Fractionnement jusqu'à 2 µm	45
II.2.3.3. Analyse du fer et du chrome dans les fractions granulométriques	46
II.2.3.4. Caractérisation des fractions granulométriques	47
II.2.3.4.1. Loupe binoculaire	47
II.2.3.4.2. Diffraction des rayons X	47
II.2.3.4.3. Spectrométrie Mössbauer	48
II.2.3.4.4. Microscopie Électronique à Balayage (M.E.B.)	52
II.2.3.4.5. Microscopie Électronique en Transmission (M.E.T.)	54
<b>III. DIAGNOSTIC DE LA POLLUTION SUR LE SITE D'ÉTUDE</b>	<b>59</b>
<b>III.1. ÉTUDE DES EAUX DE LA NAPPE</b>	<b>59</b>
III.1.1. LES PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES	59

---

III.1.2. LES ANIONS ET CATIONS	60
III.1.3. LE CARBONE ORGANIQUE DISSOUS (COD)	61
III.1.4. L'ANALYSE QUANTITATIVE ÉLÉMENTAIRE	61
III.1.5. LE FRONT D'OXYDORÉDUCTION SUR LE SITE	64
<b>III.2. ÉTUDE DES SOLS</b>	<b>67</b>
III.2.1. TAUX D'HUMIDITÉ	67
III.2.2. PERTE AU FEU	67
III.2.3. ANIONS ET CATIONS SOLUBLES	68
III.2.3.1. Alcalins et alcalino-terreux	68
III.2.3.2. Éléments azotés	68
III.2.3.3. Autres anions	69
III.2.4. ANALYSE ÉLÉMENTAIRE ET Cr(VI)	69
III.2.4.1. Contrôle des analyses	69
III.2.4.2. Concentrations en métaux dans les échantillons	70
III.2.5. PH ET POTENTIEL D'OXYDORÉDUCTION	72
<b>III.3. ÉTUDE DES FRACTIONS GRANULOMÉTRIQUES</b>	<b>75</b>
III.3.1. OCCURRENCE DES FRACTIONS DANS LES ÉCHANTILLONS	75
III.3.2. DOSAGE DU FER ET DU CHROME DANS LES FRACTIONS GRANULOMÉTRIQUES	75
III.3.3. CARACTÉRISATION DES FRACTIONS GROSSIÈRES (> 50 µM)	78
III.3.3.1. Loupe binoculaire	78
III.3.3.2. Microscopie Électronique à Balayage (M.E.B.)	80
III.3.4. CARACTÉRISATION DES FRACTIONS FINES (< 50 µM)	85
III.3.4.1. Diffraction des rayons X	85
III.3.4.2. Microscopie Électronique en Transmission (M.E.T.)	87
III.3.4.3. Spectrométrie Mössbauer	89
<b>III.4. DISCUSSION</b>	<b>91</b>
<b><u>IV. RÉDUCTION DES IONS CHROMATES PAR DES PORTEURS DE FER DIVALENT</u></b>	<b><u>95</u></b>
<b>IV.1. INTRODUCTION</b>	<b>95</b>
<b>IV.2. ÉTUDE DE COMPOSÉS DE TYPE OXY-HYDROXYDES DE FER</b>	<b>95</b>
IV.2.1. STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ DES COMPOSÉS PORTEURS DE Fe(II)	95
IV.2.1.1. L'hydroxyde ferreux	95
IV.2.1.2. Les rouilles vertes	96
IV.2.2. STRUCTURE DES PRODUITS FINALS D'OXYDATION	99
IV.2.2.1. La lépidocrocite	99

IV.2.2.2. La goethite	101
IV.2.2.3. La magnétite	103
IV.2.2.4. La ferrihydrite	105
IV.2.2.5. $\delta$ -FeOOH	106
<b>IV.3. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL</b>	<b>107</b>
IV.3.1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	107
IV.3.2. RÉACTION AVEC Fe(OH) <sub>2</sub>	108
IV.3.3. RÉACTION AVEC LES ROUILLES VERTES	109
IV.3.4. RÉACTION AVEC UNE SOLUTION D'IONS FERREUX	110
<b>IV.4. MÉTHODE D'ÉTUDE DES PRODUITS FINALS</b>	<b>111</b>
IV.4.1. DIGESTION ACIDE	111
IV.4.2. SPECTROMÉTRIE RAMAN	111
IV.4.2.1. Principe	111
IV.4.2.2. Appareillage expérimental	112
IV.4.2.3. Références	113
IV.4.3. SPECTROMÉTRIE DE PHOTOÉLECTRONS X	113
IV.4.3.1. Principe	113
IV.4.3.2. Appareillage expérimental	114
IV.4.3.3. Traitement des spectres	115
IV.4.3.4. Références	116
IV.4.4. SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER	117
IV.4.5. SPECTROMÉTRIE D'ÉMISSION ATOMIQUE PAR TORCHE À PLASMA (ICP-AES)	118
<b>IV.5. RÉSULTATS ET DISCUSSION</b>	<b>118</b>
IV.5.1. RÉACTION AVEC Fe(OH) <sub>2</sub>	118
IV.5.1.1. Analyse par diffraction des rayons X	118
IV.5.1.2. Analyse par spectrométrie de photoélectrons X	120
IV.5.1.3. Analyse par spectrométrie Raman	121
IV.5.1.4. Analyse par spectrométrie Mössbauer	122
IV.5.1.5. Dosage du Fe <sub>tot</sub> et du Cr <sub>tot</sub> dans les produits S1	124
IV.5.1.6. Analyse en microscopie électronique en transmission	124
IV.5.1.7. Discussion	125
IV.5.1.8. Construction d'un diagramme d'équilibre de $\delta$ -Fe <sub>0,75</sub> Cr <sub>0,25</sub> OOH <sub>(ss)</sub>	127
IV.5.2. RÉACTION AVEC LES ROUILLES VERTES	131
IV.5.2.1. Analyse par diffraction des rayons X	131
IV.5.2.2. Analyse par spectrométrie Raman	132
IV.5.2.3. Analyse par spectrométrie Mössbauer	134
IV.5.2.4. Dosage du Fe <sub>tot</sub> et du Cr <sub>tot</sub> dans les produits S2	135

---

IV.5.2.5. Analyse en microscopie électronique en transmission	135
IV.5.2.6. Discussion	137
IV.5.3. RÉACTION AVEC LES IONS $Fe^{2+}$	138
IV.5.3.1. Analyse par diffraction des rayons X	138
IV.5.3.2. Analyse par spectrométrie de photoélectrons X	139
IV.5.3.3. Analyse par spectrométrie Raman	139
IV.5.3.4. Analyse par spectrométrie Mössbauer	140
IV.5.3.5. Dosage du $Fe_{tot}$ et du $Cr_{tot}$ dans les produits S3	141
IV.5.3.6. Analyse en microscopie électronique en transmission	141
IV.5.3.7. Discussion	142
IV.6. CONCLUSION	143
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	<b>145</b>
<hr/>	
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>151</b>
<hr/>	
<b>ANNEXES</b>	<b>161</b>
<hr/>	



**INTRODUCTION  
GENERALE**

---

## INTRODUCTION GENERALE

---

Les apports majeurs de métaux dans le cycle hydrique de la planète sont à corrélés aux processus d'érosion et d'altération des roches. Les métaux ainsi libérés sont transportés vers les eaux de surface et les eaux souterraines jusqu'aux océans. Les quantités de métaux mises en jeu lors de ces processus dépendent de façon significative de leur occurrence dans les roches altérées (roches ignées, sédimentaires...) et de l'intensité du processus d'altération et d'érosion (conditions climatiques). Néanmoins, durant le transport, des additions anthropogéniques d'origine industrielle, agricole ou domestique peuvent avoir lieu. La quantité de métaux libérée dans le compartiment hydrique peut alors considérablement augmenter, entraînant des effets sur les écosystèmes comme des retombées atmosphériques, des contaminations d'aquifères ou de sédiments de rivière (Salomons & Förstner, 1984).

Le développement important, durant ces 150 dernières années, de l'industrialisation dans les pays développés du monde a provoqué des rejets considérables de résidus métalliques qui, en concentrations importantes, sont toxiques aussi bien pour l'homme que pour la faune et la flore présents dans le milieu naturel. Ces contaminations de rivières, de lacs, de sites industriels en activité ou à l'abandon doivent aujourd'hui être gérées en terme d'étude des pollutions, d'évaluation des risques et éventuellement de traitements.

Lors de l'exploitation de minerai en sites industriels, en vue de la fabrication de produits chimiques par exemple, les déchets produits sont le plus souvent stockés en terril et constituent une source majeure de pollution. Au fil du temps, les eaux de ruissellement et de percolation entraînent les polluants solubles. Les conséquences qui en découlent sont tout d'abord un passage de la pollution vers les eaux du sous-sol, provoquant une migration verticale des polluants et ensuite un transfert des polluants *via* la nappe d'eau souterraine, conduisant à l'extension de la contamination vers l'aval.

Le chrome, élément métallique étudié dans ce travail, possède des applications industrielles diverses (fabrication de pigments, de produits chimiques, tannage du cuir, traitement du bois, production d'acier...) ce qui en fait un polluant largement répandu dans les sites industriels et le milieu naturel. Cet élément existe dans l'environnement sous deux états de valence : Cr(III) et Cr(VI). Les espèces hexavalentes sont le plus souvent anioniques et solubles. Quant aux

espèces trivalentes, elles sont cationiques et de faible solubilité ; la forme précipitée étant thermodynamiquement favorisée. Alors que le Cr(III) est un élément essentiel à la vie puisque jouant un rôle dans le métabolisme glucidique, les composés hexavalents du chrome sont toxiques pour les animaux et l'homme. Le pouvoir cancérigène de Cr(VI) s'exprime lorsque le sujet subit des expositions prolongées. Puisque la forme oxydée (Cr(VI)) induit des effets écotoxicologiques et détermine le devenir du chrome en terme de transport et de mobilité (du fait de sa solubilité importante), les réactions d'oxydoréduction vont jouer un rôle essentiel dans la chimie environnementale du chrome.

L'objectif de ce travail est de contribuer à la compréhension des mécanismes responsables de l'extension d'une pollution en chrome dans un écosystème pollué ainsi que des phénomènes provoquant son immobilisation au sein des sols. Aussi, pour répondre à cet objectif deux approches complémentaires sont envisagées.

La première est une approche environnementale de terrain ayant pour but de réaliser une étude de la répartition des métaux et plus particulièrement du chrome au sein du sous-sol. Le site pollué étudié est une friche industrielle du Nord de la France.

La seconde se situe à l'échelle du laboratoire et consiste à mettre en place des expériences permettant la réduction du Cr(VI) en Cr(III). Le but est à la fois d'étudier les cinétiques de réaction en présence de fer divalent et de caractériser les produits solides d'oxydation.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une étude bibliographique sur le comportement du chrome dans son cadre environnemental et industriel ainsi qu'à une présentation des connaissances déjà acquises sur le site lors d'études antérieures. Les méthodes expérimentales d'investigation ainsi que les protocoles d'étude utilisés sont présentés dans le second chapitre et sont suivis par la présentation et la discussion des résultats obtenus sur les échantillons d'eaux et de sols du site (chapitre III). On démontrera en particulier que le fer divalent joue un rôle déterminant dans les phénomènes observés.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre s'inscrit dans une démarche de caractérisation chimique et structurale des produits finals issus de la réduction d'un composé du chrome hexavalent (ions chromates :  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) par des porteurs de fer divalent tels que  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , les rouilles vertes et les ions ferreux en solution. Le Cr(VI) étant un oxydant violent, les phases formées sont mal cristallisées. Néanmoins, la détermination de l'ordre cristallin à longue distance au sein de leurs structures est réalisée tant que cela est possible. Ce travail constitue une approche différente de ce que l'on trouve dans la littérature. En effet, les études menées avec du Cr(VI) et du Fe(II) en solution (Fendorf & Li, 1996 ; Buerge & Hug, 1997 ; Sedlak &

Chan, 1997 ; Pettine *et al.*, 1998), ou en utilisant des matrices solides porteuses de Fe(II) comme la magnétite ou des particules de sulfures de fer (Music *et al.*, 1986 ; Deng *et al.*, 1996 ; Azizian *et al.*, 1997 ; Patterson *et al.*, 1997 ; Peterson *et al.*, 1997) sont abordées en terme de vitesse de réaction et la caractérisation des produits formés lors de ces réactions ne fait que trop rarement l'objet d'études approfondies.

Afin de répondre au mieux aux objectifs fixés, les investigations de terrain et les expériences au laboratoire ont été menées en alternance afin d'avancer sur les deux fronts simultanément. Cette démarche a été adoptée dans l'espoir d'accéder à une meilleure compréhension des phénomènes responsables de l'immobilisation du chrome au sein des sols du site d'étude.



# **CHAPITRE I**

## **ETAT DES CONNAISSANCES**

## I. ETAT DES CONNAISSANCES

Ce chapitre a pour objectif d'apporter le maximum d'informations sur le comportement du chrome dans les milieux naturels et fortement anthropisés afin de définir le contexte de l'étude en terme de devenir de ce polluant dans l'environnement, de risque pour l'homme et les écosystèmes et de réhabilitation éventuelle de sites pollués. Depuis plus de 15 ans, de nombreuses publications s'intéressent au chrome dans l'environnement car d'importantes utilisations industrielles à l'échelle mondiale ont induit de graves pollutions environnementales.

La seconde partie de ce chapitre est consacrée à la présentation du site industriel qui a servi d'outil à ce travail. Le but est ici de détailler l'historique du site, son degré de contamination et l'état de l'art quant aux connaissances déjà acquises avant le début de ce travail de thèse.

### I.1. Chrome et environnement

#### I.1.1. Inventaire des sources libérant du chrome

##### I.1.1.1. Les sources naturelles

Le chrome est le 21<sup>ème</sup> élément le plus abondant dans les roches de la croûte terrestre avec une concentration moyenne de 100 mg/kg de roche. Il est largement présent dans les roches ignées (jusqu'à 3400 mg/kg) où il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches : Fe(III) = 0,067 nm et Cr(III) = 0,064 nm). Le chrome (III) remplace Fe<sup>3+</sup> ou Al<sup>3+</sup> dans d'autres minéraux comme les tourmalines, micas et grenats. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leur couleur : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis (Alloway, 1995). L'altération et l'érosion de ces roches est une source importante de libération du chrome dans l'environnement. Le tableau I.a. présente les concentrations en chrome rencontrées dans des échantillons référencés de roches et de minéraux.

Tableau I.a. : Concentrations moyennes en chrome dans différents minéraux (d'après Govindaraju, 1984).

Minéraux	Péridots	Basalts	Gabbros	Argiles	Micas	Feldspaths	Quartz
[Cr] en ppm	3200/2900	400/300	450	200/150	50	25/5	5

Les émissions naturelles dans l'atmosphère sont peu importantes et principalement liées à l'arrachement de particules de sol par le vent (estimé à  $50 \cdot 10^3$  tonnes/an) et aux activités volcaniques (estimé à  $4 \cdot 10^3$  tonnes/an).

#### I.1.1.2. Les sources anthropiques

Les industries utilisant le chrome sont multiples. Le chrome est, le plus souvent, extrait d'un minerai de type oxyde mixte  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  : la chromite. Le chrome est utilisé dans la fabrication des alliages et dans les traitements métalliques contre la corrosion et autres attaques oxydantes depuis la fin du dix-neuvième siècle (Alloway, 1995). Cet élément est également utilisé dans l'industrie des peintures et des colorants, dans les procédés de tannerie (Milacic & Stupar, 1995 ; Eid *et al.*, 1996 ; Weckhuysen *et al.*, 1996), l'industrie du bois et du pétrole (INRS, 1987), les industries agro-alimentaires (Losi *et al.*, 1994b), les industries chimiques où il sert de catalyseur dans les synthèses organiques (Richard & Bourg, 1991 ; Palmer & Wittbrodt, 1991), la production de films photographiques, de cassettes magnétiques (Palmer & Wittbrodt, 1991 ; Puls *et al.*, 1994).

Des stockages inadaptés ou des infrastructures défailantes sont à l'origine de graves pollutions industrielles. De plus, il faut noter que les sols sont beaucoup plus touchés par le problème des rejets anthropiques puisqu'on les estime, dans les différents compartiments de la biosphère, à (Alloway, 1995) :

- ◆  $30 \cdot 10^3$  tonnes par an de chrome émis dans l'atmosphère,
- ◆  $140 \cdot 10^3$  tonnes par an de chrome rejeté dans les eaux de surface,
- ◆  $900 \cdot 10^3$  tonnes par an de chrome rejeté dans les sols.

Ce rejet plus important du chrome d'origine anthropique dans les sols est assez problématique car ce compartiment de la biosphère, contrairement aux autres, subit peu de «brassage» et concentre donc les polluants.

#### **I.1.2. Toxicité du chrome**

Il est communément admis que le Cr(VI) est toxique contrairement au Cr(III). Ce dernier est même un élément essentiel aux êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline (De Flora & Wetterhahn, 1989 ; Otabbong, 1990 ; Alloway, 1995). Les diabétiques souffrant d'une carence en Cr(III), un complément alimentaire en chrome pouvait conduire à une amélioration de l'intolérance au glucose (De Flora & Wetterhahn, 1989 ; Alloway, 1995). Une étude épidémiologique a également mis en évidence une corrélation entre une carence en chrome et des problèmes

cardio-vasculaires ; dans des régions où les sols contiennent des niveaux importants en Cr(III), le taux de mortalité par accidents cardio-vasculaires s'en trouve diminué (Alloway, 1995).

Contrairement aux effets bénéfiques du Cr(III), un contact avec du Cr(VI) contenu dans l'eau, des poussières ou des particules de sol provoque des allergies cutanées (Norseth, 1981 ; Otabbong, 1990). Des inhalations prolongées induisent des cancers broncho-pulmonaires chez les personnes en contact dans leur vie professionnelle, principalement dans les industries de production de dichromate et de pigments (Norseth, 1981 ; INRS, 1987 ; De Flora & Wetterhahn, 1989). Des concentrations supérieures à 100 mg de Cr(VI)/kg de poids peuvent devenir létales pour l'homme (Richard & Bourg, 1991). La dose létale 50<sup>1</sup> chez la souris (voie intra-péritonéale) est de 32 mg/kg et est de 11 mg/kg chez le lapin (voie intramusculaire) (INRS, 1987). Une étude sur les effets cancérigènes du chrome hexavalent conclut à un principe probable d'action au niveau de la cellule. Contrairement au Cr(III), le Cr(VI) est capable de traverser les membranes cellulaires à l'intérieur desquelles il est rapidement réduit en Cr(III). La substance agissant au niveau des sites actifs est très probablement le Cr(III). Ensuite, ce serait l'interaction directe Cr(III) et matériel génétique ou processus génétiques qui serait à la base de l'effet cancérigène (Norseth, 1981 ; De Flora & Wetterhahn, 1989). Cet effet a lieu aussi bien sur les humains que sur les animaux de laboratoire et des études *in vitro* montrent qu'il est également responsable de toxicité génétique sur des bactéries (*E. coli* et *S. typhimurium*), des champignons et des cellules animales (Norseth, 1981 ; INRS, 1987 ; De Flora & Wetterhahn, 1989). A propos des végétaux se développant sur des sols très pollués en chrome, certains auteurs (Alloway, 1995 ; James, 1996) s'accordent à dire qu'il n'y a pas d'absorption du chrome ou seulement une absorption racinaire sans passage vers les autres parties de la plante. En opposition, l'étude très récente de Lytle *et al.*, (1998) montre que la jacinthe d'eau cultivée sur un nutriment riche en Cr(VI) a une grande capacité à le réduire en Cr(III) au niveau de ces racines. Elle emmagasine ensuite le Cr(III) dans ses tissus (racines, feuilles, pétioles) soit sous forme libre, soit complexé à des oxalates. Ces auteurs mettent donc en évidence le rôle détoxifiant de la jacinthe d'eau et proposent d'utiliser cette plante pour la phytoremédiation de rivières, de lagunages ou de marécages pollués en Cr(VI). D'après l'ensemble de ces auteurs, on peut donc considérer que le transfert éventuel du chrome dans la chaîne trophique ne présenterait pas de risques majeurs le chrome étant stocké sous forme de Cr(III) dans les tissus des plantes.

---

<sup>1</sup> Dose pour laquelle 50 % des individus d'une population testée meurent à ce niveau de concentration.

### I.1.3. Propriétés chimiques du chrome

L'isotope du chrome le plus abondant est le  $^{52}\text{Cr}$ . Comme les autres métaux de transition, il existe à différents états d'oxydation : de la forme métallique Cr(0) à Cr(VI) la forme la plus oxydée. Cependant seuls les états d'oxydation (III) et (VI) sont présents dans l'environnement.

#### I.1.3.1. Teneurs dans les sols

Les concentrations naturelles trouvées dans les sols dépendent énormément du type de roche sous-jacente (voir § I.1.1.) et le fond géochimique varie en moyenne de 30 à 70 mg Cr/kg de sol sec selon le substratum (Govindaraju, 1984). En fonction du type de sol, les valeurs diffèrent également (Richard & Bourg, 1991 ; Alloway, 1995) :

- ◆ Sols sableux                      15 à 35 mg de Cr/kg de sol
- ◆ Sols limoneux                    environ 10 mg de Cr/kg de sol
- ◆ Sols argileux                     30 à 590 mg de Cr/kg de sol

Dans la norme hollandaise, la valeur de surveillance est de 100 mg Cr/kg et celle d'intervention est de 380 mg Cr/kg sachant que ces valeurs sont à moduler en fonction de la quantité de matière organique et d'argile du sol.

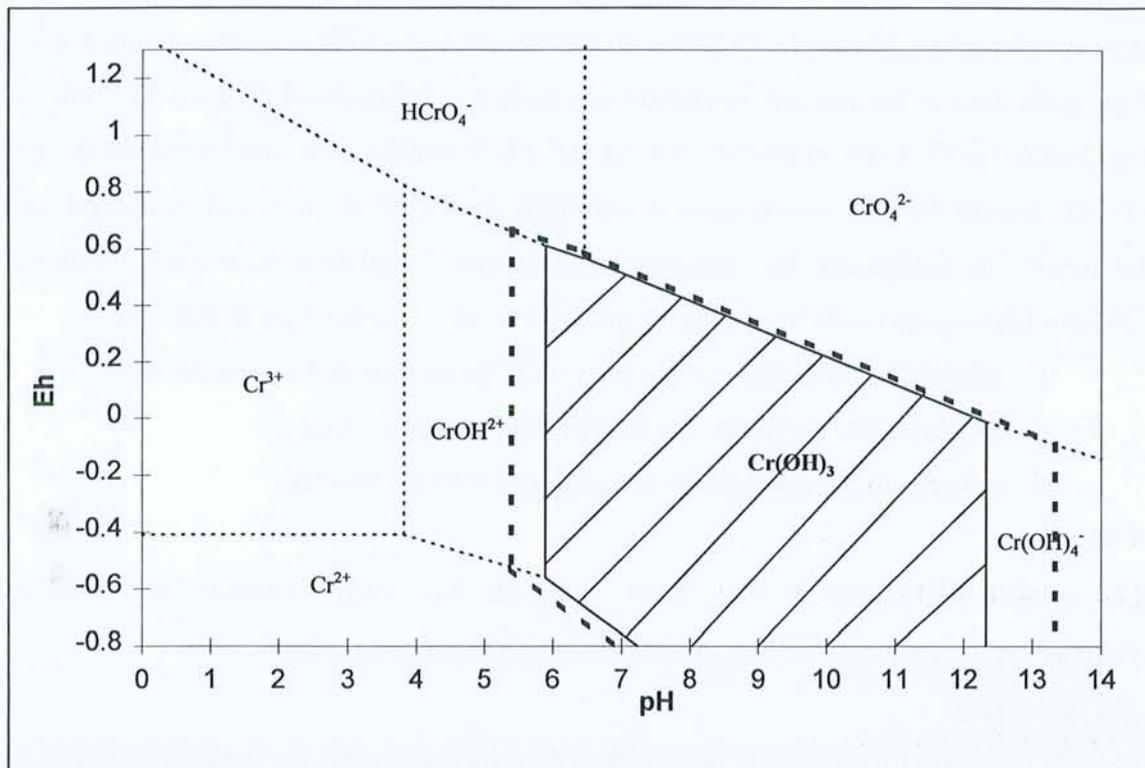
#### I.1.3.2. Spéciation

En solution, le Cr(III) existe sous différentes formes :  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ . A concentrations élevées, ces ions donnent une couleur verte à la solution. Entre pH 6 et 12, c'est la forme  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  insoluble qui prédomine (figure I.a.).

Le Cr(III) peut facilement se complexer à des ligands organiques (acide citrique, acide humique...) ou inorganiques (chlorures, sulfates, cyanures...) présents en solution (Richard & Bourg, 1991 ; Puls *et al.*, 1994 ; Mattuck & Nikolaidis, 1996). Si du Fe(III) est présent dans l'aquifère, le Cr(III) peut précipiter sous forme d'un hydroxyde mixte amorphe  $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$  (Palmer & Wittbrodt, 1991 ; Richard & Bourg, 1991 ; Palmer & Puls, 1994). Il semble que les hydroxydes  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  et  $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$  contrôlent la solubilité du Cr(III) dans le milieu naturel (Richard & Bourg, 1991).

A des potentiels d'oxydoréduction élevés, le Cr(VI) apparaît sous quatre formes (figure I.a.) :  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  -acide chromique-,  $\text{HCrO}_4^-$  -bichromate-,  $\text{CrO}_4^{2-}$  -chromate- et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  -dichromate- (Richard & Bourg, 1991 ; Palmer & Puls, 1994 ; Mattuck & Nikolaidis, 1996). Les 3 premières formes, de couleur jaune en solution, existent pour des concentrations en Cr(VI)

< 10 mM et dans des domaines de pH respectivement inférieur à 0,74, entre 0,74 et 6,5 et supérieur à 6,5 (Lide, 1995). La dernière forme, de couleur rouge-orangé en solution, apparaît par dimérisation en condition acide et pour des concentrations en Cr(VI) > 10 mM selon la réaction :



**Figure I.a. : Diagramme Eh/pH des espèces dissoutes du chrome en équilibre avec Cr(OH)<sub>3</sub>(s).**  
 La zone hachurée correspond au domaine de stabilité de Cr(OH)<sub>3</sub>(s) pour du chrome dissous à 10<sup>-6</sup> M.  
 Ce domaine peut être étendu aux lignes en gras et pointillé pour du chrome dissous à 10<sup>-5</sup> M. Pour une concentration inférieure à 10<sup>-6,84</sup> M, tout le chrome (III) est sous forme dissoute (absence de Cr(OH)<sub>3</sub>(s)).

La solubilité du Cr(VI) est grande ( $K_{\text{SH}_2\text{CrO}_4} = 1,82 \cdot 10^{-1}$  à 25 °C) mais en présence d'ions Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> ..., il y a formation de produits peu solubles tels que PbCrO<sub>4</sub>, CaCrO<sub>4</sub> ou BaCrO<sub>4</sub> ( $K_{\text{SBaCrO}_4} = 1,17 \cdot 10^{-10}$  à 25 °C) (Richard & Bourg, 1991 ; Palmer & Puls, 1994). La formation de ces produits permet le maintien de concentrations peu élevées en chromates dissous dans l'aquifère.

### I.1.3.3. Phénomènes d'oxydoréduction

La spéciation du chrome est étroitement liée aux conditions physico-chimiques du milieu (Eh et pH) comme l'illustre la figure I.a. et les variations de ces conditions conduiront à des changements d'états d'oxydation pour les espèces du chrome.

### I.1.3.3.1. Oxydation du Cr(III)

Il est généralement admis dans la littérature que l'oxydation du Cr(III) est causée par les oxydes de manganèse ou l'oxygène dissous (Palmer & Wittbrodt, 1991 ; Palmer & Puls, 1994).

Cependant, les études de Eary & Rai (1987) montrent que, aussi bien à pH acide (4) que basique (12), il n'y a pas d'oxydation du Cr(III) en solution ( $1,9 \cdot 10^{-5}$  M) par de l'oxygène dissous (8 ppm) au bout de 24 jours. Schroeder & Lee (1975) observent quant à eux que l'oxygène dissous permet une oxydation très lente (en 2 semaines) de 2 à 3 % d'une solution tamponnée (pH 5,5 et 9,9) de Cr(III) à  $2,4 \cdot 10^{-6}$  M. Il semble donc que l'oxygène dissous joue un rôle mineur dans les mécanismes d'oxydation du Cr(III) et qu'en milieu naturel, ce soient les oxydes de manganèse qui gouvernent largement l'oxydation du chrome trivalent. Cette réaction hétérogène aurait lieu selon un mécanisme en 3 étapes (Eary & Rai, 1987) :

1. adsorption du Cr(III) sur les sites actifs de surface de l'oxyde de Mn(IV),
2. oxydation de Cr(III) en Cr(VI) par le Mn(IV) de surface,
3. désorption des produits de la réaction, Cr(VI) et Mn(II).

Les auteurs (Schroeder & Lee, 1975 ; Eary & Rai, 1987 ; Fendorf & Zasoski, 1992) s'accordent à dire que différents paramètres sont à prendre en compte :

#### Aire spécifique

L'étude du rapport surface minérale/volume de solution montre que les quantités de Cr(VI) et de Mn(II) libérées en solution augmentent lorsque ce rapport augmente. Les auteurs (Schroeder & Lee, 1975 ; Eary & Rai, 1987) montrent ainsi que plus la surface minérale en contact avec la solution est grande et plus la quantité de Cr(III) oxydée par l'oxyde de manganèse est importante. De plus, il semble important de noter que la phase  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> est rapportée comme étant plus active, c'est-à-dire induisant des cinétiques d'oxydation plus rapides, que la forme  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (Eary & Rai, 1987).

#### pH

Selon le pH, différentes formes du Cr(III) sont présentes (voir figure I. a.) et vont entrer dans la réaction de réduction de l'oxyde de manganèse. La quantité de Cr(III) oxydée est d'autant plus grande que le pH est acide (Eary & Rai, 1987 ; Fendorf & Zasoski, 1992). Différentes réactions stoechiométriques sont à envisager selon le pH :

pH acide (< 4) :



pH compris entre 4 et 5-5,5 :



Lorsque le pH augmente au-dessus de 5-5,5, le Cr(III) devient moins soluble si bien que la forme  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$  précipite. Fendorf & Zsoski (1992) montrent par un calcul thermodynamique à l'aide du logiciel MINTEQUA2 qu'à pH 5, cette forme insoluble apparaît si la concentration en Cr(III) en solution est supérieure à 400  $\mu\text{M}$ . La réaction avec l'oxyde de manganèse devient :



La vitesse de cette réaction est lente et limitée par la faible solubilité de  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ .

#### Cinétique de réaction

Même en conditions optimales (rapport surface minérale/volume de solution élevé,  $\text{pH} < 3,5$ ), la cinétique est importante au début de la réaction et conduit à la formation d'une grande quantité de Cr(III) oxydé. Mais, elle diminue au bout de 20 à 100 heures selon les conditions pour atteindre un plateau, traduisant une inhibition de l'oxydation. Les mécanismes exacts permettant d'expliquer cette inhibition sont apparemment très complexes et encore mal connus. Eary & Rai (1987) émettent l'hypothèse que les anions  $\text{HCrO}_4^-$  formés lors de l'oxydation de Cr(III) restent fortement adsorbés à la surface de  $\text{MnO}_2$  chargée positivement et rendent ainsi les sites actifs de surface inaccessibles aux ions Cr(III). Fendorf & Zsoski (1992) proposent quant à eux que l'inhibition de l'oxydation de Cr(III) soit due à une passivation de la surface de l'oxyde de manganèse par le réactif Cr(III) lui-même qui se sorberait à la surface et encombrerait ainsi les sites actifs.

#### I.1.3.3.2. Réduction du Cr(VI)

Dans les systèmes naturels, on identifie les principaux réducteurs du Cr(VI) comme étant les porteurs de Fe(II) ou les ions ferreux en solution, les composés soufrés réducteurs et les composés organiques tels que les acides fulviques et humiques. De plus, la réduction du Cr(VI) peut également avoir lieu par des voies biologiques ou photochimiques.

##### □ Réduction par le fer (II)

Le Fe(II) semble être le plus important des réducteurs possibles du Cr(VI) dans l'environnement. Il peut être sous deux formes dans le milieu naturel ; il est soit en solution sous forme de cations libres  $\text{Fe}^{2+}$ , soit intégré dans le réseau cristallin de phases minérales. La magnétite (oxydes de fer), la biotite (mica), la pyrite (sulfure de fer), l'olivine (nésosilicate),

les argiles riches en fer (glaucosite, smectite et chlorite) sont quelques uns de ces minéraux (Palmer & Wittbrodt, 1991 ; Richard & Bourg, 1991 ; Puls *et al.*, 1994).

#### Réduction par les ions ferreux en solution

Récemment, plusieurs études ont été menées sur la réduction des chromates par des ions  $\text{Fe}^{2+}$  en solution (Fendorf & Li, 1996 ; Buerge & Hug, 1997 ; Sedlak & Chan, 1997 ; Pettine *et al.*, 1998 a). Il en ressort que le pH a une influence très importante sur la réaction de réduction du Cr(VI) par les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et que les temps de demi-réaction les plus courts sont obtenus pour des pH compris entre 6 et 8, les cinétiques à pH acides (< à 6) étant plus lentes (Buerge & Hug, 1997 ; Sedlak & Chan, 1997 ; Pettine *et al.*, 1998 a). La température est également un paramètre qui rentre en jeu : plus elle est élevée, plus la vitesse de réaction augmente (Sedlak & Chan, 1997 ; Pettine *et al.*, 1998 a). Une estimation du temps de demi-réaction du Cr(VI) avec le  $\text{Fe}^{2+}$  en solution dans un aquifère suboxique a été réalisée typiquement pour des concentrations en  $\text{Fe}^{2+}$  de 1 à 100  $\mu\text{M}$  et des températures de 5 à 15  $^{\circ}\text{C}$  : ce temps de demi-réaction est de quelques minutes à pH 7 et 60 heures à pH 4 ou 5 (Sedlak & Chan, 1997). L'influence de l'oxygène dissous en solution est également testée (Eary & Rai, 1988 ; Fendorf & Li, 1996 ; Buerge & Hug, 1997). La quantité d'oxygène dissous n'a pas d'effet de compétition dans l'oxydation du  $\text{Fe}^{2+}$  par Cr(VI) pour des pH inférieurs à 8-10 et une concentration en Cr(VI) supérieure à 10  $\mu\text{M}$ . En effet, la cinétique de la réaction entre Cr(VI) et les ions  $\text{Fe}^{2+}$  est, à pH 8, mille fois supérieure à celle d' $\text{O}_2$  avec les ions  $\text{Fe}^{2+}$  (Buerge & Hug, 1997).

L'analyse structurale des produits issus de l'oxydation d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  par du chrome (VI) n'est que rarement réalisée. Cependant, Buerge & Hug (1997) décrivent la phase solide issue de l'oxydation comme étant amorphe aux rayons X et présentant, en microscopie électronique en transmission, des cristaux très petits (0,1  $\mu\text{M}$ ) et sphériques. Une autre étude (Eary & Rai, 1988), avance que le produit formé est de formule :  $(\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,75})(\text{OH}_3)_{(s)}$ . Ces auteurs privilégient l'hypothèse de la formation de cette solution solide plutôt que de deux phases oxyde de chrome et oxyde de fer sur des considérations thermodynamiques. Toutefois, cette proposition n'est basée sur aucune analyse physique du solide formé.

#### Réduction par des phases minérales porteuses de Fe(II)

Des études consacrées au pouvoir réducteur de la magnétite vis à vis du chrome hexavalent, montrent, qu'en présence de magnétite, la cinétique de réduction du Cr(VI) est d'abord rapide mais diminue rapidement pour atteindre un plateau au bout de 24 h environ (Deng *et al.*, 1996 ; Azizian *et al.*, 1997 ; Peterson *et al.*, 1997). Le mécanisme proposé est une précipitation réductive du Cr(VI) sur les sites actifs de Fe(II) à la surface de la magnétite

(Deng *et al.*, 1996). Ce mécanisme semble être privilégié à une réaction en solution avec dissolution préalable de la magnétite en ions  $\text{Fe}^{2+}$  (Deng *et al.*, 1996 ; Peterson *et al.*, 1997). L'ensemble des auteurs s'accorde à dire que le Cr(III) issu de la réaction, forme un précipité de surface sur la magnétite et que cette couche « passive » la surface, ne rendant plus accessible les sites actifs Fe(II) et limitant ainsi la cinétique de réduction. En revanche, peu d'investigations ont été entreprises pour caractériser le solide formé : Peterson *et al.* (1997) avancent l'idée que le précipité de surface serait formé de maghémite et d'un oxy-hydroxyde de chrome sans en avoir la signature évidente.

Eary & Rai (1989) ont travaillé quant à eux sur le rôle réducteur d'une biotite (phyllosilicate de type mica) et d'une hématite contenant respectivement 11,7 et 3 % en poids de Fe(II), sur les chromates. Leurs conclusions sont que ces minéraux se dissolvent en relarguant des ions ferreux en solution et que la réaction avec les chromates a lieu en solution. Il semble que la quantité de Cr(VI) oxydée soit d'autant plus importante que le rapport surface minérale/volume de solution est grand et que le pH est acide. En effet, il existe une relation linéaire entre la cinétique de dissolution ( $R_{\text{dissolution}}$ ) des minéraux considérés et la concentration en proton selon (Eary & Rai, 1989) :

$$\diamond (R_{\text{dissolution}})_{\text{hem, bio}} = K [\text{H}^+]^n \quad \text{avec } K : \text{constante de vitesse}$$

Plus la vitesse de libération des ions ferreux depuis les minéraux est importante et plus la cinétique de réduction est grande, ce qui mène à une relation linéaire liant cinétique de réduction ( $R_{\text{réduction Cr(VI)}}$ ) et pH :

$$\diamond \log (R_{\text{réduction Cr(VI)}}) = \log K - n \log \text{pH} \quad \text{avec } K : \text{constante de vitesse}$$

Cette équation est vérifiée entre pH 3 et 5 pour la biotite ( $n = 0,96 \pm 0,12$ ) et pH 3,5 à 5 pour l'hématite ( $n = 0,76 \pm 0,05$ ).

Le précipité formé lors de la réduction des chromates par ces deux minéraux est amorphe en diffraction des rayons X et le rapport Fe/Cr a été trouvé égal à  $2,9 \pm 0,35$ . L'hypothèse avancée par ces auteurs est que ce produit solide final serait une solution solide de type  $\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}(\text{OH})_{3(s)}$ , l'argument essentiel étant la meilleure stabilité thermodynamique de ce composé comparée à celles des deux oxy-hydroxydes correspondants ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ).

#### □ Réduction par des sulfures

Les sulfures sont également des candidats potentiels pour la réduction du Cr(VI). Deux possibilités sont offertes, soit ils sont associés à du fer (II) dans des minéraux (sulfures de fer) comme la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), la mackinawite ( $\text{FeS}_{1-x}$ ), soit ils sont seuls à pouvoir réagir avec le chrome hexavalent ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$  ...).

### Réduction par des sulfures de fer

Peu de travaux ont été réalisés sur la réduction des chromates par les sulfures de fer. Néanmoins les travaux de Blowes *et al.* (1997) s'intéressent à la cinétique de disparition du Cr(VI) en présence de pyrite en réacteur fermé et en colonne. Ils mettent en évidence une disparition de 50 % du Cr(VI) introduit dans un réacteur fermé ( $[\text{Cr(VI)}]_{\text{init}} = 18 \text{ mg/l}$ , rapport masse de pyrite/volume de solution = 1/10) en une heure et la totalité en 4 heures (le pH passe de 4,5 à 5,5). Lorsque l'étude est menée en colonne (mélange 80 % sable de quartz, 20 % pyrite), la concentration en Cr(VI) en sortie de colonne est nulle durant 3,5 volumes de pores<sup>2</sup>, puis elle augmente pour atteindre celle d'entrée (18 mg/l) à 4,5 volumes de pores. Le débit utilisé est de 20 m/an afin de simuler ce qui peut se passer dans un aquifère superficiel. En conclusion, il semble que la pyrite soit capable de réduire le Cr(VI) mais que la cinétique de réduction diminue rapidement (jusqu'à s'annuler) lorsque le contact avec le chrome hexavalent se prolonge. Les mécanismes expliquant ce phénomène et la caractérisation du solide formé ne sont pas abordés dans cette étude.

Patterson *et al.* (1997) ont étudiés à la réaction entre le Cr(VI) et la mackinawite ( $\text{FeS}_{1-x}$ ) ainsi qu'au solide issu du processus. Les résultats montrent que FeS se dissout en Fe(II) d'autant mieux que le pH est acide et, pour des pH < 4, le solide est totalement dissous. La réactivité de FeS avec le Cr(VI) est étudiée à l'aide de réacteur fermé (rapport masse de solide/volume de solution = 1/2000,  $[\text{Cr(VI)}]_{\text{init}} = 2,6 \text{ à } 260 \text{ mg/l}$  et pH 5 ou 7 ou 8) et le Cr(VI) introduit au départ est dans tous les cas totalement réduit après 72 h de contact.

Le précipité formé à la surface des particules de mackinawite est analysé par microscopie électronique à transmission (analyseur EDS) et un rapport Fe/Cr de 1/3 est très souvent constaté, bien que certaines zones aient un rapport inversé (Cr/Fe = 1/3). Les analyses XANES mettant en évidence que le solide est un oxy-hydroxyde de fer et les auteurs concluent que le produit est une solution solide fer/chrome avec deux mécanismes de formation :



Cette réaction a lieu en solution entre Cr(VI) et les ions ferreux. Elle est d'autant plus minoritaire que le pH de travail est élevé puisque la dissolution de la mackinawite est d'autant plus importante que le pH est acide. Cette réaction conduit à la formation de  $[\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}](\text{OH})_3$  avec un rapport Cr/Fe de 1/3.

<sup>2</sup> Volumes de pores = volume total de liquide injecté/volume d'air entre les grains dans la colonne.



Cette réaction a lieu à la surface de FeS de façon majoritaire à pH neutre ou basique. Le produit formé est  $[\text{Cr}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}](\text{OH})_3$  avec un rapport Fe/Cr de 1/3. Cette réaction permet d'incorporer plus de chrome dans le solide que dans le premier cas puisqu'ici Cr(VI) est oxydé à la fois par Fe(II) et S(-II).

#### Réduction par des sulfures seuls

Pettine *et al.* (1994) montrent que la réduction des chromates par les sulfures est possible en milieu anoxique (sédiments, bassins) lorsque les concentrations en  $\text{H}_2\text{S}$  ne sont pas négligeables (milli- ou micromolaires). La cinétique de réduction et la quantité de Cr(VI) réduite sont fonction de la concentration en sulfures présents, du pH et de la température. Des variations de ces paramètres entraînent des fluctuations du temps de demi-disparition de Cr(VI) : il peut être de 1 à 250 jours et est d'autant plus petit que la concentration en  $\text{H}_2\text{S}$  est importante (de 1mM à 1  $\mu\text{M}$ ), la température élevée (de 15 à 50 °C) et le pH peu basique (de 7,5 à 10,5). Pettine *et al.* (1998 b) mettent également en évidence l'influence de métaux sur le taux de réduction de Cr(VI) par les sulfures. Exceptés pour  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ , la présence des autres métaux étudiés ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) provoque une augmentation de la vitesse de réduction de Cr(VI). Les auteurs attribuent cet effet à la formation de complexes métal-chromate ( $\text{Me-CrO}_4$ ) qui réagirait plus vite avec les sulfures que les ions chromates libres en solution. La vitesse de la réaction est encore plus importante en présence de  $\text{Fe}^{3+}$  ce qui suggère qu'un autre processus ait lieu :

- 1) Réduction par les sulfures du Fe(III) en Fe(II)
- 2) Réduction des chromates par le Fe(II) formé lors de la 1<sup>ère</sup> réaction,

ces deux réactions rapides se substituant à la réaction plus lente entre Cr(VI) et les sulfures.

#### □ Réduction par la matière organique

La matière organique naturelle (acides humiques et fulviques) contenue dans les sols est également responsable de la réduction du Cr(VI) (Bartlett & Kimble, 1976 ; James & Bartlett 1983 ; Alloway, 1995). Les acides fulviques semblent être de meilleurs agents réducteurs que les acides humiques du fait qu'ils sont plus solubles en milieu acide et que leurs potentiels redox standards est de 0,5V contre 0,7V (Palmer & Wittbrodt, 1996). Des études sur des acides fulviques extraits de sols naturels montrent que ceux-ci sont capables de réduire du Cr(VI), d'autant plus que le pH est acide, à l'échelle de jours ou de mois selon les conditions (Palmer & Wittbrodt, 1995). Néanmoins, la quantité de Cr(VI) diminue de façon non linéaire

avec le temps, du fait de la présence moins importante du chrome hexavalent et de la baisse de réactivité de l'acide fulvique qui s'oxyde. De leurs expériences, les auteurs établissent une équation empirique où la cinétique de réduction du Cr(VI) est fonction de la fraction d'acide fulvique oxydée. Palmer & Wittbrodt (1996) ont également étudié l'influence de différents paramètres sur la réduction du Cr(VI) par des substances humiques extraites de sols. Ils mettent ainsi en évidence que la force ionique n'a pas d'influence sur cette réduction alors que la présence de Cr(III) inhibe sensiblement la réduction par l'acide humique alors qu'elle n'a pas d'action lorsqu'il s'agit de l'acide fulvique. Cependant, la cinétique de réduction du Cr(VI) par les acides fulviques et humiques est modifiée en présence d'autres éléments ayant des propriétés redox. En effet, cette étude (Palmer & Wittbrodt, 1996) démontre que la cinétique de réduction du Cr(VI) augmente en présence de Fe(III). Ils proposent deux mécanismes (homogène et hétérogène) pour expliquer ce phénomène. Le premier postule que les substances humiques réduisent beaucoup plus rapidement le Fe(III) que le Cr(VI) (un cation ayant plus d'affinité pour les substances humiques qu'un anion). Ce serait le Fe(II) issu de cette réduction qui réduirait le Cr(VI). L'étape limitante dans la réduction de Cr(VI) serait alors la réduction de Fe(III) par les substances humiques dans le système Fe(III)/substances humiques/Cr(VI). Le second mécanisme fait intervenir le complexe  $\text{FeCrO}_4^+$  se formant si le Fe(III) et les chromates sont en présence. Ce complexe va se lier aux sites de surface des substances humiques et la réduction de  $\text{FeCrO}_4^+$  se produit alors au niveau du site de surface des substances humiques.

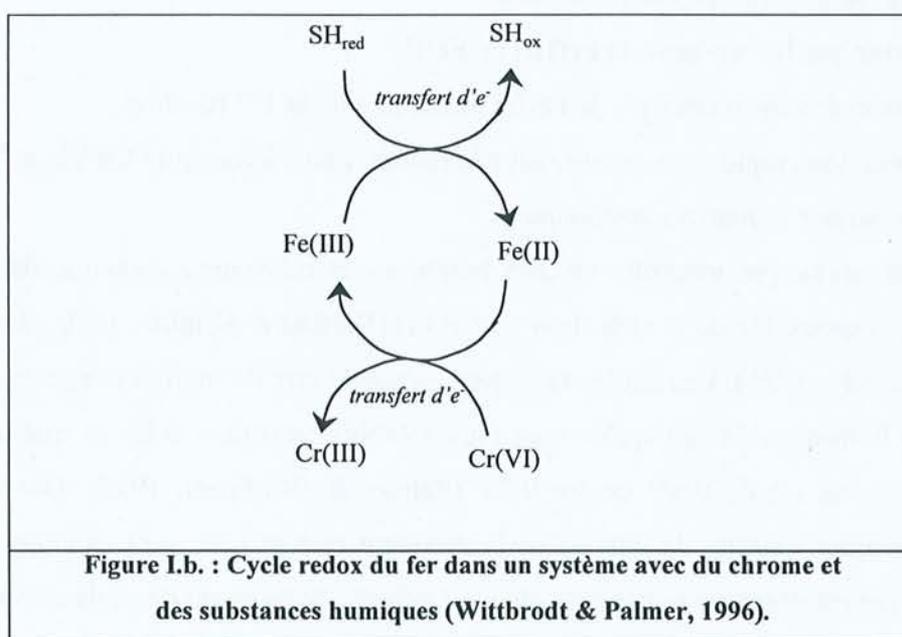


Figure I.b. : Cycle redox du fer dans un système avec du chrome et des substances humiques (Wittbrodt & Palmer, 1996).

Que le premier ou le second mécanisme soit prépondérant, la cinétique de réduction du Cr(VI) par les substances humiques augmente en présence de Fe(III) et est même dépendante de sa concentration dans le système Fe(III)/substances humiques/Cr(VI). Le couple redox Fe(II)/Fe(III) agit ici comme un catalyseur du transfert des électrons lors de la réduction du Cr(VI) par les substances humiques (figure I.b.).

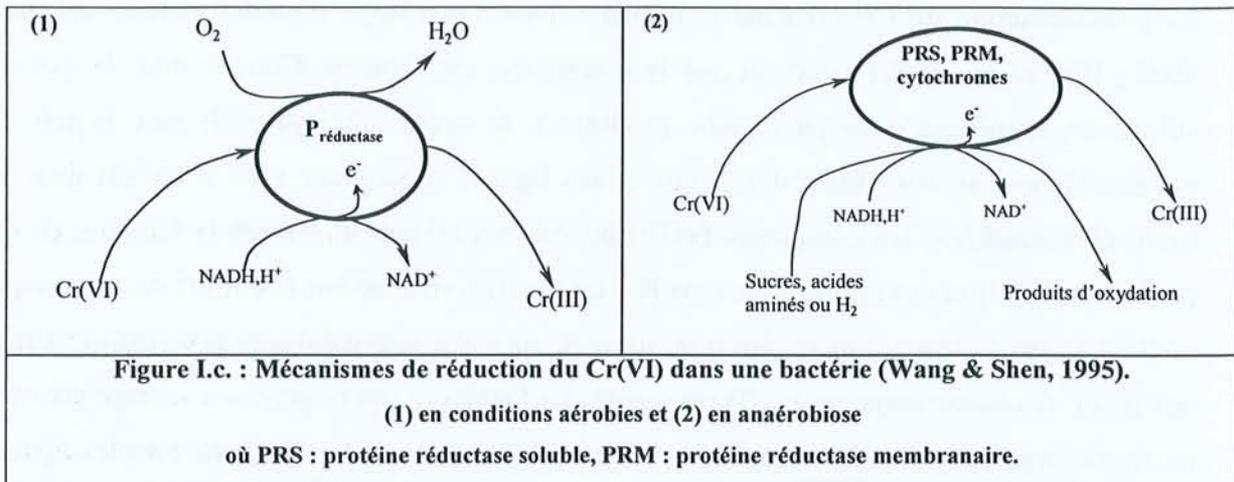
□ *Réduction par voie photochimique*

La photoréduction du Cr(VI) dans le milieu naturel fait l'objet d'études (Kleber & Helz, 1992 ; Hug *et al.*, 1997) montrant que le mécanisme est indirect. Comme dans le cas des substances humiques (voir paragraphe précédent), le couple Fe(II)/Fe(III) joue le rôle de photocatalyseur en transférant des électrons des ligands organiques vers le Cr(VI) dans un cycle photocatalysé : les complexes Fe(III)-ligands organiques absorbent la lumière, ce qui produit du Fe(II) et des radicaux de type R<sup>•</sup>. Le Fe(II) formé, réduit le Cr(VI) en trois étapes mettant en jeu à chaque fois un électron, formant ainsi des intermédiaires peu stables : Cr(V) et Cr(IV). A chaque étape un Fe(II) est oxydé. Le Fe(III) régénéré peut se recomplexer avec un ligand organique et repartir dans le cycle jusqu'à ce que tout le Cr(VI) ou tous les ligands organiques soient consommés. De plus, les radicaux R<sup>•</sup> peuvent aussi être des réducteurs efficaces de Cr(VI) ou des intermédiaires Cr(V) ou Cr(IV).

□ *Réduction par voie microbologique*

La réduction par voie bactérienne de Cr(VI) est observée dans le milieu naturel en conditions aérobies et anaérobies. De nombreuses souches de bactéries trouvées dans l'environnement peuvent induire une réduction du Cr(VI) ; on les a identifiées comme étant *Escherichia coli*, *Agrobacterium radiobacter* (Wang & Shen, 1995), *Desulfovibrio desulfuricans* (Tucker *et al.*, 1998), *Bacillus sp.* (Chirwa & Wang, 1997) et du genre *Pseudomonas* (*aeruginosa*, *dechromatophila*, *chromatophila*, *ambigua*, *fluorescens*, *putida*) (Wang & Shen, 1995). En conditions aérobies, la réduction bactérienne du Cr(VI) fait intervenir une protéine réductase soluble qui va servir, via un transporteur d'électrons NADH, de donneur d'électrons dans la réaction redox (se reporter à la figure I.c.(1)). En anaérobiose, le Cr(VI) sert d'accepteur final d'électrons de la chaîne respiratoire. Il semble que le transfert des électrons ait lieu grâce à des protéines réductases solubles ainsi qu'à des protéines réductases membranaires et des cytochromes de la chaîne respiratoire. Les donneurs d'électrons peuvent être, l'hydrogène (H<sub>2</sub>), des sucres (glucose, fructose, mannose, lactose, galactose...), des composés aliphatiques (acétate, propionate...) ou des acides aminés (voir figure I.c.(2)). Néanmoins, le mécanisme n'est pas totalement compris. Enfin, bien que les 2 voies de réduction existent (aérobie et anaérobie), ces micro-organismes réduisent mieux le Cr(VI) en milieu anaérobie qu'en

présence d'oxygène. Ceci a une explication thermodynamique : la cellule produit plus d'énergie en utilisant comme accepteur final d'électrons l'oxygène. Tant que celui-ci sera présent dans le milieu, elle le préférera au Cr(VI) : en aérobiose, une compétition au poste d'accepteur final d'électrons se crée entre  $O_2$  et Cr(VI), en défaveur de ce dernier. L'oxygène est donc un paramètre inhibant la réduction de Cr(VI) (Losi *et al.*, 1994 a).



Un autre paramètre influençant la réduction du Cr(VI) par voie bactérienne est la densité de cellules en contact avec le Cr(VI). Une grande densité de cellules est généralement requise pour obtenir une quantité significative de Cr(VI) réduite et il semble qu'il y ait, pour de nombreuses souches bactériennes, une relation linéaire à pente positive entre densité de cellules et quantité de Cr(VI) réduit ( $86 \text{ mg Cr(VI) h}^{-1} \text{ g}^{-1}$  pour une densité de  $3 \cdot 10^8$  cellules/ml, *E. Coli*) (Wang & Shen, 1995).

La présence d'autres accepteurs d'électrons ne semble pas inhiber la réduction de Cr(VI) (conditions aérobies et anaérobies) lorsqu'il s'agit de sulfates ou de nitrates. En revanche, on constate une inhibition importante en présence de métaux tels que  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ag^{2+}$ . Il faut tout de même noter que ces métaux sont donnés à titre d'exemple et que l'élément inhibiteur et l'importance de l'inhibition sont toujours fonction de la souche bactérienne utilisée (Wang & Shen, 1995).

La présence de matière organique est un bon activateur de la réduction du Cr(VI) par les bactéries car cela favorise la voie anaérobie en fournissant des donneurs d'électrons (Losi *et al.*, 1994 a, b).

Le pH et la température sont des paramètres peu importants puisque la réduction bactérienne peut avoir lieu dans des gammes larges de pH (3 à 8) et de température ( $10-40^\circ\text{C}$ ) (Wang & Shen, 1995).

#### I.1.3.4. Sorption du chrome

Ce paragraphe est consacré au mécanisme de sorption<sup>3</sup> simple du chrome sur des particules de sol sans modifications de la valence du chrome. C'est un phénomène moins important dans la chimie du chrome dans l'environnement que les phénomènes d'oxydo-réduction. Néanmoins dans des sols très pauvres en matière organique (ce qui élimine les processus d'oxydo-réduction), une rétention de Cr(VI) a lieu au niveau des sites d'adsorption d'anions des sols (Bartlett & Kimble, 1976 ; James & Kimble, 1983 ; Zachara *et al.*, 1989). Lorsque le sol est chaulé (ajout de CaCO<sub>3</sub>) ou lorsque l'on y ajoute des anions (phosphates ou sulfates), la quantité de Cr(VI) sorbée diminue fortement (Puls *et al.*, 1994) : un phénomène de compétition anionique pour les sites d'adsorption des particules constituant le sol a alors lieu. Ce résultat est d'ailleurs utilisé pour désorber le Cr(VI) contenu dans un sol. Puisque les phosphates ont plus d'affinité pour les sites d'adsorption du sol que le Cr(VI), il inhibe la sorption de Cr(VI) et peut être utilisé comme extractant. La quantité de Cr(VI) retenue dans un sol est donc extraite par un tampon phosphate à pH 7 environ. Ceci montre que les chromates ne sont que faiblement retenus par les sols : ils sont échangeables (Bartlett & Kimble, 1976 ; James & Kimble, 1983).

Zachara *et al.* (1989) montrent que les chromates ont des affinités différentes pour les constituants du sol : ils sont plus retenus dans des sols riches en oxydes de fer (type goethite) et en argiles (kaolinite par exemple). Les chromates peuvent également s'adsorber à la surface d'oxydes de chrome (III), d'oxydes d'aluminium ou de manganèse (Bartlett & Kimble, 1976 ; James & Kimble, 1983 ; Richard & Bourg, 1991). Zachara *et al.* (1989) mettent en évidence que la rétention des chromates par des surfaces naturelles (goethite, kaolinite...) est réversible en fonction du pH et que cela est lié à la protonation des sites porteurs. Ils en déduisent l'équation suivante :

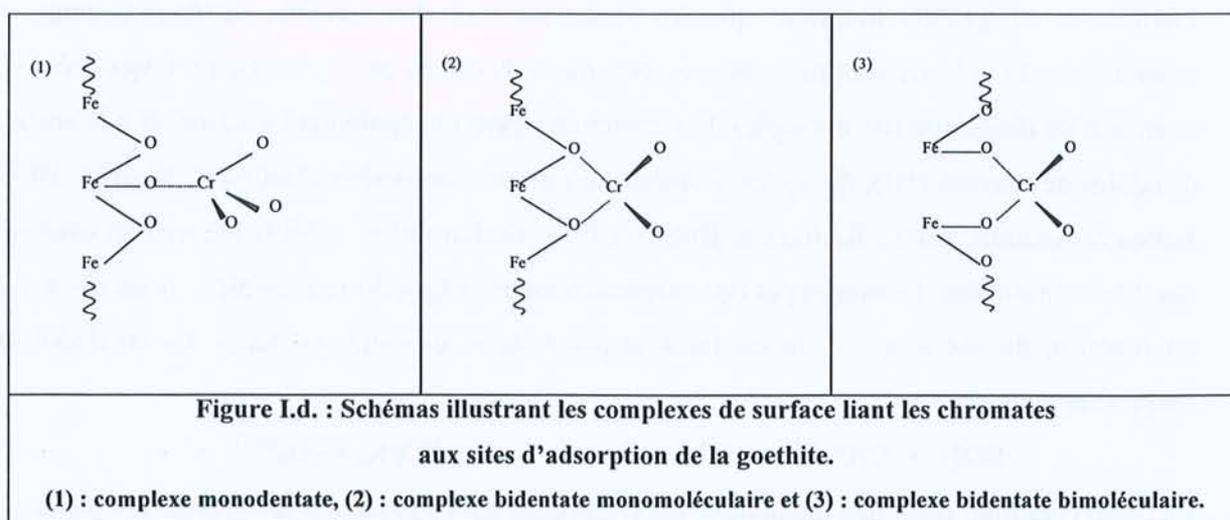


Ils observent que, pour des pH acides, les chromates sont adsorbés à la surface des particules de différents sols testés : les sites d'adsorption sont protonés (SOH) et peuvent former avec les chromates un complexe de surface. Pour des pH basiques, les sites sont déprotonés (SO<sup>-</sup>) et l'adsorption d'anions n'est plus possible.

---

<sup>3</sup> Terme employé au sens large et regroupant tous les phénomènes de rétention à la surface des solides : mécanismes d'échange d'ions, complexation de surface et précipitation de surface.

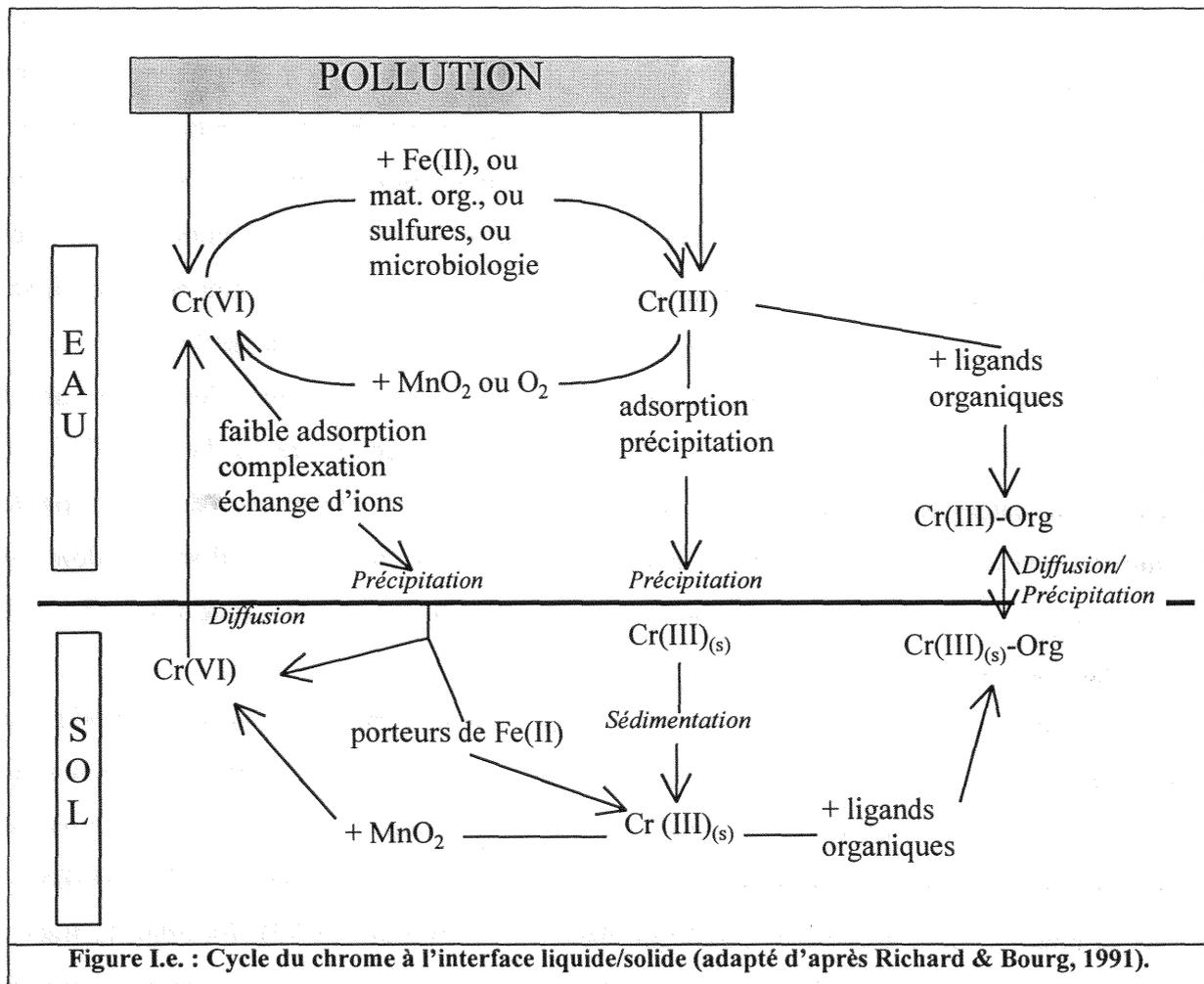
De nombreuses études traitent de l'adsorption des chromates à la surface d'oxydes de fer. Ainsworth *et al.* (1989) mettent en évidence que la goethite adsorbe des chromates sur ses sites de surface et que les goethites pures  $\alpha\text{-FeOOH}$  en adsorbent de plus grandes quantités (20 % de plus pour  $5 \cdot 10^{-5}$  M de chromates) que celle substituée en aluminium  $\alpha\text{-(Fe,Al)OOH}$  (substitution à 22 % en mole). Grâce à un modèle théorique de complexation de surface, les auteurs expliquent ce résultat par le fait que dans le cas de la goethite substituée aluminium, deux sites d'adsorption sont présents à la surface et retiennent les chromates : les sites Fe et Al mais que les chromates ont plus d'affinité pour les sites Fe. La substitution en aluminium réduit donc l'adsorption des chromates à la surface d'une goethite. Fendorf *et al.* (1997) étudient par EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy) le type de complexe de surface formé entre la goethite et les chromates. Ils en arrivent à la conclusion que lorsque les degrés de recouvrement sont petits, les complexes de surface formés sont monodentates (un chromate par site Fe) et pour des degrés de recouvrement plus grands les complexes bidentates monomoléculaire puis bimoléculaire (voir figure I.d.) deviennent prédominants.



Les études de Music *et al.*, (1986) et Zachara *et al.*, (1987) concernent l'adsorption de chromates sur des oxydes de fer (III) amorphes ( $\text{Fe(OH)}_{3\text{am}}$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{am}}$ ) et sur  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Les résultats montrent que, pour chaque pH optimum d'adsorption, les phases amorphes adsorbent de plus grandes quantités de chromates (à rapport quantité de solide/quantité de Cr(VI) équivalent) que l'hématite cristallisée. En effet,  $\text{Fe(OH)}_{3\text{am}}$  adsorbe 100 % de Cr(VI) entre pH 4,5 et 6,1,  $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{am}}$  en adsorbe environ 90 % à pH 5 et  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  n'en retient que 20 % entre pH 2,5 et 4. De plus, les auteurs confirment la compétition, pour les sites de surface de ces

solides, entre des anions de type sulfates, chlorures, molybdates, carbonates, silicates et les chromates.

En résumé, le comportement du chrome dans l'environnement, est schématisé par la figure I.e..



#### I.1.4. Quel devenir pour les sites pollués en chrome ?

Les activités industrielles passées ou présentes citées au paragraphe I.1.1.2. provoquent de graves pollutions des sous-sols. Du fait de la toxicité du chrome hexavalent, la réhabilitation d'anciennes zones industrielles polluées passent par leur décontamination. A ce stade plusieurs cas de figures sont possibles :

- ◆ Une dégradation naturelle de la pollution peut avoir lieu si des conditions favorables sont réunies,

- ◆ Un traitement du sol et/ou de la nappe souterraine peut être envisagé bien que cela soit souvent lié à des procédés plus ou moins efficaces qui doivent être appliqués sur de longues périodes et qui sont onéreux (Palmer & Wittbrodt, 1991).

#### I.1.4.1. Dégradation naturelle

Ce sont les phénomènes régissant la réduction du Cr(VI), abordés dans le paragraphe I.1.3.3.2., qui sont capables, s'ils ont lieu, de décontaminer un site pollué par des chromates en formant du chrome trivalent insoluble et non toxique. L'épuration d'un sous-sol pollué est donc liée aux conditions physico-chimiques du milieu ainsi qu'à la présence d'agents réducteurs tels que les porteurs de fer (II), les composés soufrés réducteurs, les composés organiques (acides fulviques et humiques) et certains micro-organismes. Cependant, les études citées ci-dessus (§ I.1.3.3.2.) montrent que l'agent dominant la réduction du Cr(VI) est le fer (II). En effet, il agit directement sur le Cr(VI) pour le réduire de façon rapide qu'il soit en solution sous forme d'ions  $Fe^{2+}$  ou contenu dans des minéraux (magnétite, biotite...); le taux de réduction du Cr(VI) est en général plus important qu'avec les autres agents réducteurs. Mais il agit également de façon indirecte : le couple redox Fe(II)/Fe(III) agit comme un catalyseur du transfert des électrons dans la réaction de réduction du Cr(VI) par les sulfures, par les substances humiques mais aussi par voie photochimique. Il semble donc que la présence de Fe(II) dans un sous-sol pollué en chromates soit un gage d'une probable dégradation naturelle de la pollution.

L'étude de Anderson *et al.* (1994) est réalisée en réacteur fermé en présence de Cr(VI) et de sol naturel prélevé dans l'aquifère d'une gravière. Les résultats montrent que le sol a une grande capacité de réduction du Cr(VI) et que cette réaction a lieu grâce aux minéraux porteurs de fer (II). La fraction fine (< à 64  $\mu m$ ) représente 1 % en poids de l'échantillon de sol et pourtant, joue un rôle prépondérant dans la réduction du Cr(VI). En effet, la fraction fine peut réduire jusqu'à 12  $\mu mol$  de Cr(VI)/g de fraction fine alors que la fraction grossière (1000-64  $\mu m$ ) réduit au maximum 32 nmol de Cr(VI)/g de fraction. De plus, un pH imposé acide et une température élevée favorisent un taux important de réduction de Cr(VI). Les auteurs expliquent cette réactivité plus importante de la fraction fine par une quantité de minéraux porteurs de Fe(II) plus grande dans cette fraction que dans la grossière (6 % contre 1 à 2 % en poids) et par des aires spécifiques plus importantes (11,9  $m^2/g$  de fraction fine contre 0,4  $m^2/g$  de fraction grossière) augmentant ainsi le rapport surface de contact /volume de solution.

Les travaux de Henderson (1994) présentent une étude *in situ* sur une friche industrielle ayant subi durant 10 ans des activités liées au chrome. Le sous-sol de ce site est pollué principalement en Cr(VI) dans la nappe d'eau superficielle et à 95-99 % en Cr(III) dans les sols. Huit ans après la cessation d'activités, des investigations sur le site ont eu lieu et les analyses d'eau montrent qu'il n'y a pas d'extension de la pollution dans la nappe et que les concentrations en Cr(VI) ont été divisées d'au moins un facteur 10 en 5 ans. Les résultats de la simulation du flux hydrogéologique de la nappe, en négligeant les processus d'adsorption ou de réduction de Cr(VI), montrent que le panache de pollution devrait être plus étendu et que la migration du Cr(VI) est donc limitée par des processus géochimiques naturels. Pour ce qui est des échantillons de sol, les tests de lixiviation révèlent que le Cr(III) présent (en moyenne 5 g/kg) est très fortement lié à la matrice solide et que ces sols contiennent également du fer (780 à 2400 mg/kg). De plus, les racines des plantes prélevées sur le site ont des taches vertes révélant la présence de composés du chrome (III). Les auteurs en concluent que le Cr(VI) de la nappe est réduit en Cr(III) et immobilisé dans les sols et que l'agent principal de cette réduction est le fer (II). Une modélisation de la configuration du futur panache de pollution leur permet de dire que la concentration en Cr(VI) de la nappe atteindra celle autorisée dans les eaux de boisson au bout de 10 années supplémentaires.

Ces deux exemples montrent que le sol lui-même peut avoir une capacité décontaminante non négligeable vis-à-vis d'une pollution en Cr(VI). La dégradation naturelle peut donc être considérée comme une option fiable pour la décontamination de sites pollués en chrome si, idéalement, les 5 points suivants sont vérifiés (Palmer & Puls, 1994) :

- ◆ des réducteurs naturels sont présents dans l'aquifère pollué,
- ◆ la quantité de Cr(VI) et des autres composés oxydables n'excède pas la capacité de l'aquifère à les réduire,
- ◆ le temps requis pour la réduction du Cr(VI) et un retour à une concentration acceptable est inférieur à celui qu'il faut pour transporter le Cr(VI) à travers l'aquifère, depuis le point source vers la sortie de la zone contrôlée,
- ◆ le Cr(III) formé précipite et reste immobile dans le sol,
- ◆ il n'est pas observé de réoxydation du Cr(III) en Cr(VI).

Pour les sites pollués où ces points ne sont pas vérifiés, une intervention de l'homme est nécessaire et un traitement de la pollution est à envisager.

#### I.1.4.2. Traitements

Pour le chrome, de nombreuses études de réhabilitation de sites pollués sont exposées dans la littérature : elles sont basées sur la chimie générale du chrome présentée précédemment (§ I.1.3.). Le but du traitement est, là encore, d'immobiliser le chrome en réduisant le Cr(VI), plus soluble et toxique, en Cr(III) de façon irréversible. Divers exemples illustrant ce qui peut être fait pour la remédiation de sites pollués par les chromates sont décrits.

Losi *et al.* (1994a, b) ont étudié en laboratoire l'influence de la matière organique sur la réduction de Cr(VI) en ajoutant du fumier à un sol prélevé au dessus d'une nappe phréatique polluée et en irriguant ce sol amendé avec de l'eau contenant 1 mg/l de Cr(VI). Les résultats montrent que, si la quantité de fumier ajoutée est suffisante, l'eau de drainage récupérée ne contient plus de Cr(VI). Pour que la réduction soit optimale, l'arrosage doit être effectué avec une grande fréquence et de petits volumes. Ils ont également montré que cette réduction se fait beaucoup mieux dans un sol amendé et ayant gardé sa microflore d'origine que dans un sol amendé et stérilisé : on a donc à la fois une réduction chimique du Cr(VI) par la matière organique accompagnée d'une réduction microbienne, avec le carbone comme source d'énergie. Ces auteurs ne constatent pas de réoxydation du Cr(III) même en présence d'oxygène dissous à saturation. L'étude montre ainsi qu'une réduction par voie chimique et microbiologique est à mettre en place pour que la dépollution soit maximale et qu'elle entraîne une bonne détoxification du milieu. James (1996) présente plusieurs possibilités de réduction du Cr(VI) par différents agents tels que des engrais d'origine animale, mais aussi des acides organiques ou des sels contenant du Fe(II). Le Cr(III) formé peut précipiter en oxy-hydroxydes mixtes avec le Fe(III) ou former des complexes organiques. Cela permet de l'immobiliser dans le sol et de minimiser les risques de réoxydation. Plus l'incorporation de l'agent réducteur à la matrice du sol est intime et soignée, plus le taux de réduction sera élevé. Pratt *et al.* (1997) ont étudié la réduction du Cr(VI) par du Fe<sup>0</sup> (limaille de fer) afin de comprendre ce qui se passe au niveau des ouvrages de type barrière réactive rédox. La réaction en colonne du chrome (VI) sur les grains de limaille de 1 mm conduit à la formation de dépôts de surface de 25 à 50 µm d'épaisseur. Dans ces dépôts, le chrome est réparti de façon très irrégulière et la caractérisation minéralogique révèle la formation en profondeur de goéthite contenant peu de chrome tandis qu'en surface, celui-ci est plus concentré et en association avec de l'hématite. Ce chrome pourrait être sous forme Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les travaux y faisant suite (Blowes *et al.*, 1997) mettent en évidence que le taux de réduction du Cr(VI) est d'autant plus important que les grains de limaille de fer sont petits, augmentant ainsi le rapport surface en contact/solution. Sabatini *et al.* (1997) montrent que les barrières réactives

sont plus efficaces lorsqu'elles sont placées perpendiculairement à l'écoulement de la nappe. Néanmoins, ce type de traitement passif est réservé, d'après les auteurs, à des panaches où la pollution est peu concentrée. Pour des nappes très concentrées, seul le traitement *ex-situ* du polluant peut amener à une dépollution suffisante. Le procédé utilisé - technique dite de "pump and treat" - consiste en un pompage direct de la nappe suivi d'un traitement (par réduction, complexation, ultrafiltration....) dans une unité installée sur le site avant un rejet en réseau urbain. Pompage et traitement ayant lieu en continu, la gestion de ce genre de procédé est très lourde. Pour le traitement *ex-situ* de sols pollués, il s'agit d'une excavation et d'une mise en décharge dans un centre d'enfouissement agréé (Palmer & Wittbrodt, 1991 ; Azizian *et al.*, 1997). Cependant, ce procédé est de moins en moins utilisé car il faut trouver un lieu de stockage pour la terre excavée et cela déplace la pollution sur un autre site sans la traiter.

## **I.2. Présentation du site industriel d'étude**

### ***I.2.1. Historique du site***

Le site d'étude est une usine désaffectée du Nord de la France, proche de la frontière belge. Ce site possède un lourd passé industriel puisque les premières activités datent du 19<sup>ème</sup> siècle. Depuis 1905 et jusque 1982 cette usine était le lieu de production de nombreux produits chimiques fabriqués par des procédés de traitement de minerais et d'extraction des composés désirés. Les activités mettant en jeu du chrome ont cessé en 1976. Les principales productions développées par cette usine sont répertoriées dans le tableau I.b.

Les résidus de production ont été stockés sous forme d'un terril de gypse et de 2 terrils de charrées de chrome. Le petit terril de chrome, situé au Nord Ouest de la friche, est constitué de 150 000 m<sup>3</sup> accumulés entre 1920 et 1950, le grand terril (500 000 m<sup>3</sup>) situé au Nord de la friche est plus récent (1950 à 1976). Les deux terrils de charrées de chrome ont été recouverts en 1990 d'une membrane imperméable, dans le but de limiter la percolation des eaux pluviales et la migration du chrome soluble dans le sous-sol. Les investigations menées dans le cadre de cette étude sont réalisées dans la zone du petit terril et des bâtiments de l'ex-usine chimique. La figure I.f. présente cette zone.

Les travaux antérieurs menés sur ce site en terme de diagnostic de pollution montrent que l'ensemble des activités semble avoir provoqué des pollutions en sulfates et en métaux lourds comme le chrome, le cuivre, le plomb et l'arsenic dans les sols et les eaux souterraines.

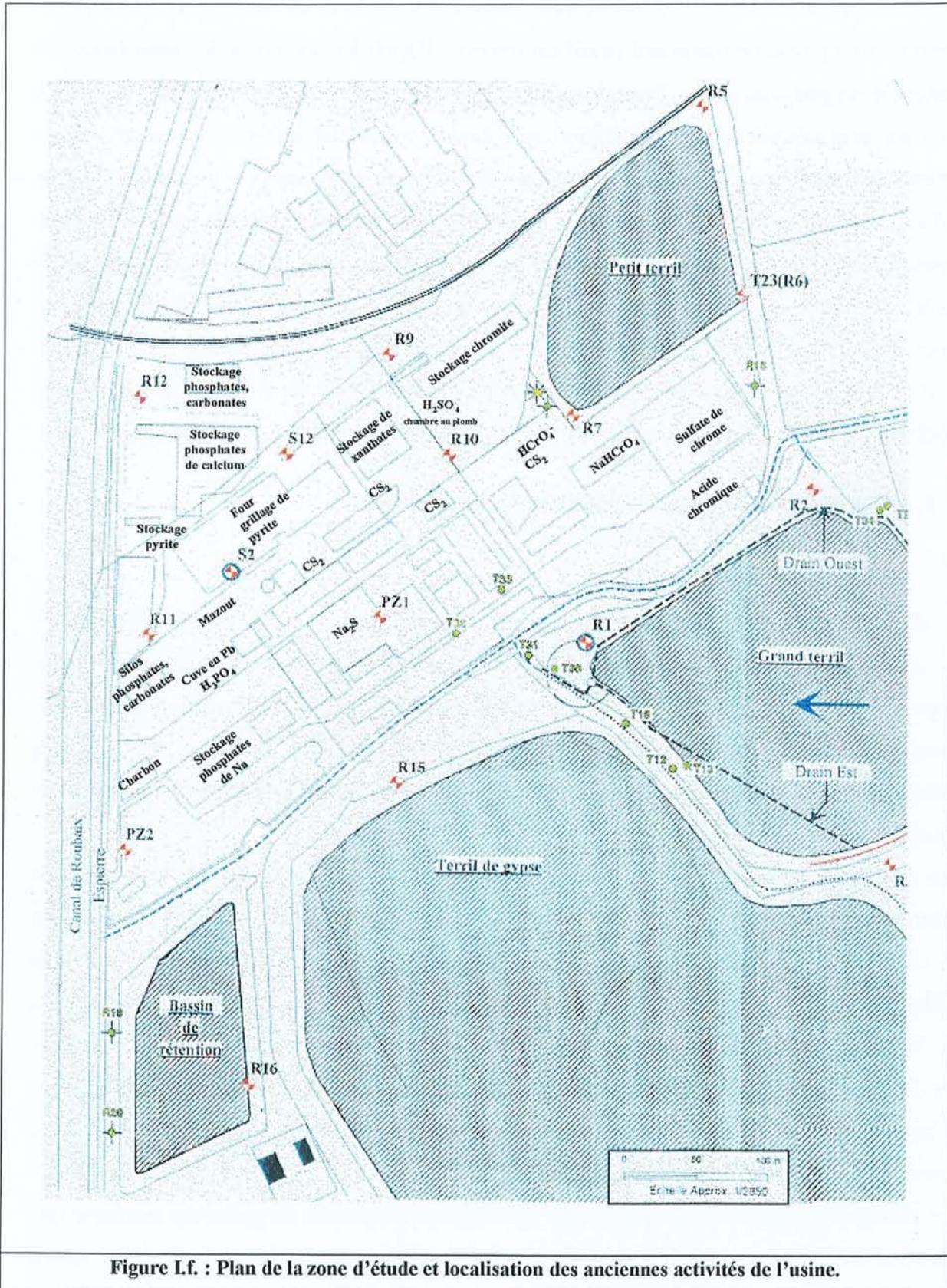


Figure 1f. : Plan de la zone d'étude et localisation des anciennes activités de l'usine.

Tableau I.b. : Récapitulatif des principales productions du site d'étude entre 1905 et 1982.

Composé	Procédé	Période	Quantité
Acide sulfurique	Par grillage de pyrite en four	Entre 1913 et 1982	4000 t/mois pour les besoins de l'usine
Sulfures de carbone et de sodium	Inconnu	Entre 1909-1963	Inconnue
Xanthates	Sulfures de carbone et alcool	Entre 1955 et 1982	Jusqu'à 210 t/mois selon la demande
Sulfate de chrome	Réduction de bichromate par du dioxyde de soufre	Entre 1935 et 1968	Inconnue
Acide phosphorique	Par attaque de phosphates par de l'acide sulfurique	Entre 1934 et 1982	Jusqu'à 3000 t/mois
Phosphate de soude	Carbonate de soude et acide phosphorique	Entre 1934 et 1982	3 à 4000 t/mois
Bichromate de soude	Oxydation du chrome de la chromite à haute température en présence de soude. Traitement à l'acide sulfurique	Entre 1921 et 1976	Jusqu'à 1800 t/mois
Acide chromique	Attaque à 200 °C de bichromate par l'acide sulfurique	Entre 1929 et 1976	500 t/mois
Oxyde de chrome	Traitement à 1000 °C d'acide chromique	Entre 1945 et 1976	Inconnue

### ***1.2.2. Géologie et hydrogéologie du site***

La caractérisation géologique du site est tirée des études antérieures et provient des données de l'Agence Nord Pas De Calais du BRGM. Le profil géologique est constitué de couches quasi horizontales et peut être décrit comme suit :

0 à 2 m	Remblais divers mélangés à des briques	Zone non saturée
2 à 5-6 m	Limons	Nappe de surface
5-6 à 18 m	Argiles des Flandres	Zone imperméable
18 à 45 m	Sables Pissard	Aquifère
45 à 60 m	Argiles de Louvil	Zone imperméable
60 à 70 m	Craie du Turonien	Aquifère
70 à 80 m	Marnes de Dièves	Zone imperméable
après 80 m	Calcaire carbonifère	Aquifère

### I.2.2.1. La nappe superficielle

L'horizon limoneux entre 2 et 5-6 mètres de profondeur renferme la nappe superficielle. La pente de cette nappe est très faible, de l'ordre de 0,25 à 0,15 % sur la zone d'étude. Les essais de pompage sur les ouvrages de surveillance (piézomètres crépinés) ont permis d'avancer que la perméabilité horizontale de cet aquifère est faible, de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  m/s et le calcul théorique par la loi de Darcy de la vitesse d'écoulement donne des valeurs de 1 à 10 cm/an. Néanmoins les premiers mètres contiennent des remblais et sont fortement découpés par des réseaux de drainage et d'assainissement si bien que des écoulements locaux beaucoup plus rapides peuvent tout à fait survenir. Les études antérieures estiment une direction d'écoulement de cette nappe Nord-Sud à N-NW - S-SE.

### I.2.2.2. Les aquifères profonds

Trois autres aquifères sont présents plus en profondeur. Le premier, séparé de la nappe de surface par 12 mètres d'argile des Flandres, est une nappe captive, dans les sables Pissard, entre 18 et 45 mètres de profondeur avec un écoulement NW-SE. La nappe captive de la craie du Turonien est située entre 60 et 70 mètres de profondeur et est donc séparée de celle des sables Pissard par 15 mètres d'argile, son écoulement se fait vers le Nord mais est très fortement perturbé par les nombreux captages d'eau de la Communauté Urbaine de Lille. Enfin, l'aquifère le plus profond (80 mètres) est celui situé dans les calcaires carbonifères. Il est séparé de la nappe de la craie du Turonien par 10 mètres de marnes. L'écoulement de cette nappe est mal connu car la formation géologique est compartimentée par de nombreuses fractures et effondrements. De plus, cet aquifère est exploité dans toute la région pour la production d'eau potable.

## ***I.2.3. Connaissance sur la pollution par le chrome***

### I.2.3.1. Etude sur les eaux souterraines

Seule la nappe de surface située dans les limons subit une pollution métallique, les concentrations dans les aquifères plus profonds (nappes des sables Pissard, de la craie et des calcaires carbonifères) correspondent aux teneurs naturelles.

Le tableau I.c. montrent les concentrations trouvées lors de différentes études menées en 1990, 1991 et 1995 au niveau de la zone amont et aval du petit terail. Tous les éléments chimiques étudiés n'y sont pas présentés, en plus du chrome, quelques-uns sont donnés à titre d'exemple. Par ailleurs, certains éléments peu solubles n'étaient pas présents de façon

significative dans les eaux de la nappe. La concentration en chrome soluble est très importante au pied du petit terril (800 mg/l au piézomètre R7) et diminue rapidement lorsque l'on s'en éloigne (2,4 mg/l au piézomètre R9 à 110 mètres et 4,6 mg/l au piézomètre S12 à 200 mètres). Par contre, les concentrations en arsenic et fer semblent plus importantes au fur et à mesure que l'on se déplace vers l'aval (piézomètres R11 et R12 à environ 350 mètres du terril). Enfin, les teneurs en sulfates sont importantes indifféremment de l'amont à l'aval dans la nappe sous la zone d'étude.

On constate que ce périmètre a été beaucoup moins étudié que la zone du grand terril et que, pour chaque étude, l'ensemble des piézomètres n'a pas été échantillonné. Il en ressort que les informations sont insuffisantes pour tirer des conclusions quant à l'évolution en fonction du temps des teneurs en différents éléments et notamment en chrome.

**Tableau I.c. : Récapitulatif des données relatives aux eaux souterraines recueillies grâce aux études antérieures.**

Concentrations en mg/l. (< ld : inférieur à la limite de détection et / : pas de données).

Piézo- mètre	pH			[Cr]			[As]			[Fe]			[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]		
	1990	1991	1995	1990	1991	1995	1990	1991	1995	1990	1991	1995	1990	1991	1995
R5	7,10	/	/	1,9	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
R7	7,45	/	/	800	/	/	/	/	/	< ld	/	/	/	/	/
R9	7,10	7,05	/	2,4	5,7	/	0,05	0,05	/	< ld	0,03	/	2850	2350	/
S12	7,0	/	/	4,6	/	/	/	/	/	2	/	/	200	/	/
S2	/	/	5,75	/	/	0,02	/	/	/	/	/	62	/	/	1260
R11	5,55	6,35	/	< ld	< ld	/	1,8	0,62	/	< ld	40	/	60	3620	/
R12	6,25	/	/	< ld	/	/	0,5	/	/	715	/	/	/	/	/

#### I.2.3.2. Etude sur les sols

Le tableau I.d. présente les concentrations minimales et maximales trouvées dans chacun des horizons du sol. La distribution selon une coupe verticale montre que le chrome est surtout concentré dans les 2 premiers mètres. On constate tout de même de grandes variations des concentrations entre les études de 1990 et 1991 - assez semblables - et celle de 1995 : ceci peut être dû au fait que l'étude de 1995 est basée sur un seul sondage de sol, situé au pied du terril. Contrairement à ce que l'on pourrait attendre, les concentrations les plus élevées ne sont pas forcément localisées au pied du terril. Les différentes études antérieures s'accordent à

montrer que la répartition spatiale du chrome est hétérogène sur l'ensemble de la friche. Cela pourrait être lié à la répartition des différentes activités sur le site.

Par contre, les associations entre le chrome et d'autres métaux ne sont pas clairement définies. Certains sondages présentent une pollution des sols en chrome (2000 mg/kg) dans les deux premiers mètres associée à d'autres éléments tels que l'arsenic (703 mg/kg), le plomb (880 mg/kg) et le cuivre (2200 mg/kg). Mais ceci n'est pas généralisable puisqu'un autre échantillon est pollué en chrome (800 mg/kg) sans être particulièrement pollué en cuivre (98 mg/kg) ou en plomb (220 mg/kg). Un autre exemple est un échantillon pollué en arsenic à 1072 mg/kg, en plomb à 888 mg/kg et en cuivre à 1500 mg/kg qui ne contient pas de chrome (31 mg/kg). L'énumération pourrait encore être longue et il en ressort que les éléments cités ci-dessus sont généralement présents en fortes concentrations surtout dans les deux premiers mètres et répartis de façon très hétérogène sur le site sans relation apparente les uns par rapport aux autres.

**Tableau I.d. : Récapitulatif des concentrations minimales et maximales trouvées dans les 3 horizons de sol (remblais, limons et argiles), données recueillies grâce aux études antérieures.**

Concentrations en mg/kg de sol sec. (/ : pas de données).

	[Cr]			[As]			[Pb]			[Cu]		
<b>Remblais 0 - 2 m</b>	31	14	110	11	29	/	16	50	/	10	10	/
	à	à	à	à	à	/	à	à	/	à	à	/
	3000	2000	210	1275	703		21500	96000		6375	2200	
<b>Limons 2 - 5/6 m</b>	19 à	8 à	40 à	2 à	3 à	/	8 à	8 à	/	1 à	1 à	/
	340	340	60	225	210		2200	2200		960	140	
<b>Argiles + de 6 m</b>	/	/	100 à	/	/	/	/	/	/	/	/	/
			120									
	1990	1991	1995	1990	1991	1995	1990	1991	1995	1990	1991	1995

#### ***1.2.4. Conclusions***

La synthèse des travaux déjà effectués sur le site d'étude permet d'avoir d'importantes informations sur l'historique du site : les activités qui ont eu lieu ainsi que leur localisation, les minerais qui y ont été exploités et les produits qui y ont été fabriqués. Une bonne connaissance de la géologie et de l'hydrogéologie du site est également acquise. La nappe superficielle entre 2 et 5-6 mètres, baignant l'horizon limoneux, semble être la seule touchée

par la pollution et son écoulement est Nord-Sud à N-NW - S-SE. En dessous de 5-6 mètres, l'argile verte des Flandres imperméable est observée.

Pour ce qui est de la qualité chimique de la nappe de surface, il ressort que celle-ci est polluée en chrome au pied du terril et en sulfates partout sous le site. Néanmoins, il manque un suivi dans le temps des concentrations en différents éléments et notamment en chrome sur plusieurs piézomètres afin de tirer des conclusions quant à l'évolution des teneurs en fonction du temps. En ce qui concerne les sols du site, une pollution importante en chrome, cuivre, plomb et arsenic est observée dans les deux premiers mètres. Aucune information n'est fournie sur la spéciation des éléments chimiques présents et plus particulièrement du chrome. De plus, la caractérisation minéralogique des échantillons n'est pas abordée, ce qui pourrait mettre en évidence d'éventuelles associations entre l'élément polluant et certains minéraux porteurs. Enfin, l'étude des mécanismes d'immobilisation du chrome dans la matrice solide du sol n'est pas réalisée : comme cela a été exposé dans le paragraphe I.1., des mécanismes de précipitation, de sorption et des phénomènes oxydoréduction peuvent avoir lieu dans l'environnement en présence de chrome.

Les investigations menées sur ce site d'étude depuis début 1997 et présentées dans la suite de ce manuscrit (chapitre III) ont été réalisées afin de compléter les études menées jusque là. Elles permettront de préciser les mécanismes d'immobilisation du chrome et de le localiser au sein de la matrice du sol.



# **CHAPITRE II**

## **OUTILS ET METHODES D'ETUDE**

## II. OUTILS ET METHODES D'ETUDE

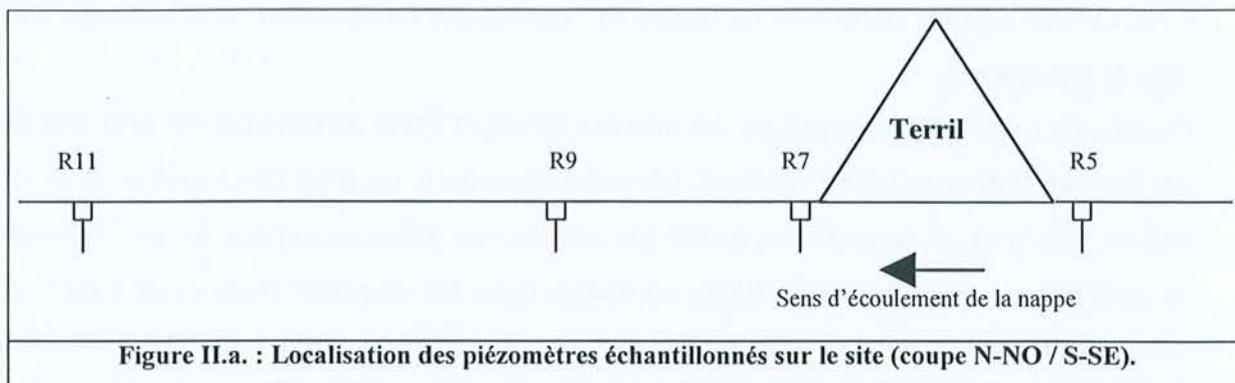
Ce chapitre présente le matériel, les moyens et les méthodes utilisés lors de la collecte et de l'analyse des échantillons d'eaux souterraines et de sols prélevés sur le site d'étude.

### II.1. Travaux sur le site

#### II.1.1. Collecte de l'eau de la nappe

Afin de caractériser l'état de pollution de la nappe, les perturbations chimiques qu'elle subit lors de son passage sous le site d'étude et les variations de teneurs en fonction du temps, des échantillons ont été prélevés dans différents piézomètres situés de l'amont du terril vers l'aval (figure II.a.).

Le piézomètre R5 sert de référence amont pour la qualité de la nappe. Les piézomètres R7, R9 et R11 permettent de connaître l'évolution chimique et physico-chimique depuis la source de pollution vers l'aval. Les piézomètres R9 et R11 sont situés respectivement à 110 et 350 mètres du terril.



Le pH, l'Eh et la conductivité sont mesurés tout de suite après la collecte, sur l'échantillon brut avec des appareils portables de terrain. Les échantillons sont filtrés (porosité 0,45  $\mu\text{m}$ ) et une partie est acidifiée (ajout d' $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} < 2$ ) ; ils sont stockés dans l'obscurité à 4°C jusqu'au moment de l'analyse au laboratoire. Le suivi de l'état de pollution de la nappe a été rendu possible grâce à des échantillonnages effectués en janvier, juin et septembre 1997, en février et septembre 1998 et en février 1999.

### Etude du front d'oxydo-réduction sur le site

Le but de la campagne d'échantillonnage de février 1999 est de réaliser une cartographie du front de migration du Cr(VI) dans la nappe du site et de voir si des éléments réducteurs sont présents sur la zone aval du site.

La campagne d'échantillonnage est réalisée sur un plus grand nombre de piézomètres (PZ1, S2, R12 en plus de R5, R7, R9 et R11 : localisation sur figure I.f.) et sur 4 dispositifs de prélèvement en anoxie implantés sur le site (sur une ligne entre R7 et S2). Cette technique de prélèvement a été élaborée par le laboratoire de science du sol de l'INRA de Rennes (Jaffrezic, 1997). Les dispositifs sont constitués d'un flacon en polyéthylène percé de trous et raccordés à un tube de Téflon de plusieurs mètres. Le tout est protégé par un tissu chimiquement inerte (tissu de nylon) et placé dans un trou creusé à la tarière à main. Le dispositif est placé suffisamment en profondeur pour qu'il se trouve tout au long de l'année dans la zone saturée du sol, le tube de Téflon le relie à la surface. La campagne d'échantillonnage des dispositifs a lieu au minimum 3 semaines après celle de l'implantation ce qui permet de revenir à des conditions d'équilibre semblables à celles existant avant la mise en place des dispositifs. L'échantillonnage est fait par aspiration au travers du tube Téflon à l'aide d'une seringue. Pour la collecte de l'eau dans les piézomètres, une pompe à immersion à été utilisée à faible débit afin de limiter au maximum l'oxygénation de la colonne d'eau dans le piézomètre.

Comme lors des autres campagnes, les mesures de pH, d'Eh et de conductivité sont réalisées sur l'échantillon venant d'être prélevé. L'échantillon ensuite est filtré (0,45 µm) et un dosage sur site du Cr(VI) et du Fe(II) est réalisé par colorimétrie grâce à un spectromètre UV/visible de terrain. Le dosage des échantillons est réalisé dans des ampoules AccuVac® (Hach) qui contiennent soit de la diphénylcarbazine (complexant du Cr(VI)), soit de l'orthophénanthroline (complexant du Fe(II)). La formation du complexe coloré a lieu dans les ampoules, à l'abri de l'air, et la lecture des concentrations est effectuée directement avec le spectromètre de terrain à 540 nm pour Cr(VI) et à 510 nm pour Fe(II).

#### **II.1.2. Echantillonnage des sols**

Les échantillons de sol sont prélevés en fosses et en sondages. Dix fosses de 2 x 1,5 x 1,5 m environ sont effectuées à la pelle mécanique le long d'une ligne amont-aval depuis le petit terri, d'abord avec un espacement de 20 mètres puis de 40 mètres et de 60 mètres (figure II.b.). Six forages sont implantés en bordure des fosses A, C, E, F, G et H jusqu'à une profondeur de 6,40 à 7,40 mètres.

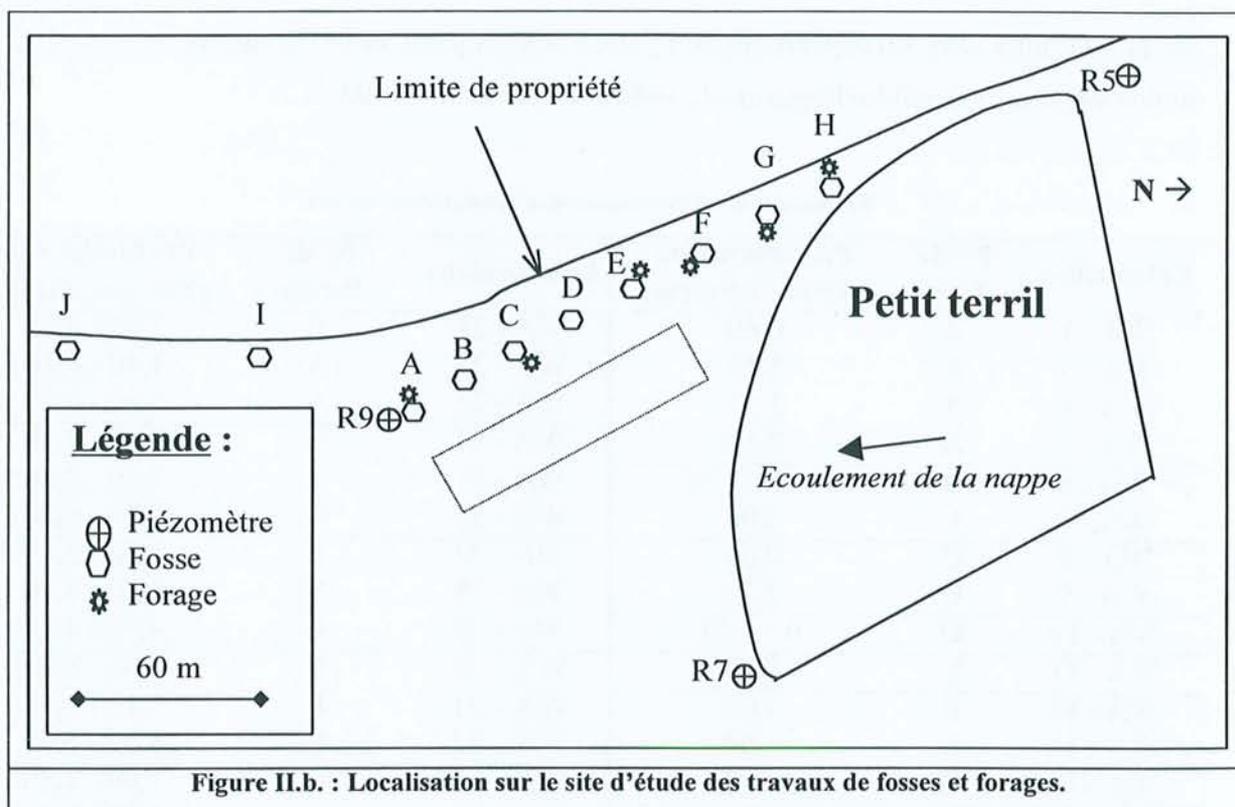


Figure II.b. : Localisation sur le site d'étude des travaux de fosses et forages.

Pour chaque ouvrage, le profil pédologique est décrit en détaillant les variations de couleur, de texture et la granulométrie (voir description en annexe A). Les échantillons 1 à 20 sont prélevés au niveau des parois des différentes fosses (annexe B, photo du haut). Les échantillons 21 à 39 proviennent des carottes de forage et sont prélevés à différentes profondeurs selon les horizons pédologiques rencontrés (annexe B, photo du bas). Les échantillons sont appelés WA suivi du numéro de l'échantillon (tableau II.a.).

Dans le cas d'études sur le comportement des métaux notamment, le mode de stockage et de prétraitement des échantillons de sol n'est pas facile à choisir car il semble qu'aucune solution totalement satisfaisante ne permette de garder l'échantillon dans l'état exact où il était avant son prélèvement. Le séchage à l'air libre est le plus utilisé (Rubio & Ure, 1993 ; Ure, 1994) mais il induit des conditions oxydantes qui peuvent modifier la spéciation des éléments réducteurs présents. D'après ces auteurs, la congélation/lyophilisation provoquerait peu de modifications sur un matériel oxygène ; d'autres au contraire, s'accordent à dire qu'elle induit des modifications dans les associations métaux/constituants du sol (Kersten & Forstner, 1987). Le stockage du sol frais, à 4°C (Ure, 1994) ou 2°C (Rapin *et al.*, 1986) permettrait de garder l'échantillon stable pendant 70 jours environ, même si, à cette température l'activité microbienne est ralentie et peut induire des conditions plus réductrices avec une modification du pH. L'alternative permettant de minimiser les modifications potentielles serait de sécher

les échantillons sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) en boîte à gants et de les stocker à 2 ou 4°C le moins longtemps possible (Rapin *et al.*, 1986 ; Rubio & Ure, 1993).

Tableau II.a. : Provenance des échantillons de sol.

Echantillons	N° de fosse	Profondeur de prélèvement (m)	Echantillons	N° de forage	Profondeur de prélèvement (m)
WA - 1	A	0,60	WA - 21	A	2,00 - 2,55
WA - 3	A	1,15	WA - 22	A	4,40 - 4,70
WA - 4	A	1,55	WA - 23	A	5,70 - 6,00
WA - 5	A	2,50	WA - 24	C	2,00 - 2,10
WA - 6	B	0,80 - 1,15	WA - 25	C	2,70 - 2,80
WA - 7	B	2,00	WA - 26	C	6,00 - 6,20
WA - 8	C	0,65	WA - 27	E	2,00 - 2,40
WA - 9	C	1,20	WA - 28	E	3,50 - 3,70
WA - 10	D	0 - 1,00	WA - 29	E	4,75 - 4,90
WA - 11	E	0,80	WA - 30	F	1,40 - 1,50
WA - 12	F	1,00	WA - 31	F	3,10 - 3,55
WA - 13	F	1,80	WA - 32	F	5,00 - 5,45
WA - 14	G	0 - 1,50	WA - 33	G	1,00 - 1,30
WA - 15	H	0,70	WA - 34	G	3,00 - 3,15
WA - 16	I	1,00	WA - 35	G	5,00 - 5,20
WA - 17	I	1,20	WA - 36	G	7,10 - 7,40
WA - 18	I	1,35 - 2,00	WA - 37	H	1,90 - 2,10
WA - 19	J	1,35 - 1,55	WA - 38	H	4,80 - 5,00
WA - 20	J	1,20 - 1,30	WA - 39	H	5,50 - 5,70

Dans le cas présent, les échantillons de sol sont prélevés divisés en trois, placés dans des sacs en polyéthylène fermés hermétiquement et stockés soit au congélateur à -18°C (2 sacs) soit au réfrigérateur à 4°C (1 sac).

## II.2. Analyses des échantillons

L'ensemble des analyses réalisées sur les échantillons d'eaux et de sols (§ II.2.1. et II.2.2.) ont été réalisées à l'Institut Pasteur de Lille.

### II.2.1. Echantillons d'eaux

#### II.2.1.1. Dosage des anions et cations

Les analyses sont effectuées sur les échantillons filtrés (0,45 µm) et non acidifiés.

➤ Les sulfates sont dosés par une méthode colorimétrique utilisant un dosage en retour. Le principe est de faire réagir les sulfates avec du chlorure de baryum (BaCl<sub>2</sub>) à pH 3, pour former le sulfate de baryum. L'excès de baryum réagit avec le Bleu de méthyl-thymol (BMT),

de couleur grise, pour former un complexe bleu à pH 13. Le dosage du complexe coloré se fait à une longueur d'onde de 460 nm. Ainsi, la concentration en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  présents en solution est égale à la concentration en BMT initiale moins celle dosée à 460 nm. Initialement, le  $\text{BaCl}_2$  et le BMT sont en proportion équimolaire et en excès par rapport à la concentration en ions sulfates attendue.

➤ Les phosphates sont également dosés par une méthode colorimétrique basée sur la réaction du molybdate d'ammonium avec les ions phosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  en milieu acide pour former l'acide phosphomolybdique, qui est réduit ensuite en bleu de molybdène par l'acide ascorbique. Le bleu de molybdène formé est ensuite dosé pour retrouver la concentration en phosphates initialement présente.

➤ Les ions sodium et potassium sont dosés par photométrie de flamme. L'échantillon est vaporisé dans une flamme où les ions sont atomisés et passent à l'état excité. Le retour à l'état fondamental provoque une émission d'énergie lumineuse. Il existe une relation proportionnelle entre les concentrations en ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  et la quantité de lumière émise. Le lithium est utilisé comme étalon interne pour ces dosages.

#### II.2.1.2. Dosage du carbone organique dissous (COD)

Le carbone inorganique dissous est préalablement éliminé de l'échantillon par ajout d'acide phosphorique, puis le COD est oxydé au persulfate de sodium ce qui provoque une libération de dioxyde de carbone gazeux qui est piégé sur une colonne de téraX® à 25°C. Une fois l'oxydation terminée, le  $\text{CO}_2$  est libéré de la colonne par une augmentation de température (200°C) et mesuré grâce à un détecteur infrarouge. L'appareil est étalonné avec une solution à 5 mg de carbone/l.

#### II.2.1.3. Dosage du chrome (VI)

Le dosage du Cr(VI) est réalisé, selon la norme NF T 90-043, sur les échantillons neutres et filtrés. Le principe du dosage est de complexer le Cr(VI) de façon spécifique en utilisant une solution acide de diphénylcarbazine, le complexe formé Cr(VI)/diphénylcarbazine est rose-violet et absorbe dans le visible à 540 nm.

Si l'échantillon est naturellement coloré, il est nécessaire d'apporter une correction en réalisant une seconde mesure sur l'échantillon contenant un réactif correctif, sachant que la concentration réelle est égale à la différence entre les concentrations obtenue pour l'échantillon non corrigé et pour l'échantillon corrigé. La gamme d'étalonnage est établie avec des solutions de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  à 0,1 0,2 0,3 0,4 et 0,5 mg/l de Cr(VI). Une solution de référence à

0,1 mg Cr(VI)/l est analysée régulièrement durant la série de dosages afin de vérifier qu'il n'y a pas de dérive de l'appareil.

#### II.2.1.4. Dosage des éléments totaux

Le dosage des métaux totaux et particulièrement du chrome dans les échantillons naturels est le plus souvent réalisé par Spectrométrie d'Absorption Atomique en flamme (ou en four si les concentrations sont très faibles), ou par ICP-AES - Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy - (Rubio *et al.*, 1992 ; Prokisch *et al.*, 1995 ; Eid *et al.*, 1996). Dans le cas présent, c'est la seconde technique qui a été retenue. Le dosage s'effectue sur les échantillons filtrés (0,45  $\mu\text{m}$ ) et acidifiés à  $\text{pH} < 2$ .

##### II.2.1.4.1. Principe de l'ICP-AES

L'analyse est basée sur une excitation des atomes dans un plasma d'argon suivie d'un retour à l'état fondamental provoquant une émission de photons dans l'UV/visible qui sont captés par le détecteur.

Le plasma est constitué d'atomes d'argon excités et souvent ionisés ayant subi au préalable un début d'ionisation à froid par décharge Tesla. Cet état de la matière dans le plasma est dû à un champ électromagnétique haute fréquence, imposé autour du plasma, induisant des agitations et des collisions des atomes d'argon et générant des températures très élevées de l'ordre de 6000 à 9000 K au cœur du plasma. L'échantillon est injecté sous flux d'argon sous forme d'un nébulisat au centre du plasma. L'échantillon est désolvaté, atomisé et avec les grandes températures du plasma, l'ensemble des atomes est excité et souvent ionisé. Le retour à l'état fondamental des atomes provoque une émission de lumière, chaque longueur d'onde étant caractéristique d'un élément (Mermet *et al.*, 1988). Un système optique dispersif (monochromateur) permet de séparer les raies lumineuses. Le détecteur (spectromètre d'émission atomique) enregistre les pics d'énergie émise aux longueurs d'onde spécifiques des éléments que l'on veut doser (exemple le chrome à 267,7 nm). L'aire de chaque pic est proportionnelle à la concentration en chacun des éléments correspondants. Un des avantages de l'analyse par ICP-AES est de pouvoir mesurer en simultanément les raies d'énergie libérées dans tout le domaine spectral et d'avoir ainsi un dosage multi-élémentaire.

##### II.2.1.4.2. Analyse par ICP-AES

L'ICP-AES utilisé au laboratoire est un spectromètre Perkin Elmer Optima 3000. L'ensemble de l'appareil est géré par informatique et un logiciel permet d'optimiser les paramètres de détection, d'acquérir les spectres et de les traiter.

La gamme d'étalonnage utilisée pour le dosage des eaux est constituée de 4 étalons préparés dans une solution à 3 % de HNO<sub>3</sub>. Les concentrations utilisées sont reprises dans le tableau II.b..

Tableau II.b. : Gamme étalon pour le dosage des échantillons d'eaux par ICP-AES (mg/l).

Eléments dosés	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Zn
Etalon 1 (mg/l)	1	200	1	5	1	2	100	1	1	1	1
Etalon 2 (mg/l)	0,5	100	0,5	2,5	0,5	1	50	0,5	0,5	0,5	0,5
Etalon 3 (mg/l)	0,25	50	0,25	1,25	0,25	0,5	25	0,25	0,25	0,25	0,25
Etalon 4 (mg/l)	0,1	20	0,1	0,5	0,1	0,2	10	0,1	0,1	0,1	0,1
Longueur d'onde (nm)	396,15	317,93	214,44	267,72	324,75	238,20	257,61	231,60	214,91	220,35	213,85

Pour le contrôle de l'étalonnage, une solution multi-éléments (Perkin-Elmer®) est analysée au milieu de la série d'échantillon. Un test de répétabilité est également effectué sur cette solution de contrôle en l'analysant 10 fois de suite. Le pourcentage de répétabilité est calculé selon :

$$\left[ \frac{\text{valeur max} - \text{valeur min}}{\text{valeur max}} \right] \times 100$$

### II.2.2. Echantillons de sols

Différentes analyses ont été réalisées sur les échantillons de sol en prenant, selon les cas, les sacs stockés au réfrigérateur ou au congélateur.

#### II.2.2.1. Mesure du taux d'humidité

5 à 10 grammes pris dans les échantillons stockés au réfrigérateur sont placés dans des verres de montre, pesés au temps  $t = 0$  et placés dans une étuve à + 60°C. Cette température a été choisie afin d'éviter de perdre l'eau de constitution des minéraux argileux ou du gypse. La manipulation n'a donc pas été réalisée à 105°C ( $\pm 5$ ) comme c'est le plus souvent le cas. Toutes les 24 heures, les échantillons sont mis à refroidir dans un dessiccateur avant d'être pesés. On considère que l'échantillon est sec lorsque la différence de poids entre les 2 dernières pesées est inférieure à 0,1 %. Le temps de séchage nécessaire est dans le cas présent de l'ordre de 5 jours. Le taux d'humidité est calculé de la façon suivante :

$$H\% = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_0} \times 100$$

Où :

$m_0$  est la masse du verre de montre sec

$m_1$  est la masse du verre de montre et du sol frais à  $t = 0$

$m_2$  est la masse du verre de montre et du sol sec à  $t = 5$  j

Ce protocole est inspiré de la norme NF ISO 11465. 20 % des échantillons subissent le protocole en quintuplet.

#### II.2.2.2. Mesure de la perte au feu

Environ 1 gramme d'échantillon sec est placé dans un creuset. La calcination a lieu à 550°C pendant 2 heures. Le creuset sec et vide, le creuset avec l'échantillon à  $t = 0$  et le creuset avec l'échantillon à  $t = 2$  h sont pesés successivement. 20 % des échantillons subissent le protocole en quadruplet. Le pourcentage de perte au feu est calculé de la façon suivante :

$$PF\% = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_0} \times 100$$

Où :

$m_0$  est la masse du creuset

$m_1$  est la masse du creuset et du sol sec à  $t = 0$

$m_2$  est la masse du creuset et du sol calciné à  $t = 2$  h

Les analyses décrites ci-dessous sont effectuées sur les échantillons congelés et directement lyophilisés, puis émottés au mortier jusqu'à obtention d'une granulométrie inférieure à 2 mm.

#### II.2.2.3. Dosage des cations et anions solubles

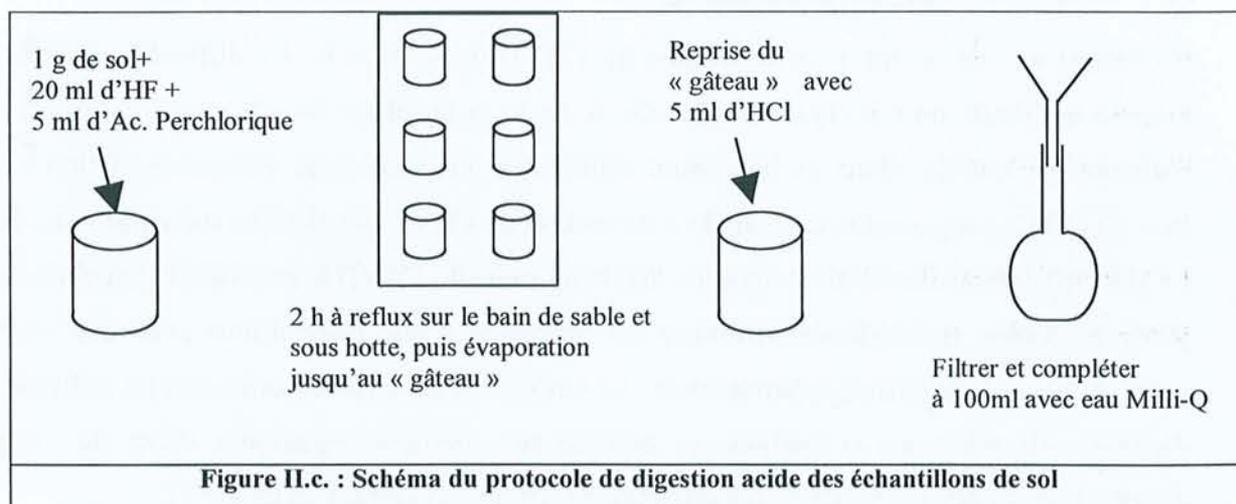
Cette étude permet de quantifier les anions et cations solubles contenus dans les échantillons de sol. Les échantillons sont mis en présence d'eau distillée selon un rapport 1/10 (m/m) dans des bouteilles en polyéthylène d'un volume suffisant pour n'être remplies qu'au demi. Dans notre cas, 25 g de sol sec et 250 ml d'eau distillée sont placés dans des bouteilles de 500 ml et l'agitation en va-et-vient dure 24 heures à 20°C. Les suspensions sont ensuite centrifugées 10 minutes à 10 000 t/min et les surnageants sont filtrés (0,45  $\mu$ m). Le dosage des anions et cations présents dans ces extraits de sol est réalisé selon les mêmes protocoles que ceux utilisés pour les échantillons d'eaux souterraines (paragraphe II.2.1.1.). Les ions  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  sont dosés par ICP-AES.

## II.2.2.4. Dosage des éléments totaux

### II.2.2.4.1. Digestion des échantillons

Le but de cette étape est de mettre en solution la totalité des éléments chimiques présents par dissolution de la matrice solide. Le protocole utilisé fait l'objet d'un projet de norme européenne ISO ITC 1901SC31WG1 N162.

Pour chaque échantillon, 1 gramme de sol sec est introduit dans un bêcher de Téflon avec 20 ml d'acide fluorhydrique (qualité pour analyses, Merck®) et 5 ml d'acide perchlorique (qualité pour analyses, Merck®). Les préparations sont couvertes avec des cupules de Téflon et chauffées 2 heures à reflux sur bain de sable. Les cupules de Téflon sont retirées et on laisse évaporer les acides jusqu'à obtention d'un "gâteau" qui est repris avec 5 ml d'acide chlorhydrique (qualité pour analyses, Merck®) afin de dissoudre le résidu. La solution est filtrée sur papier et complétée à 100 ml avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée (figure II.c.).



Ce protocole est réalisé en triplet sur 1/3 des échantillons ainsi que sur 2 échantillons blancs. Un sol de référence, dont les concentrations sont certifiées par l'Agence Internationale à l'Energie Atomique (IAEA/soil-7), est également analysé selon la même procédure. Cela permet de vérifier si la digestion des échantillons est totale et si la récupération des éléments est complète.

## II.2.2.4.2. Dosage

Le dosage des éléments (Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, P, Pb et Zn) est réalisé par ICP-AES (principe présenté au paragraphe II.2.1.4.1.). La gamme d'étalonnage multi-éléments est préparée dans 3 % d'HCl (tableau II.c.).

Tableau II.c. : Gamme d'étalonnage pour le dosage des éléments totaux dans les sols par ICP-AES

Eléments dosés	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	P	Pb	Zn
Etalon 1 (mg/l)	1	50	0,2	0,2	0,2	1	0,2	0,2	1	0,2	0,5
Etalon 2 (mg/l)	10	100	0,5	0,5	0,5	5	0,5	0,5	5	0,5	1
Etalon 3 (mg/l)	50	200	1	1	1	10	1	1	10	1	5
Longueur d'onde de détection (nm)	396,15	317,93	214,44	267,72	324,75	238,20	257,61	231,60	214,91	220,35	213,85

## II.2.2.5. Dosage du chrome (VI)

Il n'existe pas de norme pour le dosage du Cr(VI) dans les sols. La difficulté consiste à extraire la totalité du Cr(VI) du solide afin de le doser en phase liquide, sans provoquer sa réduction en Cr(III). Dans la littérature, différentes méthodes sont présentées. Ollivier & Roulph (1992) proposent une méthode d'extraction du Cr(VI) des déchets industriels solides. Le principe est une dissolution en milieu hypochlorique du Cr(VI) avec passage de celui-ci en phase organique (méthylisobutylcétone) par formation d'une paire d'ions avec une amine quaternaire, la méthyltricaprylammonium. Le Cr(VI) est dosé par colorimétrie en utilisant la diphenylcarbazine mais la méthode est adaptée aux solutions organiques issues de l'étape d'extraction. James *et al.* (1995) ont comparé 5 méthodes d'extraction du Cr(VI) :

- ◆ A l'eau distillée
- ◆ Avec un tampon phosphate (5 mM  $K_2HPO_4$ /5 mM  $KH_2PO_4$ , pH 7,0)
- ◆ Avec un mélange soude et carbonates (0,28 M  $Na_2CO_3$ /0,5 M NaOH, pH 11,8) soit :
  - ◆ à température ambiante
  - ◆ à chaud à 90°C
- ◆ Avec de la soude (0,1 M NaOH, pH 13) et un traitement aux ultrasons

Les résultats montrent que les 2 premières méthodes n'extraient pas tout le Cr(VI) présent dans les échantillons mais seulement les formes solubles (eau distillée) et échangeables (tampon phosphate). L'extraction à la soude avec les ultrasons provoque une dissolution des

composés organiques du sol qui pourraient ensuite induire une réduction du Cr(VI) à doser. La méthode permettant le maximum de dissolution des différentes formes du Cr(VI) semble être l'extraction à la soude et aux carbonates à chaud (90°C). Cependant, lors de cette extraction, des doutes ont été émis quant à la validité de l'extraction dans le cas de sols en conditions réductrices car la libération d'agents réducteurs dans les échantillons qui en contiennent, facilitée par l'augmentation de température, pourraient induire la réduction du Cr(VI) en Cr(III) (James *et al.*, 1995 ; Vitale *et al.*, 1997).

Le protocole d'extraction retenu pour cette étude est celui à la soude et aux carbonates à chaud (James *et al.*, 1995) et des contrôles de la modification éventuelle de la spéciation dans nos sols ont été réalisés. Ce protocole est en 6 étapes :

- ◆ Mettre 2,5 g de sol sec dans un pot en polyéthylène de 250 ml
- ◆ Ajouter 40 ml de la solution 0,28 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/0,5 M NaOH, pH 11,8
- ◆ Fermer le pot, mélanger rapidement à la main et laisser à température ambiante et à l'obscurité 60 minutes
- ◆ Placer le pot 45 minutes à l'étuve (90°C) en agitant toutes les 15 minutes
- ◆ Compléter à 100 ml avec de l'eau distillée
- ◆ Centrifuger 10 minutes à 10 000 t/min.

Afin de vérifier que la méthode d'extraction à la soude et aux carbonates à chaud ne provoquait ni oxydation ni réduction du chrome présent dans le sol, le protocole suivant a été mis en place afin de doper un sol en Cr(III) ou en Cr(VI) :

- ◆ Prendre 2,5 g d'un sol (échantillon WA-20) ne contenant pas de Cr(VI) et une teneur en Cr<sub>total</sub> proche du fond géochimique
- ◆ Ajouter : - soit 1,25 ml d'une solution de Cr(VI) c'est-à-dire de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> à 38,5 mM  
- soit 37 ml d'une suspension de Cr(III) c'est-à-dire Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 6,6 mM

Cette expérience est menée en triplet. Ensuite, le protocole d'extraction du Cr(VI) à la soude et aux carbonates à chaud est utilisé. La comparaison des concentrations mesurées avec celles ajoutées permet de contrôler à la fois si tout le Cr(VI) introduit est récupéré et si une partie du Cr(III) introduit se serait oxydée en Cr(VI).

Le dosage du Cr(VI) se fait ensuite sur les extraits, à la diphénylcarbazide, de la même façon que pour les eaux (voir le paragraphe II.2.1.3.). Comme la révélation de la couleur rose-

violette ne se fait correctement que pour un  $\text{pH} < 2$ , les extraits doivent au moins être dilués au 1/5<sup>ème</sup> (James *et al.*, 1995).

#### II.2.2.6. Mesure du pH et du potentiel d'oxydoréduction

Le protocole mis au point est inspiré de la norme NF ISO 10390 relative à la détermination du pH dans les sols. Il n'existe pas de norme française traitant de la mesure de l'Eh dans les sols. Les mesures sont réalisées sur les échantillons conservés au réfrigérateur. Du sol est mis en suspension avec de l'eau distillée selon un rapport 1/5 (v/v). Les suspensions sont fermées hermétiquement et agitées en va-et-vient pendant 3 heures. La mesure du pH et de l'Eh est effectuée avec un appareil portable muni d'une électrode de verre combinée et d'une électrode normale à hydrogène. L'ensemble de cette analyse est réalisé en sac à gants sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ) pour éviter toute dissolution d'oxygène atmosphérique dans les suspensions de sol. Un blanc est réalisé afin de vérifier qu'aucune modification de pH ou d'Eh de l'eau distillée n'a lieu au cours de l'analyse.

### **II.2.3. Etude de fractions granulométriques de sols**

#### II.2.3.1. Objectifs

Cinq échantillons ont été choisis pour l'étude granulométrique. Trois sont fortement pollués en chrome (WA-3, WA-25 et WA-27) et deux non pollués (WA-23 et WA-28). L'échantillon WA-3 est un remblai pris à 1,15 m dans la fosse A. Les échantillons WA-25 et WA-27 sont tous deux issus de la zone de battement de nappe respectivement dans les forages C et E. L'échantillon WA-23 non pollué en chrome est situé dans le même profil de sol que l'échantillon pollué WA-3 (voir annexe A, forage A). Il en est de même pour les échantillons WA-28 et WA-27 (forage E).

Le fractionnement granulométrique des échantillons de sol est réalisé afin (1) de caractériser les phases minéralogiques présentes dans les différentes fractions granulométriques des échantillons de sol, (2) de connaître la répartition du chrome dans les différentes fractions et enfin (3) de mettre en évidence d'éventuelles associations entre le fer, le chrome et les phases minéralogiques.

#### II.2.3.2. Protocole de fractionnement

Les échantillons sont séparés en 6 fractions granulométriques avec les coupures suivantes :  $> 1 \text{ mm}$ ,  $1\text{mm}-500 \mu\text{m}$ ,  $500 \mu\text{m}-50 \mu\text{m}$ ,  $50 \mu\text{m}-20 \mu\text{m}$ ,  $20 \mu\text{m}-2\mu\text{m}$  et  $< 2 \mu\text{m}$ . La méthode utilisée pour le fractionnement jusqu'à  $50 \mu\text{m}$  correspond à un protocole par voie humide

établi au BRGM. Les 3 fractions les plus fines sont obtenues grâce à une méthode de sédimentation dans l'eau mise au point par le Centre de Pédologie Biologique, Université Henri Poincaré, Nancy I.

#### II.2.3.2.1. Fractionnement jusqu'à 50 $\mu\text{m}$

Dans une première étape les échantillons sont tamisés à 50  $\mu\text{m}$  sous eau. Les particules < 50  $\mu\text{m}$  traversent le tamis et sont récupérées avec l'eau dans un bêcher de 15 litres. 7 à 10 litres d'eau sont nécessaires pour traiter 200 à 300 g d'échantillon frais. Ensuite, la fraction supérieure à 50  $\mu\text{m}$  est récupérée et mise à sécher dans une étuve à 40°C comme le bêcher contenant la fraction inférieure à 50  $\mu\text{m}$  afin de faire évaporer l'eau. La fraction supérieure à 50  $\mu\text{m}$  est tamisée, à sec, à 1 mm et à 500  $\mu\text{m}$  afin d'obtenir les fractions granulométriques > 1 mm, 1mm-500  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$ -50  $\mu\text{m}$ . Ces trois fractions sont pesées.

#### II.2.3.2.2. Fractionnement jusqu'à 2 $\mu\text{m}$

Lorsque la fraction < 50  $\mu\text{m}$  est sèche, elle est récupérée et séparée en trois nouvelles fractions par sédimentation.

La fraction < 50  $\mu\text{m}$  est d'abord mise en contact 16 heures, sous agitation douce et dans 200 ml d'eau déminéralisée, avec 50 ml de résines échangeuses de cations saturées en sodium ( $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{Na}^+$ , Amberlite IRN 77, Prolabo®). Ces résines ont pour effet de disperser les minéraux argileux (1) en dissociant les microagrégats formés par les complexes argilo-humiques, (2) en extrayant les composés organiques, (3) en décationisant les argiles (remplacement des cations saturants à effet flocculant sur les sites d'adsorption des argiles par les ions  $\text{Na}^+$  apportés par les résines). Les résines sont ensuite séparées de la suspension par tamisage à 200  $\mu\text{m}$  (les résines ont des diamètres > à 500  $\mu\text{m}$ ). D'une part, les résines sont régénérées avec une solution d'acide chlorhydrique à 3 M. Tous les cations retenus par les résines sont remplacés par des protons et donc libérés en solution si bien qu'un dosage de la solution de régénération permet de mettre en évidence les cations échangeables par les argiles. D'autre part, la suspension de sol est complétée à l'eau déminéralisée jusqu'à 1 litre dans une éprouvette graduée.

La méthode utilisée pour séparer les fractions 50-20  $\mu\text{m}$ , 20-2  $\mu\text{m}$  et 2-0  $\mu\text{m}$  est basée sur la sédimentation des particules selon leur densité et leur taille. Toutes les fractions sont récupérées par siphonnage. On récupère d'abord la fraction 0-2  $\mu\text{m}$ . Pour cela, la suspension de 1 litre est agitée et siphonnée après 24 heures jusqu'à 30 cm de profondeur. Ce siphonnage est répété au moins 5 fois et l'ensemble de ce qui est récupéré est centrifugé après avoir ajouté

du chlorure de strontium afin d'aider à la sédimentation des argiles lors de la centrifugation. Les culots sont séchés et constituent la fraction 0-2  $\mu\text{m}$  de l'échantillon. Ensuite, on procède à la récupération de la fraction 20-2  $\mu\text{m}$  en réalisant la même opération mais le temps de sédimentation est de 14 minutes 15 secondes (temps déterminé selon la loi de sédimentation de ces particules en fonction de leur taille et densité, à 20°C). La suspension récupérée est centrifugée, les culots sont séchés et constituent la fraction 20-2  $\mu\text{m}$ . Ce qui reste dans l'éprouvette, constituant la fraction 50-20  $\mu\text{m}$ , est récupéré et séché.

La fraction 50-20  $\mu\text{m}$  correspond aux limons grossiers (LG), celle de 20-2  $\mu\text{m}$  aux limons fins (LF) et celle < 2  $\mu\text{m}$  aux argiles (A).

Cette méthode par siphonnage permet d'isoler les différentes fractions mais n'est pas appropriée pour une quantification précise de leur abondance relative. Pour déterminer le pourcentage massique que représente chacune des fractions, la méthode à la pipette de Robinson est utilisée. Cette technique est basée sur le même principe de sédimentation des particules que la méthode précédente. La fraction < 50  $\mu\text{m}$  est mise en suspension dans un litre d'eau déminéralisée et agitée fortement. Une aliquote de 25 ml est prélevée à 10 cm (20°C) au bout de :

- ◆ 46 secondes                      prélèvement correspondant aux particules de 0 à 50  $\mu\text{m}$  :

$$\text{LG} + \text{LF} + \text{A} = \text{pesée 1}$$

- ◆ 4 minutes 45 secondes      prélèvement correspondant aux particules de 0 à 20  $\mu\text{m}$  :

$$\text{LF} + \text{A} = \text{pesée 2}$$

- ◆ 8 heures                              prélèvement correspondant aux particules de 0 à 2  $\mu\text{m}$  :

$$\text{A} = \text{pesée 3}$$

Chaque aliquote est récupérée dans un cristalliseur et séchée à l'étuve puis pesée. A partir de ces pesées les pourcentages en argiles, limons fins et limons grossiers sont calculés par rapport à l'échantillon de sol.

### II.2.3.3. Analyse du fer et du chrome dans les fractions granulométriques

Toutes les fractions granulométriques subissent une digestion acide et un dosage par ICP-AES du  $\text{Fe}_{\text{tot}}$  et du  $\text{Cr}_{\text{tot}}$  (même protocole que pour les sols, II.2.2.4.). La prise d'essai est dans ce cas de 0,25 g (au lieu de 1 g pour les sols non fractionnés) et les volumes de réactifs ajoutés sont divisés par quatre. Comme pour les sols, un blanc de digestion acide est réalisé et l'étalonnage est vérifié grâce à une solution commerciale de concentration connue.

#### II.2.3.4. Caractérisation des fractions granulométriques

##### II.2.3.4.1. Loupe binoculaire

Les trois fractions supérieures ( $> 1\text{mm}$ ,  $500\ \mu\text{m}-1\ \text{mm}$  et  $50\ \mu\text{m}-500\ \mu\text{m}$ ) sont observées sous loupe binoculaire afin de caractériser les minéraux qui les constituent.

##### II.2.3.4.2. Diffraction des rayons X

###### Principe

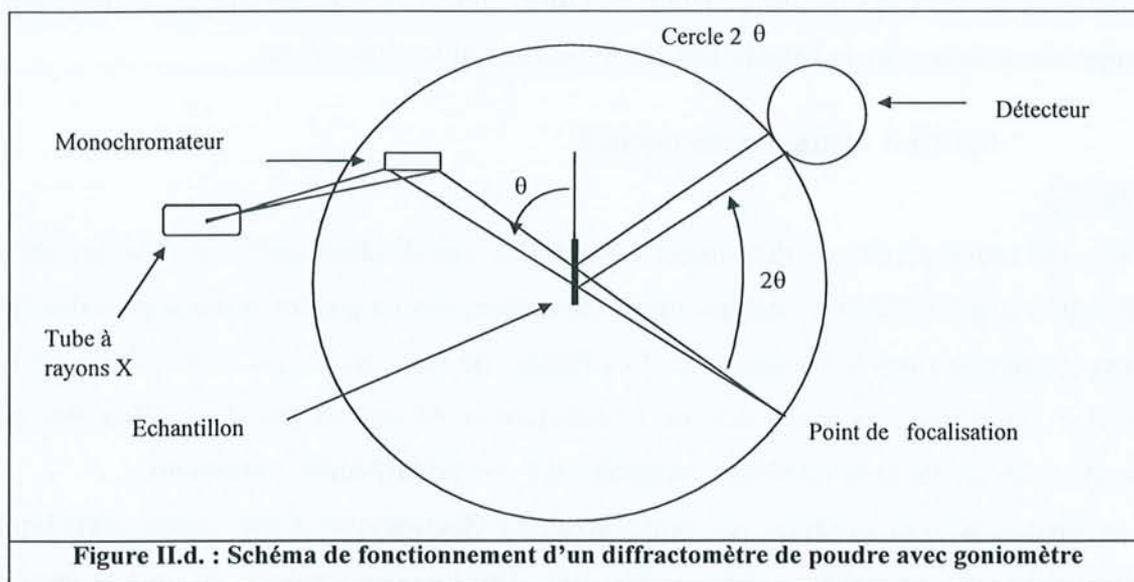
Cette technique permet de déterminer l'ordre à longue distance dans une structure de solide cristallisé grâce à l'analyse des positions atomiques, des longueurs et des angles des liaisons inter-atomiques dans le monocristal. Les limites de cette technique sont qu'elle ne fournit qu'une vue globale et moyennée de la structure et ne permet pas d'identifier des défauts localisés ou un mélange de phases minérales si l'une est largement minoritaire.

Les rayons X sont produits par bombardement électronique d'une anode métallique (en molybdène ou en cobalt dans notre cas). Un monochromateur en quartz permet de sélectionner les raies les plus intenses ( $K\alpha$ ,  $\lambda_{\text{Mo}} = 0,7107\ \text{nm}$  et  $\lambda_{\text{Co}} = 1,7928\ \text{nm}$ ).

Diverses techniques peuvent être utilisées en diffraction des rayons X selon la nature de l'échantillon. La méthode des poudres est utilisée dans le cas présent et l'échantillon est une poudre cristallisée finement broyée contenant un très grand nombre de petits cristaux orientés au hasard les uns par rapport aux autres. Lorsque le faisceau de rayons X vient frapper l'échantillon, les plans des cristallites orientés correctement vont satisfaire la loi de Bragg ( $2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$ ) et diffracter. Les faisceaux diffractés font un angle  $2\theta$  avec le faisceau incident (figure II.d.) et comme les cristallites sont orientées de façon aléatoire, les réflexions se placent sur la surface de cônes, dont le sommet commun est le centre de l'échantillon, dont les demi-angles au sommet sont égaux à l'angle de réflexion  $2\theta$ , tous les cônes ayant le même axe central : le faisceau incident (Kittel, 1983). L'échantillon est placé sur un goniomètre et tourne avec une vitesse angulaire  $\theta$ , tandis que le détecteur (compteur à scintillation), placé sur le point de focalisation, tourne autour de l'échantillon avec une vitesse  $2\theta$  et reçoit les faisceaux diffractés transmis. Un système d'acquisition informatique enregistre le diffractogramme caractéristique de l'échantillon.

Les trois fractions fines ( $50\ \mu\text{m}-20\ \mu\text{m}$ ,  $20\ \mu\text{m}-2\ \mu\text{m}$  et  $< 2\ \mu\text{m}$ ) sont analysées par diffraction des rayons X afin de connaître les phases minérales majoritairement présentes dans chacune des fractions. Afin de caractériser le type d'argiles présent dans la fraction  $< 2\ \mu\text{m}$ , un

traitement à l'éthylène-glycol et un chauffage à 550 °C sont pratiqués sur cette fraction avant son analyse par DRX (source au cobalt).



#### II.2.3.4.3. Spectrométrie Mössbauer

##### Principe

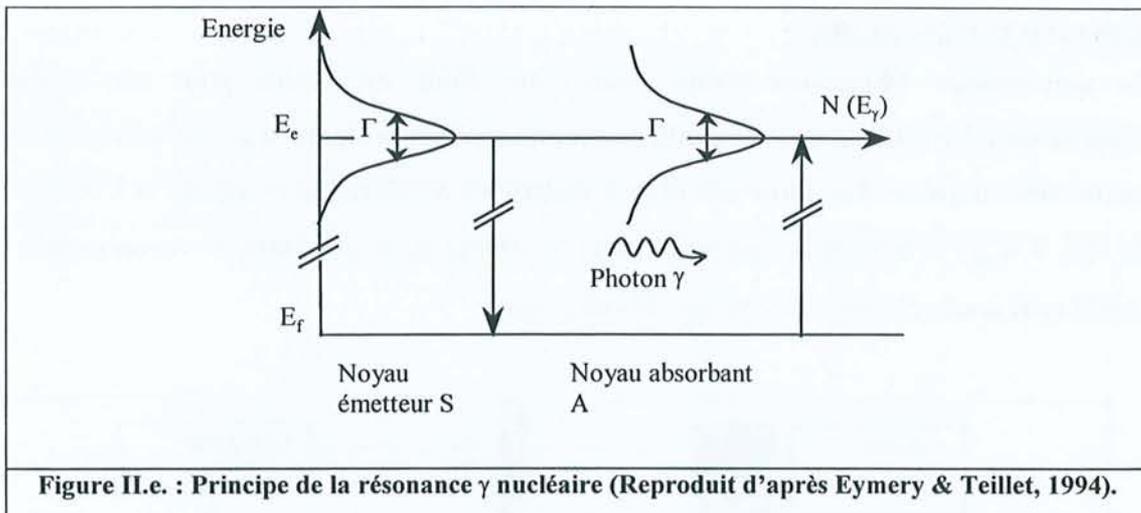
La spectrométrie Mössbauer utilise la possibilité d'observer dans les solides l'absorption résonnante de photons  $\gamma$  sans recul des noyaux. Depuis sa découverte par R. Mössbauer en 1958, cette technique a connu un développement extrêmement rapide et est aujourd'hui utilisée dans de nombreux domaines comme la physique du solide, le magnétisme, la métallurgie physique et appliquée, la minéralogie... (Eymery & Teillet, 1994). Nous ne traiterons ici que de la spectrométrie Mössbauer appliquée à l'étude des atomes de fer. Cette technique permet de fournir des renseignements sur l'état de valence des atomes de fer, les liaisons qu'ils forment avec leurs voisins et leur position dans le réseau cristallin.

Le phénomène de résonance gamma nucléaire se produit quand un photon  $\gamma$ , émis par un noyau émetteur S (de la source) lors de sa transition d'un état excité d'énergie  $E_e$  vers un état fondamental d'énergie  $E_f$ , est absorbé par un noyau absorbeur A (de l'échantillon) qui passe alors dans un état excité d'énergie  $E_e$ . La distribution des énergies des photons émis et absorbés  $N(E_\gamma)$  est une lorentzienne de largeur énergétique  $\Gamma$  (figure II.e.) :

$$N(E_\gamma) = \frac{1}{4} \left[ \frac{\Gamma^2}{(E_\gamma - E_0)^2 + \Gamma^2/4} \right]$$

Avec  $E_0 = E_e - E_f$

$E_e$  : énergie de l'état excité,  $E_f$  : énergie de l'état fondamental

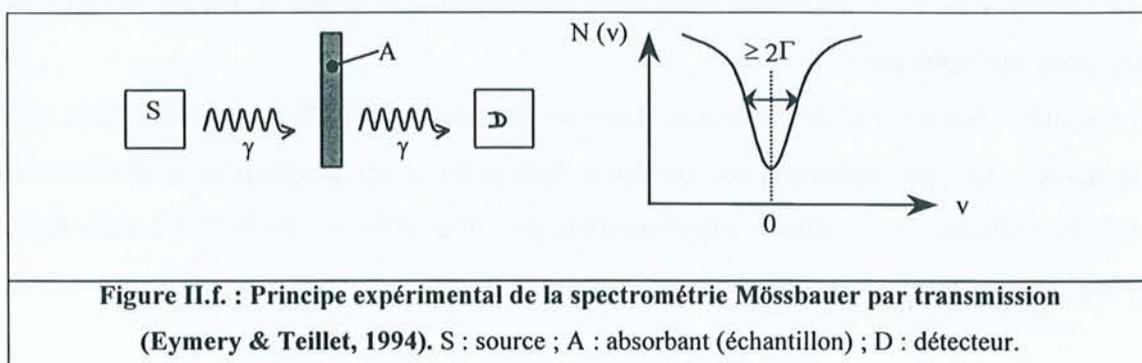


Pour des atomes libres ou faiblement liés, l'effet de recul du noyau lors de l'émission ou de l'absorption d'un photon  $\gamma$  est très importante et perturbe énormément la résonance au sein du solide. Cependant, il existe dans un solide une fraction  $f$  de noyaux pour lesquels cette perturbation est négligeable. C'est cette fraction  $f$  de noyaux résonnants (noyaux Mössbauer) qui est utilisée dans l'analyse Mössbauer.

Afin d'investiger toute la distribution  $N(E_\gamma)$  des niveaux d'énergie des noyaux Mössbauer de l'absorbant (échantillon), l'énergie  $E_\gamma$  des photons émis par l'émetteur (source) doit varier. Cette variation d'énergie est obtenue en déplaçant la source à une vitesse relative  $v$  par rapport à l'échantillon fixe (Eymery & Teillet, 1994). Par effet Doppler, le changement d'énergie du photon émis est :

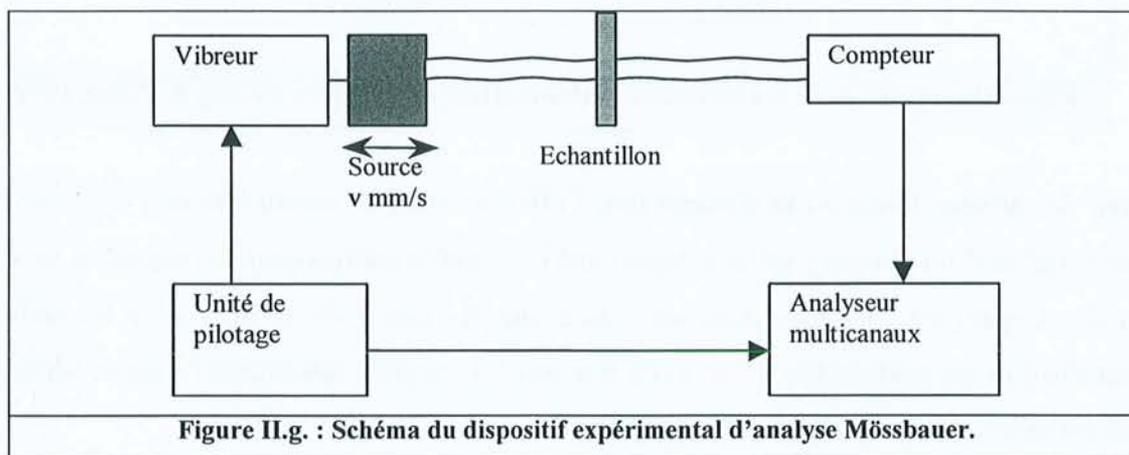
$$\Delta E = (v/c) E_\gamma \quad \text{où } c \text{ est la célérité de la lumière}$$

Le détecteur de photons enregistre la variation de transmission du flux de photons  $N(v)$  en fonction de la vitesse relative  $v$  de la source. La transmission est plus importante à la résonance ( $v = 0$  en absence d'interactions hyperfines). La distribution des photons transmis suit une fonction lorentzienne de largeur à mi-hauteur  $2\Gamma$  (figure II.f.).



Appareillage expérimental

Le spectromètre Mössbauer utilisé pour notre étude est monté pour une analyse en transmission. Le schéma de l'appareillage est présenté par la figure II.g.. La source est montée sur un vibreur animé d'un mouvement de translation à accélération constante et à vitesse allant de  $v_{\max}$  à  $-v_{\max}$ . L'échantillon est placé entre le vibreur et un détecteur de rayonnement  $\gamma$ , lui-même relié à une chaîne électronique de comptage.



L'étalonnage de l'appareil est effectué grâce à du fer  $\alpha$ .

La source est composée d'atomes radioactifs de  $^{57}\text{Co}$ , radio-isotope parent du  $^{57}\text{Fe}$ , qui par désintégration émet un photon  $\gamma$  de 14,4 keV. C'est ce rayonnement à 14,4 keV qui est utilisé en spectrométrie Mössbauer. Les noyaux de  $^{57}\text{Co}$  sont en substitution dans une matrice de rhodium de symétrie cubique permettant d'annuler tout effet quadropolaire pour la source. Le rayonnement émis est donc parfaitement monochromatique.

L'échantillon contient des noyaux de  $^{57}\text{Fe}$  (isotope représentant 2,19 % du fer naturel) dont on étudie les interactions hyperfines. Les études sont menées à basses températures et l'échantillon est donc placé dans un cryostat pouvant descendre jusqu'à 14 K.

Le détecteur est un scintillateur constitué d'un monocristal de NaI activé au Thalium accolé à un photomultiplicateur.

La chaîne électronique de comptage classe les photons  $\gamma$  détectés en fonction de la vitesse de la source. Le dépouillement du spectre a lieu grâce à un programme d'ajustement d'une courbe calculée à la courbe expérimentale, par une méthode linéaire de moindres carrés couplée à une procédure itérative.

### Interactions hyperfines

Des perturbations de l'environnement électronique du noyau Mössbauer ou la présence de champs magnétiques peuvent modifier les phénomènes de résonance gamma nucléaire expliqués ci-dessus : ce sont les interactions hyperfines.

#### **Déplacement isomérique**

Le déplacement isomérique  $\delta$  est fonction de la densité électronique au noyau de l'isotope Mössbauer de l'échantillon étudié. Ce sont les électrons s qui participent à cette densité électronique, cependant, les électrons non s tels que les électrons de valence influent indirectement sur le déplacement isomérique via leur recouvrement avec les électrons s. Cette contribution des électrons de valence à la densité d'électrons s au noyau dépend fortement de la structure électronique et donc donne des informations chimiques importantes sur l'état d'oxydation, la coordinence... des noyaux Mössbauer de l'échantillon (Eymery & Teillet, 1994). Si les environnements électroniques des noyaux de la source et des noyaux absorbeurs sont différents, la raie de transmission est décalée par rapport à celle d'émission et un déplacement de l'ensemble du spectre Mössbauer par rapport à l'origine est constaté (figure II.h.).

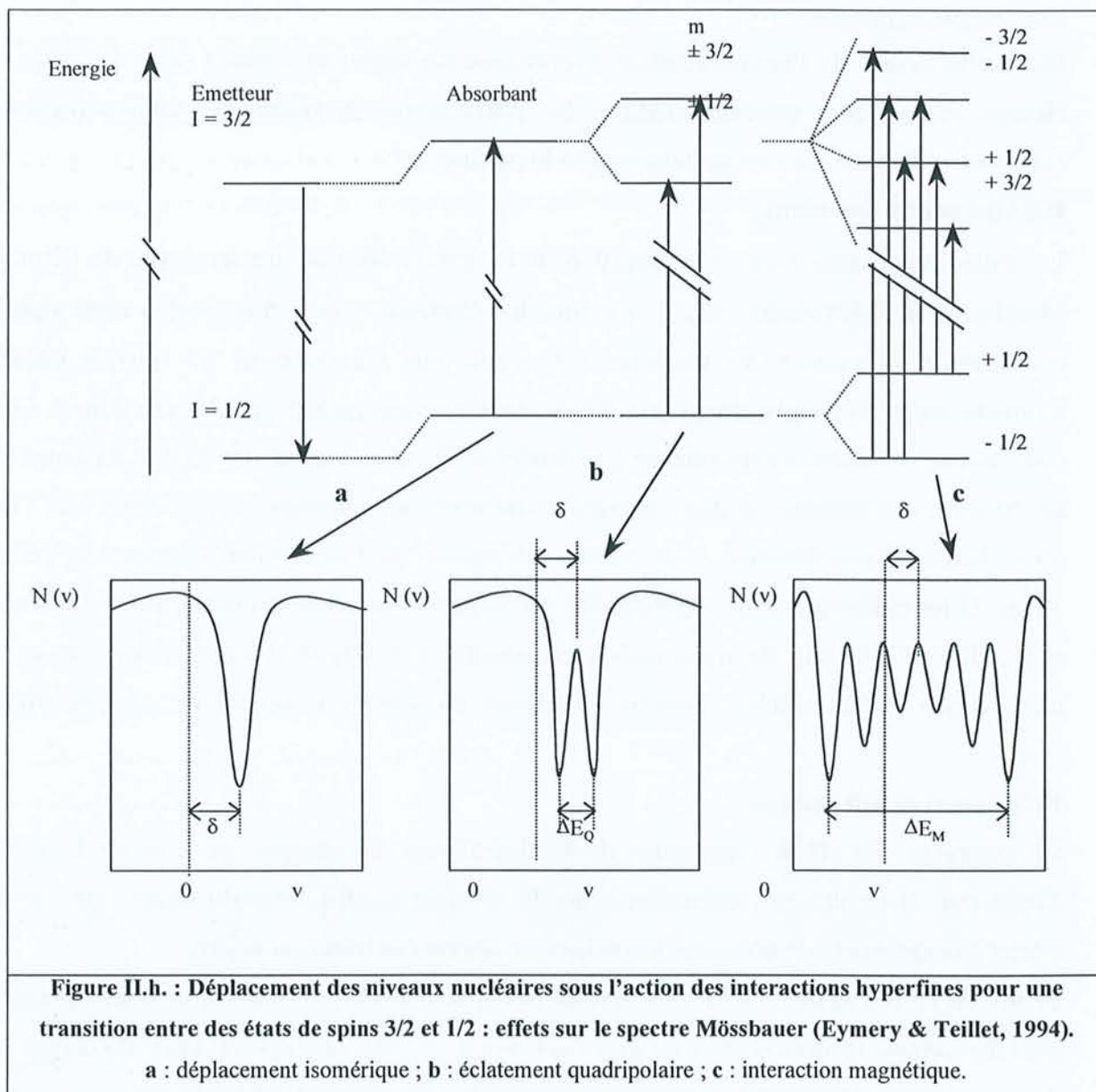
#### **Eclatement quadripolaire**

Ce paramètre est dû à l'asymétrie de la distribution de charges qui entoure le noyau Mössbauer. Il résulte de l'interaction entre le moment quadripolaire du noyau, qui mesure l'écart à la sphéricité du noyau, et le gradient de champ électrique au noyau.

Le niveau du noyau de  $^{57}\text{Fe}$  de spin  $\frac{1}{2}$  n'est pas affecté alors qu'une levée de dégénérescence partielle scinde le niveau excité (spin nucléaire  $I = 3/2$ ) en deux niveaux d'énergie qui diffèrent de  $\Delta E_Q$  (figure II.h.). C'est cette valeur de  $\Delta E_Q$  qui est étudiée afin d'en savoir plus sur la valence du fer dans l'échantillon (Eymery & Teillet, 1994).

#### **Interaction magnétique**

L'interaction entre le champ magnétique hyperfin  $H$  du noyau Mössbauer, créé par son environnement électronique, et le moment magnétique nucléaire  $\mu$  provoque une levée totale de dégénérescence ( $I = 1/2$  et  $3/2$ ) ce qui donne lieu à l'apparition de six raies d'absorption (un sextuplet). Les deux raies les plus éloignées diffèrent d'un niveau d'énergie de  $\Delta E_M$  (égal à  $-\mu.H$ ). Dans le cas d'un échantillon polycristallin où les cristaux seraient orientés de façon aléatoire, les intensités des raies se trouvent dans le rapport 3-2-1-1-2-3 (figure II.h.).



#### II.2.3.4.4. Microscopie électronique à balayage (M.E.B.)

La microscopie électronique à balayage (en réflexion) est utilisée sur certains grains grossiers afin d'en étudier la surface.

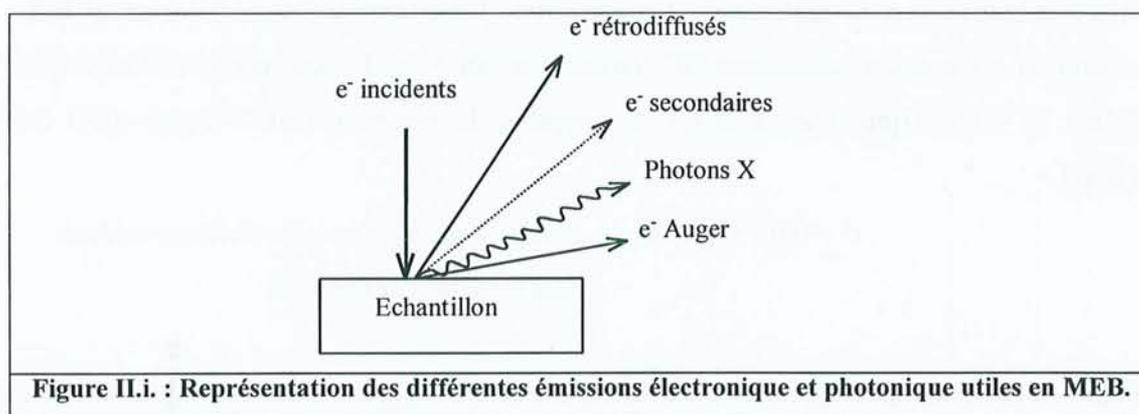
##### Principe

Le principe est basé sur les interactions entre les atomes constituant la surface de l'objet à analyser et les électrons qui sont envoyés sous forme d'un faisceau incident bombardant cet objet.

Quand l'électron pénètre la matière de l'échantillon, il interagit avec le noyau et le cortège électronique des atomes. Ces interactions avec la matrice sont de deux types (Le Gressus, 1995) :

- ◆ les chocs élastiques qui modifient la trajectoire des électrons incidents, mais pas leur énergie. Les électrons sont appelés rétrodiffusés.
- ◆ les chocs inélastiques durant lesquels les électrons incidents donnent de l'énergie à l'échantillon. Les électrons réfléchis par l'objet ont alors une énergie plus faible que les électrons incidents et sont appelés électrons secondaires et électrons Auger. Le retour à l'état fondamental des atomes excités provoque la libération de photons X.

L'ensemble de ces signaux constitue l'information utile en MEB pour la caractérisation de l'échantillon analysé (figure II.i.).



Les images obtenues grâce aux électrons secondaires donnent des informations sur la topographie des échantillons étudiés. Ces images renseignent sur la rugosité de la surface, la présence de dépôts ou d'inclusions, etc...

Les images obtenues grâce aux électrons rétrodiffusés donnent une information qualitative sur la nature chimique des éléments présents à la surface de l'échantillon puisque le taux de production d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes rencontrés (plus le numéro atomique est grand et plus la surface apparaît claire et brillante).

Enfin, le rendement de fluorescence X augmente avec le numéro atomique de l'élément rencontré. Cette caractéristique permet de déterminer quantitativement la composition chimique d'un échantillon en comparant ses émissions X caractéristiques à celles d'échantillons de référence (Le Gressus, 1995).

### Appareillage

Le M.E.B. comprend une enceinte à vide (la pression dans la chambre d'analyse est de l'ordre de  $10^{-7}$  Pa), un canon à électrons qui permet l'obtention d'un faisceau incident d'électrons accélérés, un ensemble de détecteurs. La détection des électrons secondaires et rétrodiffusés est assurée par un photomultiplicateur, celle des photons X est rendue possible grâce à un

détecteur dispersif en énergie (E.D.S.). Les analyses ont été réalisées au service de microscopie de l'Ecole des Mines de Douai et au service commun de l'Université Henri Poincaré, Nancy I.

#### II.2.3.4.5. Microscopie électronique en transmission (M.E.T.)

La microscopie électronique en transmission est utilisée sur les grains fins et minces afin de visualiser la matière dans son volume.

##### Principe

Le principe est basé en M.E.T., comme en M.E.B., sur les interactions entre les électrons du faisceau incident et la matière de l'échantillon. Le paramètre important en M.E.T. est la résolution ou pouvoir séparateur "d", correspondant à est la plus petite distance entre deux points de l'objet que le microscope est capable de résoudre dans l'image qu'il donne de l'objet :

$$d = 0,61 \lambda / \alpha$$

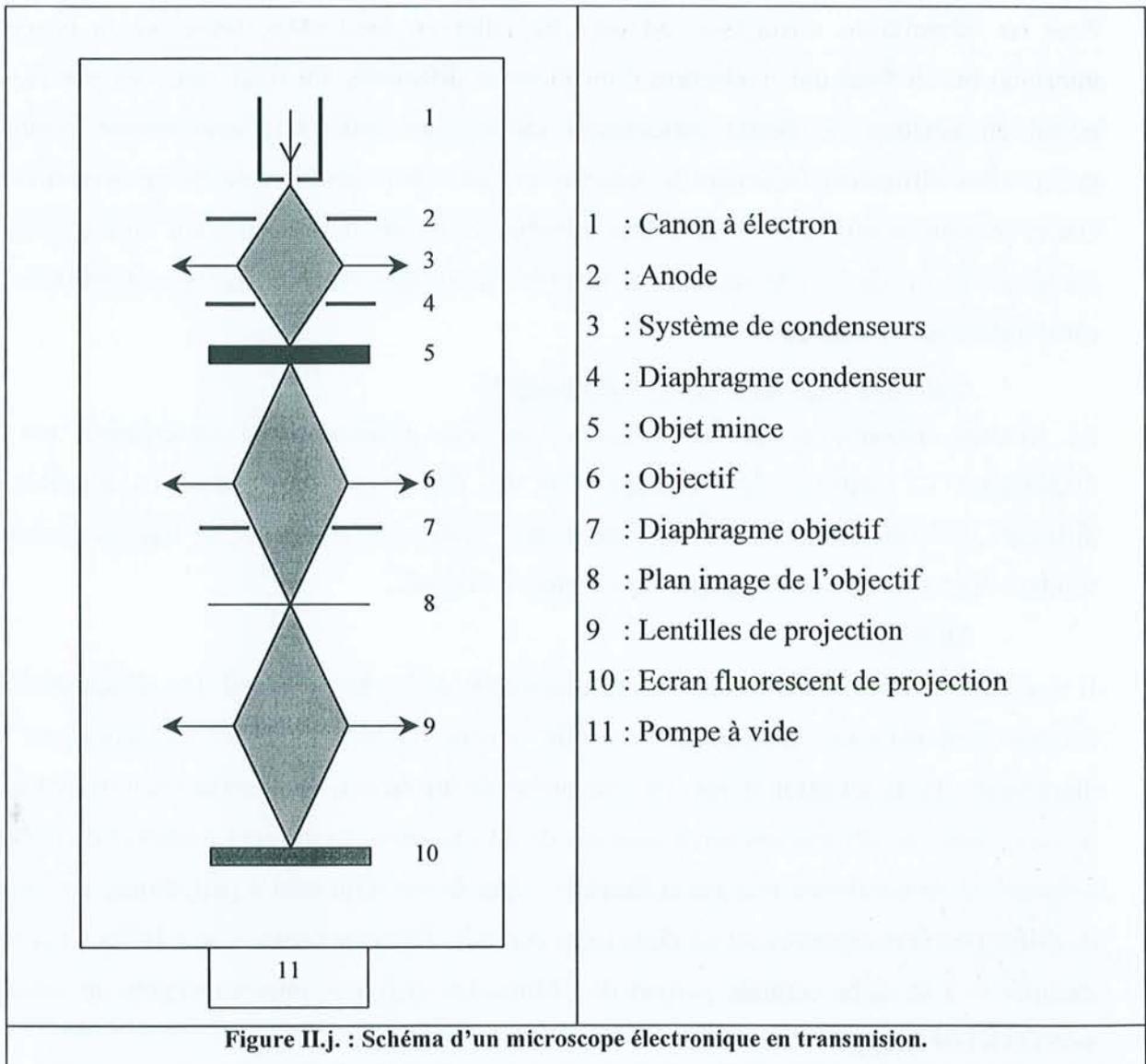
avec  $\lambda$  : longueur d'onde des électrons incidents  
et  $\alpha$  : ouverture de l'objectif

Pour diminuer la valeur de résolution "d", c'est-à-dire augmenter la résolution du microscope, on peut jouer :

- (1) sur la longueur d'onde en la diminuant au maximum (cela implique d'avoir une tension au microscope la plus grande possible  $E(\text{eV}) = hc / \lambda$ )
- (2) sur l'ouverture de l'objectif, ce qui est difficile car il n'est pas possible d'avoir des objectifs à grande ouverture en microscopie électronique.

Les résolutions atteintes en M.E.T. sont de 0,1 à 0,4 nm selon l'appareil ce qui est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques dans la matière. Cela permet de visualiser la structure des matériaux cristallins à l'échelle atomique. Néanmoins, cette très bonne résolution présente des inconvénients : elle nécessite un vide poussé à l'intérieur du microscope et engendre une faible pénétrabilité des électrons dans la matière (interactions électrons-matière très fortes) ce qui implique que les échantillons soient très minces (maximum 200  $\mu\text{m}$ ) (Louchet *et al.*, 1988).

Le schéma d'un microscope électronique en transmission est présenté à la figure II.j. :



Les images sont formées en sélectionnant, grâce aux diaphragmes, une partie des électrons.

Si le diaphragme utilisé est suffisamment petit pour ne laisser passer qu'un faisceau (transmis ou diffracté), le contraste est dit "de diffraction" pour les objets cristallisés et de diffusion pour les matériaux amorphes.

Dans le cas où le diaphragme est suffisamment ouvert pour sélectionner à la fois le faisceau transmis et un faisceau diffracté ou diffusé, le contraste est dit "de phase" car lié aux interférences entre des faisceaux présentant un déphasage. Ce type de contraste est utilisé pour former les images haute résolution.

- Contraste de diffraction : image à un faisceau

Pour les matériaux amorphes, un contraste de diffusion est obtenu ; plus la diffusion des électrons incidents est importante et plus l'image est sombre.

Pour les échantillons cristallisés, on peut travailler en fond clair (sélection du faisceau transmis) ou en fond noir (sélection d'un faisceau diffracté). En fond clair, les parties du cristal en position de Bragg (orientation idéale pour diffracter) apparaissent sombres puisqu'elles diffractent fortement le faisceau et celles hors position de Bragg apparaissent claires puisque la proportion d'électrons transmis au travers de l'échantillon est importante. En fond noir, on observe le phénomène inverse. Les images réalisées sur les échantillons de cette étude sont en fond clair.

- Contraste de phase : image à N faisceaux

Le faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés sont sélectionnés par le diaphragme. Le contraste dans l'image vient des déphasages entre faisceaux transmis et diffractés. Si le matériau observé est périodique, l'image sera constituée de franges claires et sombres dont l'espacement reproduit la structure du cristal.

- Diffraction

Il s'agit d'obtenir des coupes de l'espace réciproque défini par le cristal. On sélectionne sur l'image fond clair une région dont on veut obtenir le diagramme de diffraction par un diaphragme dit de sélection d'aire. Le diagramme de diffraction est constitué soit de taches si un seul cristal est sélectionné, soit d'anneaux de diffraction concentriques (anneaux de Debye-Scherrer) si de nombreux cristaux diffractent. Dans le cas d'un cristal périodique, les taches de diffraction sont réparties autour de la tache centrale (faisceau transmis non diffracté) et leur distance  $R$  à la tache centrale permet de déduire les distances interréticulaires du minéral selon la loi de Bragg :

$$d = \lambda L / R \quad \text{avec : } L = \text{longueur de la chambre, } \lambda = \text{longueur d'onde des électrons incidents}$$

Des analyses élémentaires sont également possibles en M.E.T.. En effet, comme cela a déjà été expliqué dans le paragraphe sur le principe du M.E.B., lors du bombardement par le faisceau incident d'électrons les atomes de l'échantillon vont être excités et retrouver leur état fondamental en émettant des photons X. La détection ces photons X permet de déterminer pour chaque élément présent dans la zone irradiée, les intensités des raies caractéristiques. En M.E.T. la détection est réalisée par un spectromètre à dispersion d'énergie (E.D.S.) qui a l'avantage d'effectuer une analyse en simultanée de toutes les raies du spectre.

Appareillage

Les études en M.E.T. sont effectuées au service commun de l'Université Henri Poincaré, Nancy I. L'appareil utilisé est un microscope CM 20 Philips® opérant à 200 kV et équipé d'un système de dispersion d'énergie des photons X (EDAX®) muni d'une fenêtre super

ultra-mince. Les analyses sont réalisées en mode nanoprobe (diamètre de la sonde électronique voisin de 10 nm).

## **CHAPITRE III**

# **DIAGNOSTIC DE LA POLLUTION SUR LE SITE D'ETUDE**

### III. DIAGNOSTIC DE LA POLLUTION

#### SUR LE SITE D'ETUDE

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors des investigations sur le site d'étude, principalement les conditions physico-chimiques de la nappe et des sols, l'étude des variations temporelles de l'état de pollution de la nappe et des informations sur les mécanismes d'immobilisation du chrome dans les sols.

#### III.1. Etude des eaux de la nappe

Lors de la campagne d'échantillonnage de janvier 1997 le piézomètre R7, au pied du terril, n'a pas pu être échantillonné. D'autre part, le piézomètre R11 ayant été endommagé lors de travaux sur le site, n'a pas pu être échantillonné durant trois campagnes (juin 1997, septembre 1997 et février 1998).

##### III.1.1. Les paramètres physico-chimiques

Les résultats des mesures sur site des paramètres physico-chimiques sur les échantillons bruts (non filtrés, non acidifiés) sont présentés dans le tableau III.a.

Tableau III.a. : Paramètres physico-chimiques des eaux de la nappe  
(/ : pas de mesures)

Piézo	PH						Eh (mV/ENH)						
	01/97	06/97	09/97	02/98	09/98	02/99	01/97	06/97	09/97	02/98	09/98	02/99	
R5	7,4	7,5	7,1	7,8	6,9	7,1	/	273	250	228	156	125	
R7	/	7,1	6,8	7,3	6,9	7,3	/	281	293	203	166	245	
R9	6,6	6,6	6,5	6,3	6,5	6,5	/	303	327	303	340	389	
R11	5,7	/	/	/	4,1	4,5	/	/	/	/	186	196	
	01/97	06/97	09/97	02/98	09/98	02/99	01/97	06/97	09/97	02/98	09/98	02/99	
			Piézo	Conductivité (mS/cm)									
			R5	0,8	1,0	1,5	0,6	1,1	0,5				
			R7	/	3,8	5,1	11,3	1,4	2,1				
			R9	2,4	2,7	2,6	2,2	2,5	1,8				
			R11	3,2	/	/	/	24,3	17,6				
				01/97	06/97	09/97	02/98	09/98	02/99				

Les résultats montrent que le pH reste constant dans les piézomètres R5, R7 et R9 au cours des deux années d'étude et qu'il est sensiblement proche de la neutralité. Cependant en aval (piézomètre R11), le pH (5,7 à 4,1) est plus acide que sur le reste du site.

Le potentiel d'oxydoréduction est élevé pour une eau souterraine et caractéristique d'une nappe de surface de faible profondeur (niveau piézométrique entre 1 et 2 mètres). Les valeurs sont comprises globalement sur l'ensemble des piézomètres entre 125 et 300 mV/ENH sauf pour le piézomètre R9 où elles sont plus élevées (300 à 390 mV/ENH).

Les valeurs de conductivité sont faibles et constantes dans le temps au niveau du piézomètre amont R5. Pour ce qui est du piézomètre R7, les valeurs subissent des variations et sont, en février 1998, deux à huit fois supérieures à celles enregistrées lors des autres campagnes. Tandis que la conductivité est relativement constante au niveau du piézomètre R9, elle présente une grande variabilité en aval (piézomètre R11) avec des valeurs élevées lors des deux dernières campagnes. De façon générale, les valeurs de conductivité augmentent de façon très nette de l'amont vers l'aval.

### III.1.2. Les anions et cations

Le tableau III.b. présente les concentrations en cations et anions mesurées dans la nappe lors des différentes campagnes d'échantillonnage.

Tableau III.b. : Concentrations en cations et anions dans les eaux de la nappe

(/ : pas de mesures)

Piézo	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> en µmol/l						SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> en mmol/l					
	01/97	06/97	09/97	02/98	09/98	02/99	01/97	06/97	09/97	02/98	09/98	02/99
R5	4,6	2,0	3,2	4,2	4,2	3,1	3,5	2,9	5,7	1,5	2,4	0,8
R7	/	< 1,0	4,2	31	< 1,0	4,2	/	20,0	27,1	43,9	6,6	8,5
R9	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	11,9	16,1	16,1	14,8	16,6	10,8
R11	< 1,0	< 1,0	/	/	2000	230	25,0	21,3	/	/	321,8	177,1
Piézo	K <sup>+</sup> en mmol/l						Na <sup>+</sup> en mmol/l					
R5	0,2	0,2	0,2	/	0,2	/	2,2	1,8	4,7	/	1,6	/
R7	/	0,4	0,6	/	0,3	/	/	2,7	44,8	/	5,0	/
R9	0,4	0,7	0,5	/	0,5	/	2,0	2,4	3,1	/	2,4	/
R11	1,0	1,0	/	/	3,3	/	5,1	3,7	/	/	83,9	/
	01/97	06/97	09/97	02/98	09/98	02/99	01/97	06/97	09/97	02/98	09/98	02/99

Les concentrations en phosphates sont très faibles (quasiment égales à la limite de détection) sur l'ensemble du site à l'exception de celles trouvées dans le piézomètre aval R11 lors des

deux dernières campagnes (2 mM en septembre 1998). Par contre, les concentrations en sulfates sont importantes et augmentent vers l'aval. Comme pour les phosphates, les concentrations en aval en septembre 1998 et février 1999 sont bien plus grandes que celles trouvées en 1997. Les concentrations en sodium sont plus élevées que celles en potassium avec, dans les deux cas, une augmentation de l'amont vers l'aval. Là encore, la concentration dans le piézomètre R11 en septembre 1998 est plus importante que celles obtenues lors des autres campagnes.

### **III.1.3. Le carbone organique dissous (COD)**

Tableau III.c. : Concentrations en Carbone Organique Dissous dans les eaux de la nappe  
(/ : pas de mesures)

Piézo	COD en mgC/l				
	01/97	06/97	09/97	02/98	09/98
R5	3,0	3,8	/	2,2	/
R7	/	8,2	/	2,5	/
R9	1,7	2,8	/	1,9	/
R11	2,2	3,2	/	/	/
	01/97	06/97	09/97	02/98	09/98

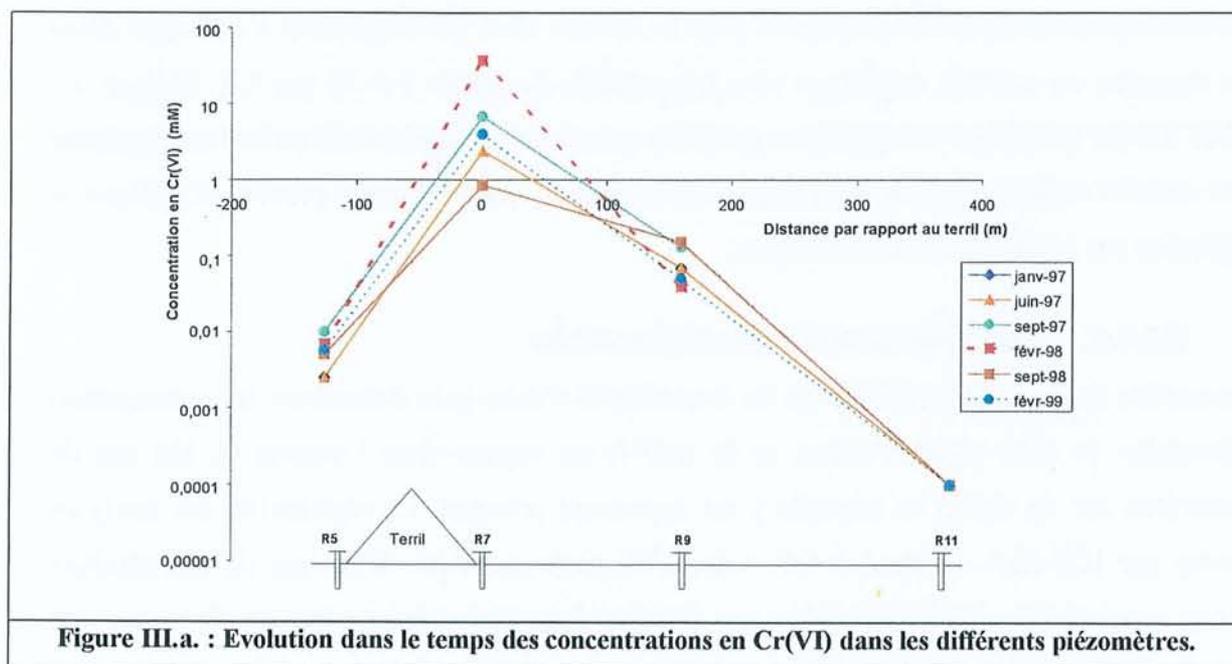
Les concentrations en COD présentées dans le tableau III.c. correspondent à des eaux assez peu chargées en carbone organique (eau interstitielle de sol de 2 à 50 mg C/l, Sigg *et al.*, 1994). Le site subit donc une pollution minérale sans accompagnement de pollution organique et la matière organique naturelle y est peu présente, ce qui était assez prévisible puisque la végétation sur le site est quasi inexistante.

### **III.1.4. L'analyse quantitative élémentaire**

L'ensemble des mesures réalisées sur les échantillons d'eaux pour déterminer la concentration élémentaire de onze métaux totaux et du Cr(VI) est exposé dans l'annexe C. Un test de répétabilité sur un étalon de contrôle y est également présenté. La répétabilité des analyses menées par ICP-SEA est de 1 à 6 % selon l'élément considéré. L'analyse de ces résultats montre que le comportement des éléments présents dans la nappe peut être décrit selon deux schémas différents : le premier étant spécifique au chrome (Cr<sub>tot</sub> et Cr(VI)) et le second regroupant les autres éléments étudiés. Les concentrations en cadmium, nickel et plomb sont de manière générale très basses.

### Comportement du chrome dans la nappe

Il est important de noter tout d'abord que les concentrations mesurées en  $Cr_{tot}$  et  $Cr(VI)$  sont peu différentes pour l'ensemble des échantillons de nappe analysés (voir annexe C) bien que les techniques de dosage soient différentes ( $Cr_{tot}$  par ICP-SEA et  $Cr(VI)$  par complexation et colorimétrie). Ainsi, le chrome présent dans la nappe est essentiellement sous forme de chrome hexavalent. La figure III.a. montre que le  $Cr(VI)$  dans la nappe du site a un comportement constant dans le temps. Celui-ci se caractérise par des concentrations très basses (2,5 à 10  $\mu M$ ) en amont du terril (piézomètre R5), une augmentation de concentration très rapide (2 à 37 mM) au pied du terril (piézomètre R7), puis une diminution brutale vers l'aval (piézomètre R11) avec des concentrations correspondant à la limite de détection (0,1  $\mu m$ ). Néanmoins, bien que le comportement général soit semblable lors des différentes campagnes d'analyse, des différences importantes de concentrations sont notables au niveau du piézomètre de pied de terril (R7) : les concentrations fluctuent de 2 à 37 mM durant les deux années d'étude avec un maximum en février 1998. De plus, ces variations de concentrations en  $Cr(VI)$  au niveau du piézomètre R7 ne sont pas accompagnées de fluctuations sur les autres piézomètres.



### Comportement des autres éléments dans la nappe

D'une façon générale, les teneurs des autres éléments augmentent de l'amont du terril vers l'aval. La figure III.b. présente l'évolution des concentrations en  $Zntot$  au cours du temps.

Pour chacun des piézomètres, les teneurs en Zn dans la nappe sont très constantes d'une campagne à l'autre. Calcium, cuivre et nickel suivent le même comportement que le zinc. De même, l'aluminium, le manganèse, le magnésium, le fer, le plomb et le cadmium, montrent des évolutions de concentrations similaires à celle du zinc de l'amont du terril vers l'aval (voir les concentrations en annexe C). Néanmoins, pour ces éléments les concentrations élevées rencontrées dans le piézomètre R11, subissent de grandes variations au cours du temps. D'ailleurs, les concentrations les plus élevées pour chacun des éléments sont enregistrées en septembre 1998. Même le plomb qui n'est d'habitude pas détecté dans les eaux de la nappe, est présent au point aval (R11) avec une teneur 200 fois supérieure à la limite de détection ( $0,05 \mu\text{m}$ ).

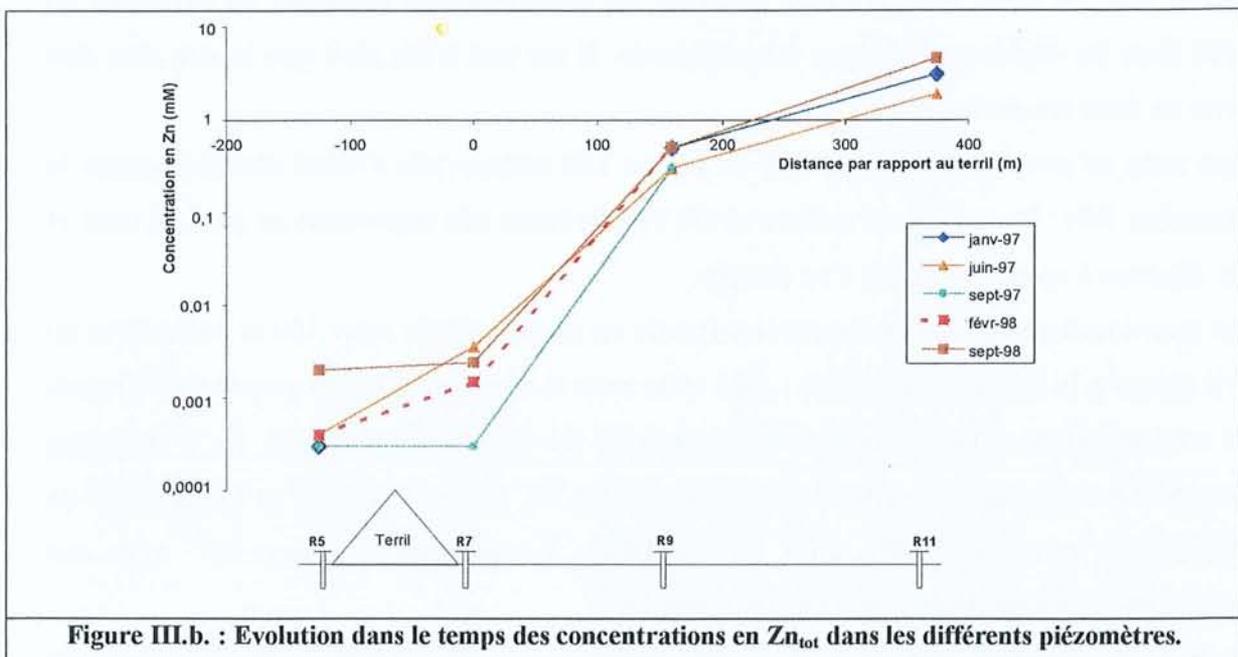


Figure III.b. : Evolution dans le temps des concentrations en  $Zn_{tot}$  dans les différents piézomètres.

L'augmentation des teneurs en Zn, Cu, Al, Ca... dans la nappe durant sa traversée du site laisse penser qu'elle se charge peu à peu en éléments dissous au cours de son écoulement amont-aval. Le transfert de ces éléments à partir des résidus des activités industrielles enfouis dans le sol du site peut expliquer ces concentrations élevées. Les plus fortes teneurs observées en septembre 1998 par rapport aux autres campagnes pourraient dépendre du niveau particulièrement bas de la nappe à ce moment. On peut imaginer que si l'épaisseur de l'aquifère est plus faible, les éléments dissous présents seront en concentrations plus élevées. Les mesures montrent que l'alimentation de la nappe en Cr(VI) provient du terril et qu'il constitue ainsi la source majeure de pollution en Cr(VI). D'ailleurs, les concentrations dans la nappe (piézomètre R7) sont d'autant plus importantes que l'on se trouve en période de hautes

eaux (février 1998, nappe à 90 cm du sol) c'est-à-dire lorsque le toit de la nappe vient baigner le dessous du terril de chrome. L'augmentation des concentrations en Cr(VI) dans la nappe au pied du terril, suivi d'une diminution très brutale des teneurs correspond à une immobilisation à courte distance du chrome dans le sol. Il y a transfert du chrome depuis la phase liquide de l'aquifère vers la matrice solide du sol par un rapide piégeage.

### **III.1.5. Le front d'oxydoréduction sur le site**

La campagne d'échantillonnage de février 1999, réalisée sur un plus grand nombre de piézomètres et sur 4 dispositifs de prélèvement en anoxie (DP2, DP3, DP7 et DP8), a permis de réaliser une cartographie du front de migration du Cr(VI) dans la nappe du site et de mettre en évidence que des concentrations importantes en ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  sont présentes sur la zone aval du site. En effet, la figure III.c. présente les concentrations mesurées en Cr(VI) et en Fe(II) dans les différents ouvrages échantillonnés. Il est tout à fait clair que le site peut être divisé en deux zones distinctes :

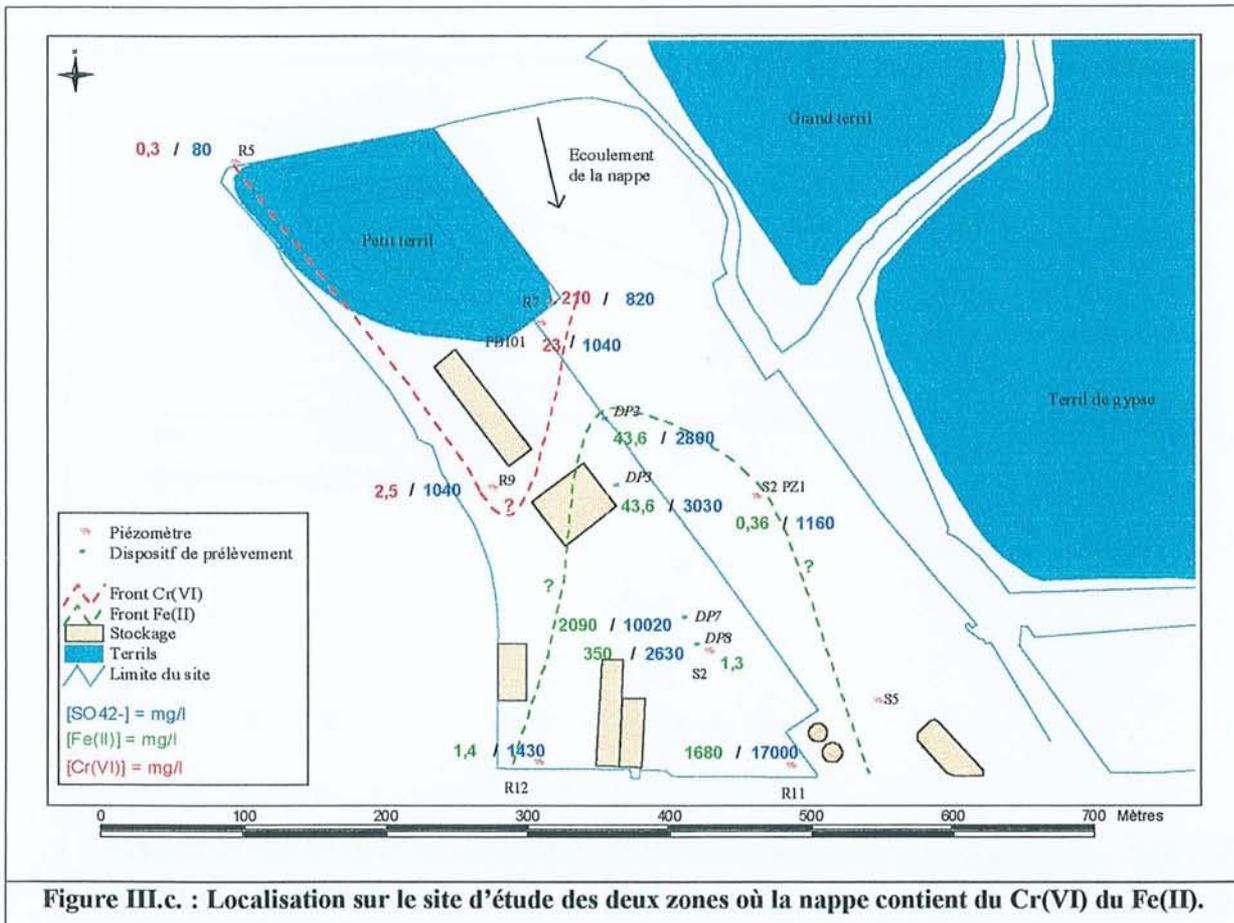
- une zone en aval du terril et jusqu'à au moins 110 mètres (elle s'étend sûrement après le piézomètre R9) : la nappe y est polluée en Cr(VI), de façon très importante au pied du terril et cela diminue à mesure que l'on s'en éloigne.

- une zone localisée en aval de la première (partie est du site) située entre 100 et 350 mètres du terril (jusqu'à la limite de propriété) ; dans cette zone la nappe ne contient pas de Cr(VI) mais des concentrations plus ou moins importantes de fer ferreux dissous. Sur les 9 ouvrages caractérisant cette partie du site, 5 piézomètres (PZ1, S5, S2, R11 et R12) et 4 dispositifs de prélèvements en anoxie (DP2, DP3, DP7 et DP8), 8 contiennent des ions  $\text{Fe}^{2+}$  avec une concentration maximale de 2 g/l (36 mM) dans DP7.

Un front d'oxydoréduction peut donc être défini sur le site d'étude puisque le chrome hexavalent, situé dans la nappe dans la zone la plus amont, migre avec l'écoulement et entre en contact avec l'espèce réductrice ( $\text{Fe}^{2+}$ ) de la partie la plus aval. A la limite des deux zones, il y a réduction du Cr(VI) par le Fe(II) : cette réaction rédox est largement décrite dans la littérature (§ I.1.3.3.2.). Il est montré que la réaction en solution est rapide et totale et que le temps de demi-réaction est typiquement, dans un aquifère suboxique, de l'ordre de quelques minutes à quelques heures selon le pH.

Afin de déterminer l'origine potentielle du fer ferreux dans les eaux de la nappe, le plan des anciens bâtiments et ateliers (figure I.f.) est comparé à la cartographie du Fe(II) présent dans la nappe (figure III.c.). Il en ressort que la zone où les concentrations en  $\text{Fe}^{2+}$  sont les plus grandes (DP7, DP8, piézomètres S2 et R11) coïncide avec les zones de stockage et de grillage

de pyrite. Les ouvrages DP2 et DP3, où les concentrations en Fe(II) dissous sont moindres, sont situés sur une zone d'anciens stockages de sulfure de carbone.



Il n'a pas été possible de mettre en évidence de corrélation entre les potentiels mesurés sur les prélèvements d'eaux et les concentrations en ions ferreux ou en sulfates (signature de l'activité des sulfures). En effet, dans les ouvrages où les concentrations sont les plus importantes (DP2, DP3, DP7 et DP8), les potentiels mesurés sont très différents avec :

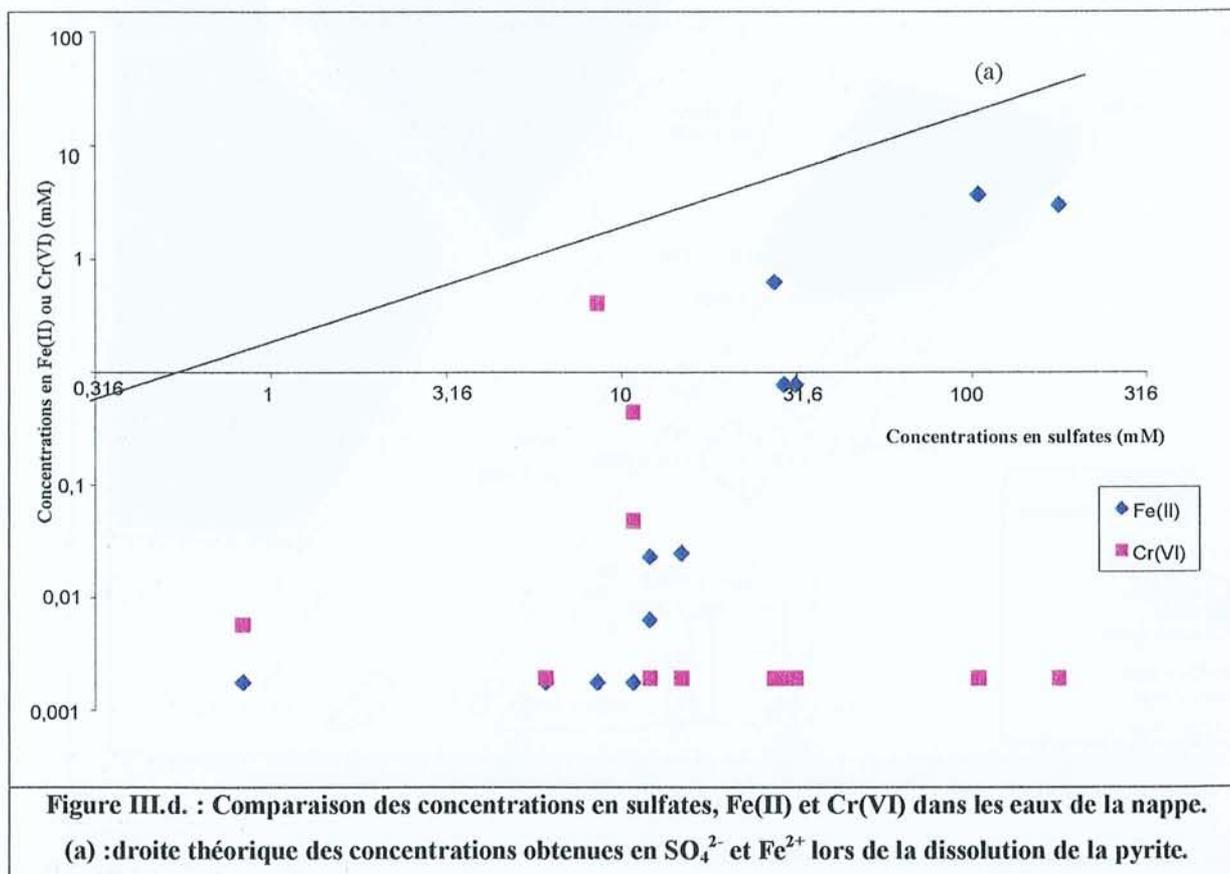
Eh en DP2 = 16 mV/ENH                      Eh en DP3 = 314 mV/ENH  
 Eh en DP7 = 226 mV/ENH                  Eh en DP8 = - 25 mV/ENH

Il est tout de même intéressant de noter que des poches très réductrices existent sur le site sans que l'on ait trouvé d'explication :

Eh en DP2 = 16 mV/ENH    Eh en DP8 = - 25 mV/ENH    Eh en S5 = - 6 mV/ENH  
 Eh en R12 = 21 mV/ENH    Eh en S2PZ1 = - 34 mV/ENH

Pour appuyer ces constatations, les concentrations en sulfates et celles en Fe<sup>2+</sup> trouvées dans la nappe pour chacun des ouvrages sont comparées (figure III.d.). En effet, si Fe<sup>2+</sup> provient de

la pyrite, des concentrations élevées en  $\text{Fe}^{2+}$  doivent être accompagnées de teneurs importantes en sulfates puisque la dissolution oxydative de la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) libère des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  ainsi que des protons.



On constate une corrélation entre les teneurs en sulfates et celles en  $\text{Fe}^{2+}$  : les points les plus concentrés en sulfates sont aussi les plus concentrés en  $\text{Fe}^{2+}$ . Par contre, il n'existe pas de corrélation entre les concentrations en Cr(VI) et celles en sulfates. Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle les ions ferreux de la nappe seraient issus de la dissolution de grains de pyrite présents dans les sols. Néanmoins, il n'existe pas de relation linéaire entre les concentrations en  $\text{Fe}^{2+}$  et celles en  $\text{SO}_4^{2-}$  et si la pyrite était la seule source de sulfates dans les eaux de la nappe, les points expérimentaux ( $[\text{Fe}^{2+}] = f([\text{SO}_4^{2-}])$ ) seraient placés le long de la droite (a) (droite théorique calculée en considérant que la pyrite libère 1 ion ferreux pour 2 ions sulfates). Puisque les points sont tous en dessous de la droite, cela tend à montrer que l'on ne se trouve pas à la stœchiométrie  $\frac{1}{2}$  mais en excès de sulfates. Les hypothèses d'explication de cette observation peuvent être (1) qu'il existe d'autres sources libérant des sulfates dans la nappe (activités industrielles avec des sulfures de carbone, du gypse...) ou (2) qu'une partie des ions ferreux libérée par la pyrite s'oxyde rapidement dans la nappe.

Contrairement à la zone aval est du site précédemment décrite, la zone aval ouest semble présenter des concentrations beaucoup moins importantes en  $\text{Fe}^{2+}$  (piézomètre R12,  $[\text{Fe}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ). Ceci peut s'expliquer une fois encore en reprenant l'historique des activités du site puisque cette zone était le lieu de la chimie des phosphates et des carbonates (manipulation de carbonates de calcium, phosphate monocalcique, polyphosphate de sodium). Ainsi, dans cette partie le front de migration de Cr(VI) semble avoir progressé plus en aval que dans la zone est, sa migration n'étant pas stoppée par un agent réducteur massivement présent.

### III.2. Etude des sols

#### III.2.1. Taux d'humidité

Les mesures de taux d'humidité des échantillons de sol permettent d'exprimer les résultats par rapport au poids frais.

Le tableau des taux d'humidité dans les échantillons de sol est en annexe D. Un test de répétabilité a été pratiqué sur 20 % des échantillons et les pourcentages de répétabilité obtenus entre 7 % et 27 % sont acceptables.

Les résultats semblent homogènes pour l'ensemble des échantillons avec des taux d'humidité de l'ordre de 20 %, à l'exception de trois échantillons (WA-6, WA-14 et WA-20) qui possèdent des taux d'humidité de l'ordre de 40 à 46 %. Il ne semble pas qu'il y ait de relation entre ces valeurs plus importantes et la constitution minéralogique des trois échantillons concernés. En effet, seul l'échantillon WA-6 fait parti d'un horizon argileux alors que WA-14 est prélevé dans le remblai et WA-20 dans un horizon sableux. N'étant pas situés dans la zone saturée du sol, ils ne sont pas *a priori* gorgés d'eau.

#### III.2.2. Perte au feu

La perte au feu correspond aux phénomènes suivants :

- la combustion de la matière organique,
- la volatilisation de certains composés (les sulfures par exemple),
- le départ de l'eau de constitution des minéraux argileux,
- la décomposition d'une partie des carbonates ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_{2(g)}$ ).

Le tableau des résultats de perte au feu est présenté en annexe D. Un test de répétabilité a été pratiqué sur 18 % des échantillons.

Comme pour le taux d'humidité, les résultats semblent homogènes pour l'ensemble des échantillons avec des pourcentages faibles de l'ordre de 2 à 8 %. Par contre, les trois

échantillons WA-6, WA-14 et WA-20 montrent des pourcentages de perte au feu nettement plus élevés de l'ordre de 20 %. Ces résultats confirment que l'ensemble des échantillons est globalement peu chargé en matière organique à l'exception les échantillons WA-6, WA-14 et WA-20, tous trois situés dans le premier mètre de sol.

### III.2.3. Anions et cations solubles

L'ensemble des résultats obtenus sur les échantillons de sol pour les anions et cations extractibles à l'eau est présenté en annexe D.

#### III.2.3.1. Alcalins et alcalino-terreux

Tableau III.d. : Concentrations (mg/kg de sol sec) minimales, maximales et moyennes trouvées pour les alcalins et alcalino-terreux des échantillons de sol.

	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
Limite de détection	< 10	< 1	< 5	< 5
Valeur max	6750	602	313	11260
Valeur min	29	5	5	13
Moyenne	1732	71	78	1342

Les concentrations trouvées (tableau III.d.) pour chaque cation sont très variables d'un échantillon à l'autre. Généralement, le calcium est en concentration importante, en accord avec une roche sous-jacente crayeuse et d'anciennes activités industrielles utilisant des carbonates de calcium et du carbonate de chaux. Les concentrations en sodium sont également importantes ce qui peut être expliqué par les anciennes activités industrielles produisant du phosphate de soude et du bichromate de soude. Cette hypothèse est confortée par le fait que les concentrations élevées en sodium (1200 à 11000 mg/kg) ne sont pas réparties de façon homogène sur le site mais localisées dans les échantillons de certains profils (Forage C, E, G et H). Enfin, les concentrations en magnésium et potassium sont faibles sur l'ensemble des échantillons. Ces résultats sont en accord avec les informations recueillies sur les eaux : les sols, lorsqu'ils sont en contact avec la nappe, relarguent surtout du calcium et du sodium.

#### III.2.3.2. Eléments azotés

Les concentrations en nitrates, nitrites et ammonium sont faibles et souvent inférieures aux limites de détection. Ceci est en accord avec le fait que le site n'a pas été le cadre d'activités industrielles utilisant des produits azotés.

### III.2.3.3. Autres anions

Les sulfates, phosphates et chlorures ont également été dosés. Les concentrations en phosphates sont faibles ou inférieures à la limite de détection (1 mg/kg) sauf pour les échantillons WA-16 (550 mg/kg) et WA-18 (481 mg/kg) de la fosse I. Les concentrations en chlorures sont faibles mais peuvent localement atteindre 500 mg/kg. Les concentrations en sulfates sont élevées dans un grand nombre d'échantillons et sont comprises entre 2300 et 25500 mg/kg avec une moyenne de 6550 mg/kg. Elles sont notamment importantes dans les échantillons situés en surface dans les remblais (WA-6, WA-10, WA-12 et WA-20). Ceci peut être expliqué par des activités industrielles principalement basées sur l'utilisation de sulfures, de sulfate de chrome et d'acide sulfurique.

En résumé, le long de la coupe de terrain étudié, les anions et cations présents dans les sols du site -sulfates, chlorures, et sodium- à des concentrations significatives sont localisés dans certains forages, témoignant de sources ponctuelles dont la présence est liée aux anciennes activités industrielles. Faisant exception, le calcium dont la présence semble être due au substrat crayeux, est réparti de façon plus homogène sur l'ensemble de la zone étudiée.

### III.2.4. Analyse élémentaire et Cr(VI)

#### III.2.4.1. Contrôle des analyses

Les taux de répétabilité, calculé à partir d'un tiers des analyses réalisées en triplet, sont variables d'un élément à l'autre dans un même échantillon et d'un échantillon à l'autre pour un même élément (annexe D). Le tableau III.e. présente un exemple.

Tableau III.e. : Exemple des variations du pourcentage de répétabilité des analyses

	% répet WA-3	% répet WA-5
Al	1,1	39,5
Cr	2,4	0,6
Pb	4,4	12,5
Cu	2,3	1,8



Afin de vérifier si la digestion acide du sol est correctement réalisée, celle-ci est pratiquée sur un sol de référence internationale (IAEA/soil-7) dont les concentrations en éléments totaux sont certifiées (annexe D). Les résultats montrent que les concentrations mesurées sont inférieures à celles données pour ce sol (par exemple 46 mg/kg au lieu de 60 mg/kg pour le

chrome, 542 mg/kg au lieu de 631 mg/kg pour le manganèse, 50 mg/kg au lieu de 60 mg/kg pour le plomb...). Enfin pour s'assurer de la fiabilité des analyses, cinq échantillons ont été analysés dans un laboratoire extérieur (BRGM analyse, Orléans) ; les résultats comparatifs sont présentés dans le tableau III.f..

**Tableau III.f. : Comparaison des résultats obtenus avec les résultats d'un laboratoire de prestation externe.** En gris résultats internes. PAF = Perte Au Feu à 450 °C.

Echantillons	Cd		Cr		Cu		Ni		Pb		Zn	
WA-3	2,9	4,0	205	253	39	45	11	20	521	624	332	342
WA-13	0,0	0,0	62	85	20	19	25	32	30	38	197	196
WA-22	0,0	0,0	112	124	14	13	39	40	16	14	64	63
WA-25	0,0	0,0	185	167	12	11	23	31	15	22	39	53
WA-27	1,2	2,0	211	262	12	12	31	40	17	18	338	348

Echantillons	Al x 10 <sup>3</sup>		Ca x 10 <sup>3</sup>		Fe x 10 <sup>3</sup>		Mn		PAF %	
WA-3	31	35	5	7	17	19	42	77	2,1	2,2
WA-13	15	49	2	< 7	18	22	192	387	2,2	2,3
WA-22	30	42	28	34	29	31	662	696	2,2	2,2
WA-25	17	45	2	< 7	15	19	77	154	1,8	1,8
WA-27	13	47	3	< 7	17	23	417	619	2,3	2,2

Là encore, les résultats montrent que les concentrations mesurées sont inférieures à celles de contrôle. Néanmoins, le laboratoire externe utilise une fusion alcaline au lieu d'une digestion acide et exprime les résultats par kg de sol calciné et non par kg de sol sec. Cela peut expliquer ces différences.

Pour le dosage du Cr (VI) dans les sols, les résultats des dopages de l'échantillon WA-20 avec du Cr(III) ou du Cr(VI) montrent que la totalité du Cr(VI) introduit est récupéré et que, pour les dopages au Cr(III), il n'y a pas de Cr(VI) récupéré. Ce test permet de valider la méthode d'extraction du Cr(VI) puisqu'elle n'induit pas de variation de la spéciation du chrome durant la manipulation et permet une récupération à 100 %.

#### III.2.4.2. Concentrations en métaux dans les échantillons

Les concentrations des principaux métaux ont été représentées graphiquement en fonction de la profondeur le long des six profils pédologiques (annexe E). Rappelons que les fosses et

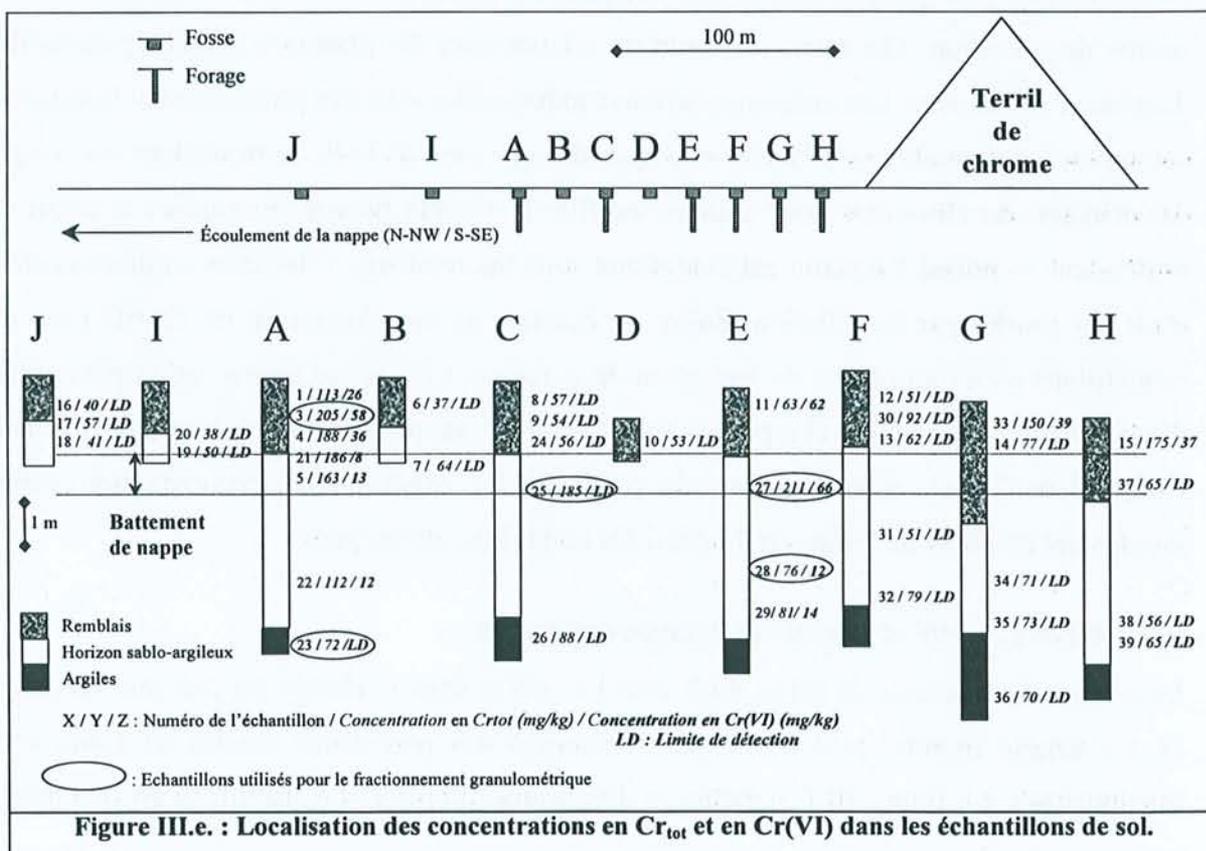
forages sont placés sur la ligne des travaux, c'est à dire que la fosse I est la plus éloignée du terril, la fosse et le forage H sont les plus proches (voir figure II.b.).

Les analyses réalisées sur les 39 échantillons montrent que les métaux sont principalement concentrés dans les deux premiers mètres de sol. Le cuivre, le zinc et le plomb sont largement présents dans le sol de surface (1 à 1,5 m) des fosses A, B, D, F, H, G et J. Les concentrations peuvent être localement très importantes : plomb à 2,4 g/kg dans la fosse J et à 6,8 g/kg dans la fosse B, zinc à 4,1 g/kg dans la fosse J et à 4,7 g/kg dans la fosse F, cuivre à 2,8 g/kg dans la fosse H. La fosse I contient en surface (1 mètre) du cuivre à 1,3 g/kg et du zinc à 3,9 g/kg.

Les concentrations en métaux rencontrées en dessous de 2 à 2,5 mètres sont beaucoup moins importantes et souvent en accord avec les valeurs de fond géochimique.

Ainsi, les résultats montrent que les sols de surface sont contaminés en métaux et principalement en cuivre, zinc et plomb sur l'ensemble du site d'étude mais que ces contaminations ont peu migré en profondeur dans les sols.

Afin de caractériser la répartition verticale et horizontale du chrome, les concentrations en Cr<sub>tot</sub> et en Cr(VI) sont placées en regard de chaque profil en fonction de la profondeur des échantillons (Figure III.e.).



Les teneurs des échantillons situés en profondeur (plus de 5 mètres) dans les forages sont relativement constantes et faibles (entre 51 et 88 mg/kg) quelle que soit la distance au terril. Elles correspondent au fond géochimique (K. Govindaraju, 1984).

La répartition du chrome dans les différents profils peut être décrite selon quatre cas de figure :

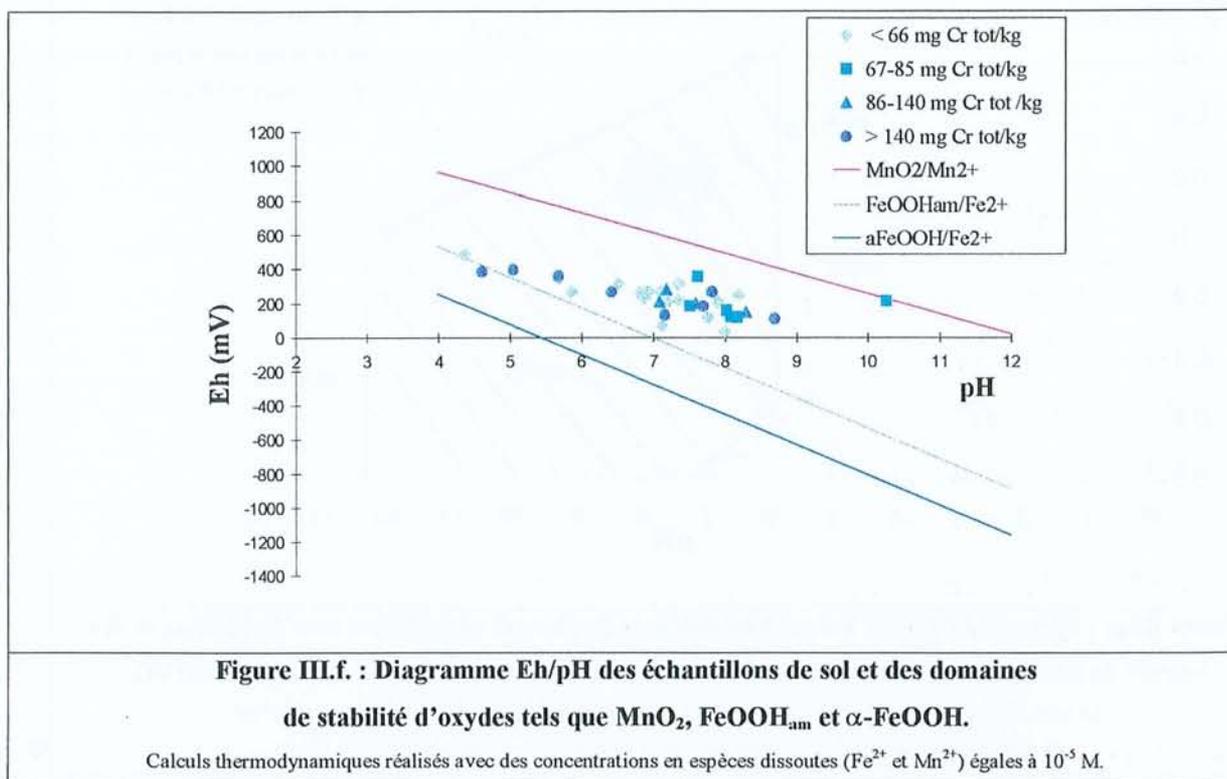
- ◆ Les forages J, I, B, D et F ne sont pas contaminés en chrome, même dans la zone de remblai ; les teneurs sont semblables à celles du fond géochimique.
- ◆ Les forages A et E, où le remblai est fortement pollué et contient à la fois du  $Cr_{tot}$  et du Cr(VI). Le Cr(VI) est distribué dans tout le profil. De plus, on constate un enrichissement en Cr(III) -différence entre  $Cr_{tot}$  et Cr(VI)- pour les échantillons WA-5, WA-21 et WA-27 situés au niveau du battement de la nappe.
- ◆ Les forages G et H où seul le remblai est contaminé avec des concentrations en  $Cr_{tot}$  et Cr(VI) importantes en surface.
- ◆ Le forage C, avec des remblais ne contenant pas de chrome mais un enrichissement en Cr(III) pour l'échantillon WA-25 situé au niveau de battement de la nappe.

En résumé, une pollution de surface en chrome au niveau des remblais est constatée bien qu'elle ne soit pas générale sur le site. On peut en conclure que le terril n'est pas la seule source de pollution. On serait au contraire en présence de plusieurs sources ponctuelles, dispersées sur la zone. Les anciennes activités industrielles sont très probablement la cause de cet apport local en chrome d'autant plus que, dans la zone d'étude, se trouvaient les hangars de stockage de chromite. Pour certains profils, le Cr(VI) présent en surface a migré en profondeur et pollué l'horizon sablo-argileux sous les remblais. L'horizon argileux profond n'est pas touché par la pollution. Enfin, on constate un enrichissement en Cr(III) pour des échantillons situés au niveau du battement de la nappe. Ceci laisse penser qu'un phénomène d'oxydoréduction a eu lieu et a permis au Cr(VI) de la nappe de s'immobiliser sous forme de Cr(III) dans le sol, dans une zone du profil où les conditions d'oxydoréduction varient rapidement au cours du temps en fonction des conditions climatiques.

### **III.2.5. PH et potentiel d'oxydoréduction**

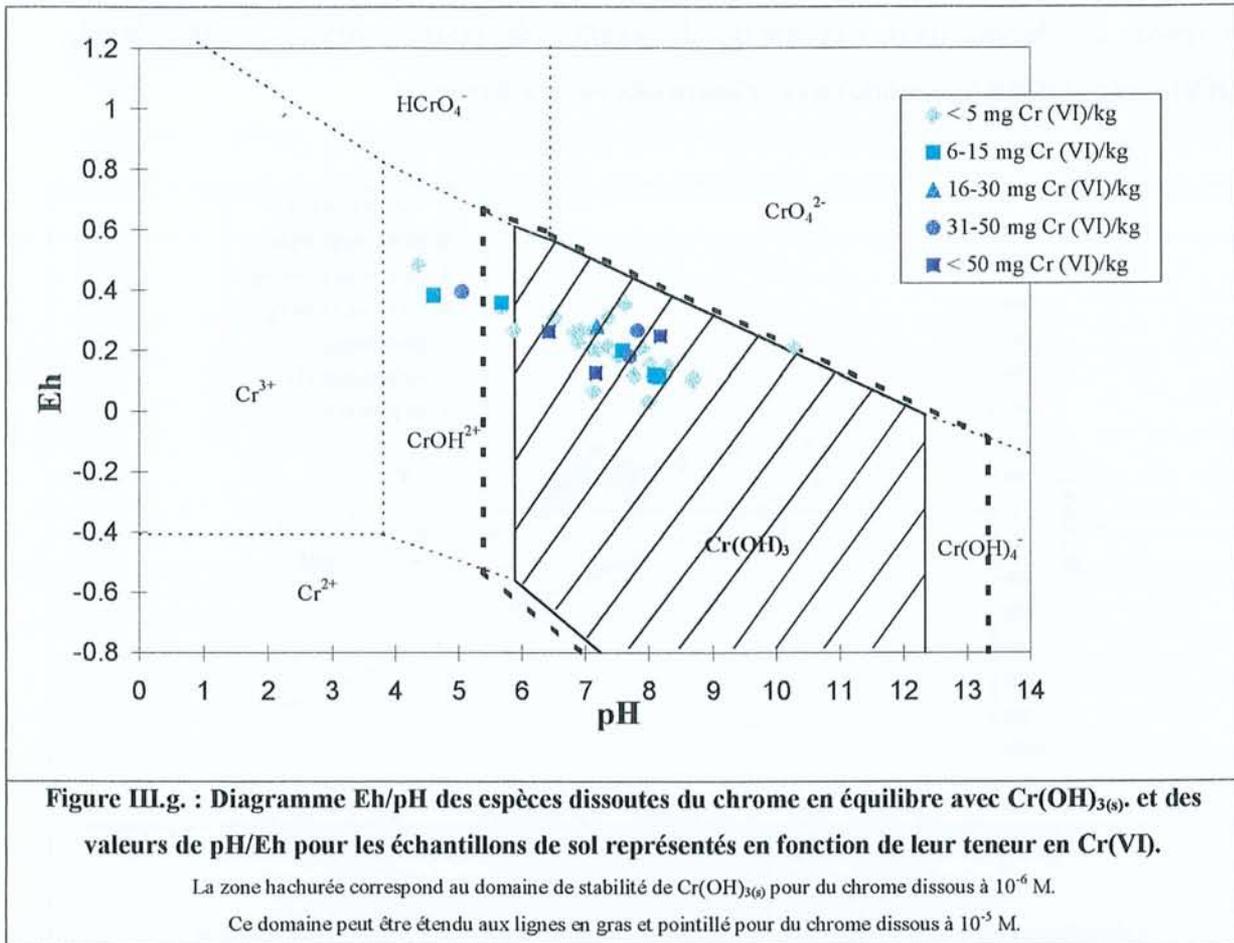
Le tableau des mesures de pH et d'Eh dans les sols et dans le témoin est présenté en annexe D. Le témoin montre qu'il n'y a pas d'évolution des paramètres étudiés au cours de la manipulation. La figure III.f. présente le diagramme Eh/pH des échantillons en fonction de

leur teneur en chrome total. Les limites de stabilité de certains oxydes comme  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{FeOOH}_{\text{am}}$  et  $\alpha\text{-FeOOH}$  (goethite) sont schématisés par les droites.



La figure III.f. montre que les échantillons ont des potentiels d'oxydoréduction allant de 31 à 483 mV et des pH s'étalant de 4,4 à 10,3, bien que la majeure partie des valeurs soit comprise entre 6 et 8. L'allure du nuage de points indique que pH et Eh sont inversement corrélés, les échantillons les plus basiques étant aussi les moins oxydés. Ce type de comportement est à rapprocher des domaines de stabilité d'oxydes comme  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{FeOOH}_{\text{am}}$  et  $\alpha\text{-FeOOH}$  (goethite). Par ailleurs, les points suivants peuvent être relevés :

- Les valeurs de pH et d'Eh des échantillons sont en accord avec les données thermodynamiques et situées entre le domaine d'existence des oxy-hydroxydes de fer et des oxydes de manganèse.
- Cinq des huit échantillons les plus pollués en chrome (teneurs variant de 150 à 211 mg/kg) sont alignés le long de la limite de stabilité du couple  $\text{FeOOH}_{\text{am}}/\text{Fe}^{2+}$ .
- Il ne semble pas exister de corrélation entre les teneurs en chrome total et les valeurs de pH ou d'Eh.



La figure III.g. reprend les pH et Eh des échantillons de sol (figure III.f.) et présente les concentrations en chrome (VI) superposés aux domaines d'existence des espèces dissoutes du chrome en équilibre avec la phase solide  $\text{Cr(OH)}_3$ . Les valeurs d'Eh/pH des échantillons sont situées dans le domaine du chrome trivalent, en très grande majorité sous sa forme hydroxyde solide. Néanmoins, du chrome (VI) a été mesuré dans ces échantillons.

Au vue des figures III.f. et III.g. il est donc possible, que deux phénomènes aient lieu simultanément :

- ◆ Le Cr(VI) présent dans les échantillons de sol serait retenu dans la matrice solide par des phénomènes de sorption.
- ◆ Le Cr(III) (différence entre  $\text{Cr}_{\text{tot}}$  et Cr(VI)) serait issu d'un phénomène d'oxydoréduction induisant la réduction du Cr(VI) soluble de la nappe en Cr(III) sous une forme insoluble venant s'immobiliser dans le sol. L'agent responsable de cette réduction pourrait être le  $\text{Fe}^{2+}$  puisqu'il a été mis en évidence dans la nappe au niveau de la zone aval du site et que les échantillons de sol sont situés dans le domaine Eh/pH de stabilité du couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{FeOOH}_{\text{am}}$ .

### III.3. Etude des fractions granulométriques

Cinq échantillons sont tamisés (voir § II.2.3.) en six fractions granulométriques différentes : > 1mm, 1mm-500 µm, 500-50 µm, 50-20 µm, 20-2 µm et 2-0 µm.

#### III.3.1. Occurrence des fractions dans les échantillons

La répartition des fractions dans chacun des cinq échantillons est présentée dans le tableau III.g.

Tableau III.g. : Répartition en poids (% m/m) de chaque fraction dans les échantillons de sol.

	WA-3	WA-23	WA-25	WA-27	WA-28
> 1mm	0,7	1,7	0,02	1,0	1,3
1 mm-500 µm	0,2	2,7	0,1	0,5	0,8
500-50 µm	20,6	8,3	27,3	35,3	8,8
50-20 µm	42,7	44,5	36,9	35,1	44,3
20-2 µm	20,4	18,7	16,6	13,3	24,7
2-0 µm	15,7	20,7	15,8	14,8	17,3
<b>Total</b>	<b>100,3</b>	<b>96,6</b>	<b>96,7</b>	<b>100,0</b>	<b>97,2</b>

Les résultats montrent de grandes similitudes entre les échantillons bien que ceux-ci aient été prélevés dans des forages espacés les uns des autres (forages A, C et E) et dans des horizons différents (WA-3 dans le remblai à 1,15 m, WA-25 et 27 dans l'horizon sablo-argileux à environ 2,50 m, WA-28 dans le même horizon à 3,60 m et WA-23 dans les argiles à 5,8 m). L'ensemble des échantillons est donc constitué d'une faible proportion de grains grossiers (> 500 µm) avec un pourcentage en poids de fraction inférieure à 50 µm allant de 63,2 à 86,3 %. La fraction argileuse (2-0 µm) constitue 15 à 20 % en poids des échantillons.

#### III.3.2. Dosage du fer et du chrome dans les fractions granulométriques

Les tableaux III.h. (α) et (β) présentent les teneurs en chrome et fer total contenues dans chacune des fractions des cinq échantillons ainsi que les pourcentages de ces deux éléments dans les fractions, calculés selon la formule :

$$\%X = \left[ \frac{\%poids \times [X]}{\sum_{\text{fractions}} (\%poids \times [X])} \right] \times 100$$

avec X l'élément Cr ou Fe et [X] la concentration en X dans la fraction en mg de X/kg de fraction.

**Tableau III.h. (α) : Répartition du chrome et du fer dans chacune des fractions des échantillons de sol.****Echantillons pollués en chrome.**

	[Cr] (mg/kg de fraction)			% Cr			[Fe] (g/kg de fraction)			% Fe		
	WA-3	WA-25	WA-27	WA-3	WA-25	WA-27	WA-3	WA-25	WA-27	WA-3	WA-25	WA-27
> 1mm	1120	/*	693	3,4	/*	5,9	114	/*	90	5,8	/*	5,5
1 mm-500 µm	1300	832	478	1,1	0,5	2,0	55	80	72	0,8	0,6	2,2
500-50 µm	65	177	48	5,8	22,2	14,4	4	12	9	6,0	19,8	19,6
50-20 µm	29	47	20	5,3	8,0	6,0	3	4	5	9,4	9,9	10,8
20-2 µm	177	146	86	15,6	11,1	9,8	6	11	12	9,0	10,9	9,8
2-0 µm	1016	801	490	68,8	58,2	61,8	60	62	57	69,0	58,9	52,0

\*: mesures impossibles compte tenu de la présence en trop faible quantité de cette fraction.

**Tableau III.h. (β) : Répartition du chrome et du fer dans chacune des fractions des échantillons de sol.****Echantillons non pollués en chrome (teneurs en Cr<sub>tot</sub> correspondent au fond géochimique).**

	[Cr] (mg/kg de fraction)		% Cr		[Fe] (g/kg de fraction)		% Fe	
	WA-23	WA-28	WA-23	WA-28	WA-23	WA-28	WA-23	WA-28
> 1mm	78	88	2,0	1,7	47	45	4,3	2,7
1 mm-500 µm	114	83	4,7	1,0	33	41	4,8	1,5
500-50 µm	83	52	10,5	6,9	21	16	9,5	6,5
50-20 µm	31	36	21,0	24,1	8	9	20,0	19,4
20-2 µm	57	52	16,2	19,2	17	18	16,8	20,6
2-0 µm	140	182	45,6	47,1	40	61	44,6	49,3

Les résultats montrent de grandes similitudes entre les échantillons et, pour les trois échantillons pollués en chrome (WA-3, 25 et 27 : tableau III.h.(α)), la même description peut être faite :

➤ Les deux fractions supérieures > 1 mm et 1 mm-500 µm sont très contaminées en chrome (500 à 1300 mg/kg de fraction) ; pourtant comme ces fractions sont très peu représentées dans les échantillons, cela constitue une part minoritaire du chrome présent (0,6 à 6 % du Cr des échantillons). Pour le fer, le même schéma a lieu avec des concentrations importantes et des pourcentages de fer peu élevés.

- Les fractions intermédiaires 500-50  $\mu\text{m}$ , 50-20  $\mu\text{m}$  et 20-2  $\mu\text{m}$  sont pauvres en chrome et en fer. Elles ne sont pas le lieu d'accumulation de la pollution.
- La fraction 2-0  $\mu\text{m}$  est contaminée en chrome (500 à 1000 mg/kg de fraction) et comme cette fraction représente 15 à 20 % en poids des échantillons, 60 à 70 % du chrome des échantillons est contenu dans cette fraction. Les concentrations en fer sont importantes et très proches d'un échantillon à l'autre, les pourcentages en fer sont également élevés (60 à 70 % du fer des échantillons).

Les deux échantillons WA-23 et WA-28, prélevés en profondeur dans les mêmes profils que, WA-3 et WA-27 respectivement, ont des fractions  $> 1 \text{ mm}$  et 1 mm-500  $\mu\text{m}$  beaucoup moins concentrées en chrome et en fer lorsqu'ils sont comparés deux à deux (WA-23 comparé à WA-3 et WA-28 comparé à WA-27) (voir tableaux III.h.( $\alpha$  et  $\beta$ )). Ceci permet d'avancer l'hypothèse que les échantillons prélevés plus en surface contiennent des grains grossiers contaminés en chrome et en fer probablement hérités des anciennes activités du site : ces grains peuvent être de la chromite, de la pyrite, des débris de matériaux... Comme dans le cas des échantillons WA-3, 25 et 27, les fractions intermédiaires 500-50  $\mu\text{m}$ , 50-20  $\mu\text{m}$  et 20-2  $\mu\text{m}$  sont pauvres en chrome et en fer. Enfin, la fraction 2-0  $\mu\text{m}$  est riche en fer même pour ces échantillons et les concentrations en chrome sont beaucoup moins importantes que celles rencontrées dans les échantillons pollués. Ceci démontre que l'immobilisation du chrome a lieu préférentiellement dans la fraction argileuse 2-0  $\mu\text{m}$ .

En résumé, il semble qu'il existe dans les échantillons WA-3, 25 et 27 deux types de pollution que l'on pourrait décrire comme :

- une contamination primaire issue des activités du site et induisant la présence de grains grossiers à fortes teneurs en fer et en chrome,
- une contamination secondaire provoquant l'accumulation du chrome spécifiquement dans la fraction argileuse des échantillons, fraction naturellement riche en fer.

L'analyse en Fe et Cr des solutions de régénération des résines échangeuses de cations (résines mises en contact avec la fraction  $< 50 \mu\text{m}$  lors du fractionnement jusqu'à 2  $\mu\text{m}$ , voir § II.2.3.2.2.) montre que les concentrations sont très faibles (tableau III.i.). Il semble que le chrome ne soit pas retenu dans les fractions fines par un mécanisme d'échange d'ions et des liaisons d'énergie plus forte seraient ici mises en jeu. Pour le fer, les concentrations trouvées sont également faibles alors que celles des fractions sont de l'ordre de plusieurs dizaines de

g/kg de fraction. En conséquence, il apparaît que le fer et le chrome contenus dans les fractions fines des sols étudiés ne sont ni solubles ni échangeables.

**Tableau III.i. : Concentration en chrome et fer échangeable par les argiles.**

Concentration exprimée en  $\mu\text{mol/g}$  de fraction  $< 50 \mu\text{m}$ . (L.D. : limite de détection,  $0,1 \mu\text{mol/g}$ ).

	WA-3	WA-23	WA-25	WA-27	WA-28
[Fe] <sub>éch</sub>	0,7	0,9	0,4	0,6	1,1
[Cr] <sub>éch</sub>	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,6	< L.D.

### **III.3.3. Caractérisation des fractions grossières ( $> 50 \mu\text{m}$ )**

#### III.3.3.1. Loupe binoculaire

Les tableaux III.j.( $\alpha$ ) et ( $\beta$ ) présentent une synthèse des minéraux présents dans les trois fractions supérieures  $> 1\text{mm}$ ,  $1\text{mm}-500 \mu\text{m}$  et  $500-50 \mu\text{m}$  des échantillons WA-3 et WA-27. Rappelons que ces deux échantillons sont d'origine différente : WA-3 est prélevé dans le remblai et WA-27 est un échantillon de l'horizon sablo-argileux du sol en place.

De l'examen des tableaux III.j.( $\alpha$ ) et ( $\beta$ ), il ressort que les deux échantillons étudiés ont une composition quelque peu différente : l'échantillon WA-3 contient une proportion moins grande de quartz que l'échantillon WA-27 (14,4 contre 31,6 %). Par contre, les grains d'origine anthropiques sont plus nombreux (environ 7,0 % de charbon de bois, scories, agrégats et lamelles métalliques contre 3,6 % dans le WA-27). Cela peut s'expliquer par le fait que l'échantillon WA-3 est prélevé à un mètre de profondeur dans le remblai. Ces grains artificiels sont présents pour les deux échantillons dans les deux fractions supérieures ( $> 1\text{mm}$  et  $1\text{mm}-500 \mu\text{m}$ ). La fraction  $500-50 \mu\text{m}$  est constituée de minéraux naturels tels que quartz, micas, feldspaths, amphiboles, pyroxènes...

**Tableau III.j.(α) : Description sous binoculaire de la composition  
des fractions supérieures de l'échantillon WA-3**

<b>Description des grains observés</b>	<b>&gt; 1mm</b>	<b>1 mm-500 μm</b>	<b>500-50 μm</b>	<b>% dans WA-3</b>
Quartz limpide		+	+++	14,36
Sphères et scories vitreuses alvéolaires, noires, opaques	++	++	+	2,24
Charbon de bois noir	+	+	+	2,18
Grains opaques, noirs, lisses à cassures conchoïdales	+	++	+	1,15
Silice d'origine biochimique (silex, fossiles silicifiés)		+	+	0,62
Lamelles grises, mates, fragiles	+	+	+	0,31
Agrégats métalliques rouilles en lamelles ou irrégulières type scories	++	+	+	0,25
Agrégats roulés de fer et de silice	+	+		0,23
Agrégats (brun foncé, hétérogranulaire ou ocre clair, isogranulaire)		++		0,14
Scories noires, métalliques, alvéolaires	++	+		0,12
Apatite automorphe			+	0,05
Scories vitreuses alvéolaires blanc laiteux	+	+		0,04
Grains fragiles et malléables de couleur chocolat	++			0,02
Epidote			+	0,01
Oxy-hydroxydes de fer		+	+	0,01
Grains très fragiles lamellaires blancs laiteux	+			0,01
Sphères métalliques rouilles			+	0,004
Illménite			+	0,004
Grenat			+	0,004
Rutile			+	0,004
Leucoxène			+	0,003
Amphibole			+	0,001
Sphères entièrement métalliques couleur acier		+		0,001
Zircon incolore			+	0,001
Anatase			+	0,001
Disthène			+	0,001
Tourmaline			T	Traces
Staurotide			+	Traces
Glaucosite			+	Traces
Chlorite			T	Traces
Débris calcaires fragiles		T		Traces

Les 100 % ne sont pas atteints car il manque la caractérisation des fractions < 50 μm par diffraction des rayons X.

**Tableau III.j.(β) : Description sous binoculaire de la composition  
des fractions supérieures de l'échantillon WA-27**

Description des grains observés	> 1mm	1 mm-500 µm	500-50 µm	% dans WA-27
Quartz limpide, incolore, roulé		+	+++	31,65
Agrégats détritique dans un ciment ferrugineux	+++	+++	+	3,57
Muscovite (micas blanc)			+	1,05
Glauconite			+	0,17
Silice d'origine biochimique	T	T	+	0,18
Sulfate de calcium incolore : anhydrite	T	+		0,03
Oxy-hydroxydes de fer		+	+	0,022
Epidote			+	0,01
Tourmaline			+	0,009
Illménite			+	0,007
Andalousite			+	0,004
Rutile			+	0,004
Esquilles métalliques			+	0,003
Scories vitreuses noires, alvéolaires		+		0,003
Magnétite			+	0,002
Amphibole			+	0,002
Feldspaths calciques			+	0,002
Staurotide			T	Traces
Grenat			T	Traces
Pyroxène			T	Traces
Lamelles grises, fragiles, mates	T			Traces
Charbon de bois		T		Traces
Chlorite			T	Traces
Bois silicifié			T	Traces
Leucoxène			T	Traces
Zircon			T	Traces
Monazite (phosphate de terres rares)			T	Traces
Anatase			T	Traces
Scories noires métalliques			T	Traces

Les 100 % ne sont pas atteints car il manque la caractérisation des fractions < 50 µm par diffraction des rayons X.

### III.3.3.2. Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B.)

Lors de la caractérisation sous binoculaire des phases minéralogiques des échantillons, certains grains sont choisis pour être étudiés en microscopie électronique à balayage afin de mettre en évidence les grains contenant du chrome ainsi que les éventuelles associations avec d'autres éléments.

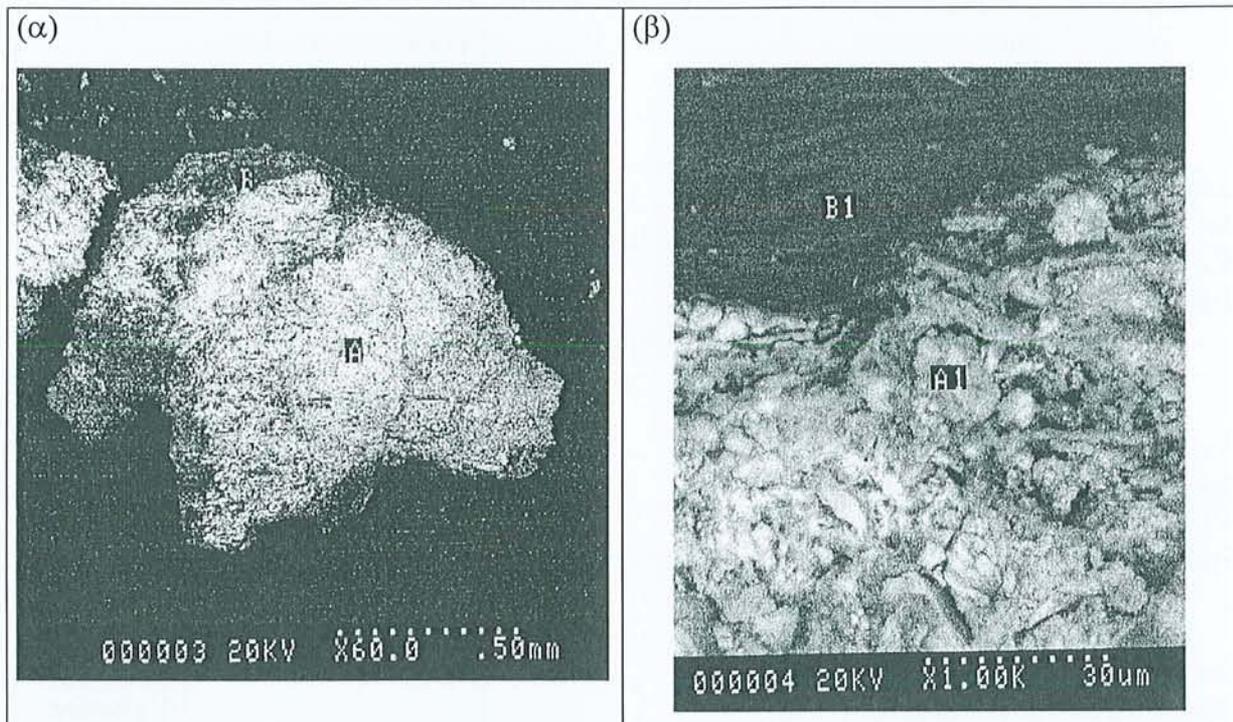
Le tableau III.k. reprend la liste des grains étudiés, leurs caractéristiques, leur abondance relative dans l'échantillon, la composition moyenne du grain en surface, la présence de chrome et une identification plausible des phases minéralogiques où le chrome est présent.

Tableau III.k. : Synthèse des résultats obtenus en microscopie Electronique à Balayage

Echantillon	Caractéristiques du grain	Fraction et abondance dans l'échantillon	Chrome dans le grain	Association
WA-3 Grain L1G4  Composition globale surface	Scorie vitreuse mat d'aspect fondu, opaque et de couleur noire.  Fe > O > Cr, Pb, Si, Ca, Mg.	> 1 mm 2,2 % de l'échantillon	Présence. Une partie du grain : quasiment que du Fe L'autre partie Cr sûrement sous forme d'oxyde, pas en dépôt. Voir figure III.h..	Fe très abondant.
WA-3 Grain L1G5  Composition globale surface	Grain fragile, malléable de couleur chocolat.  Fe > O > Si > Al, Cr, Mn.	> 1 mm 0,02 % de l'échantillon	Traces. Insoluble dans la matrice.	Oxydes de Fe.
WA-3 Grain L1G6  Composition globale surface	Grain de charbon de bois.  Si > O > Fe > Al > Ca, Cr, K, Pb, Cu.	> 1 mm 2,2 % de l'échantillon	Abondance. Imprégnation dans la matrice de charbon sûrement sous forme d'oxydes.	Grain recouvert d'une pellicule de silicate d'alumine et d'oxydes de fer, peu de Pb.
WA-3 Grain L2G6  Composition globale surface	Agrégat ferrugineux ocre clair, isogranulaire.  Pb > Cr > Fe > O > Si.	1 mm-500 µm 0,14 % de l'échantillon	Abondance. Dans la matrice pas en inclusion.	Pb très abondant.
WA-27 Grain L3G3  Composition globale surface	Scorie vitreuse, noire.  C > O, Si = Ti = Fe, Cr, Pb.	1 mm-500 µm 0,003% de l'échantillon	Abondance. Dans une matrice de carbone.	3 zones dans le grain dont une avec carbone, Cr, Fe, Pb.

D'après le tableau III.k., il semble que le chrome soit présent dans la matrice même des grains et non en inclusion de surface. Il est soit associé à du plomb seul, soit à du fer seul soit aux deux simultanément. Les quatre grains choisis illustrent quatre types d'occurrence du chrome dans les fractions des échantillons étudiés.

La micrographie en électrons rétrodiffusés permet de matérialiser les zones où des éléments lourds se sont accumulés : ce sont les zones qui apparaissent claires et brillantes.



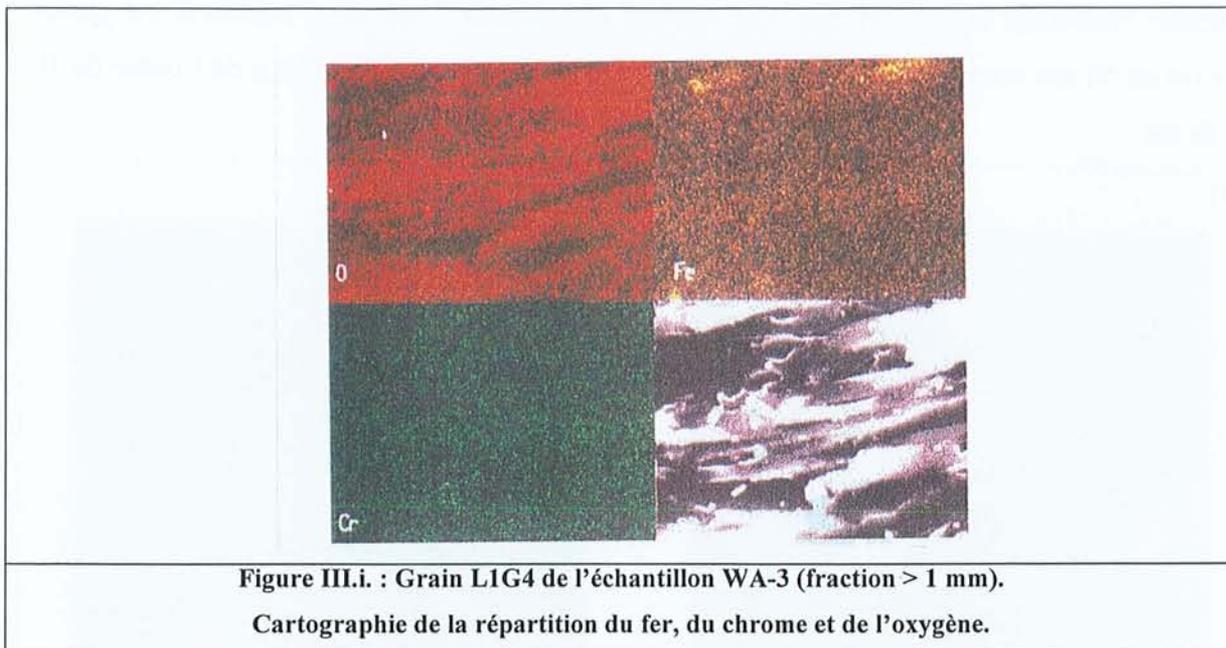
**Figure III.h.(α) et (β) : Grain L1G4 de l'échantillon WA-3 (fraction > 1 mm). Micrographies en électrons rétrodiffusés à différents grossissements.**

**Zone A1 (O 4,8 %, Si 0,1%, P 0,5 %, Cr 1 % et Fe 93,6 %).**

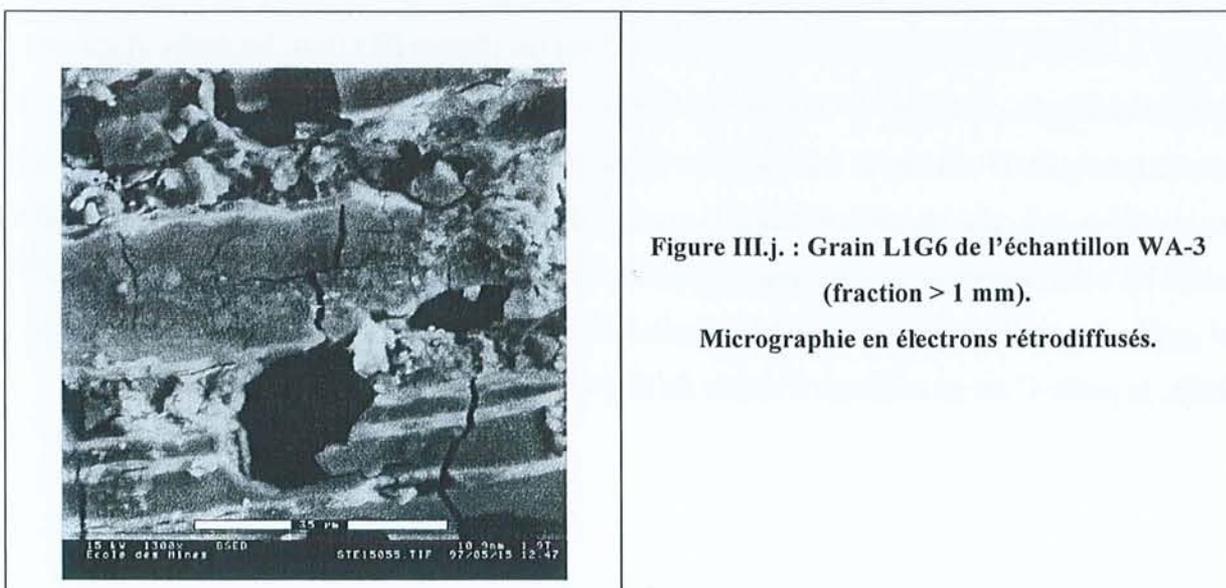
**Zone B1 (O 30,5 %, Mg 9,6 %, P 3,9 %, Ca 3,6 %, Cr 15,5 %, Fe 35,8 % et Pb 1,1 %).**

Ainsi pour la scorie L1G4 (figure III.h.(α)), la partie A du grain est plus claire que la partie B. Le zoom sur ces deux parties (figure III.h.(β)) et l'analyse des éléments montrent que la partie A est composée à 94,6 % d'éléments lourds, le fer étant largement majoritaire (93,6 %). La partie B ne contient que 52,4 % d'éléments lourds ce qui explique qu'elle apparaisse moins claire et brillante sur la micrographie en électrons rétrodiffusés. Dans cette partie du grain, on constate la présence de fer et de chrome en association avec peu de plomb. La forte teneur en oxygène laisse penser que l'on se trouve en présence d'un oxyde. La cartographie de répartition des éléments (figure III.i.) montrent que la répartition du fer et du chrome est la même dans la partie B du grain. L'oxygène est également largement présent dans la même

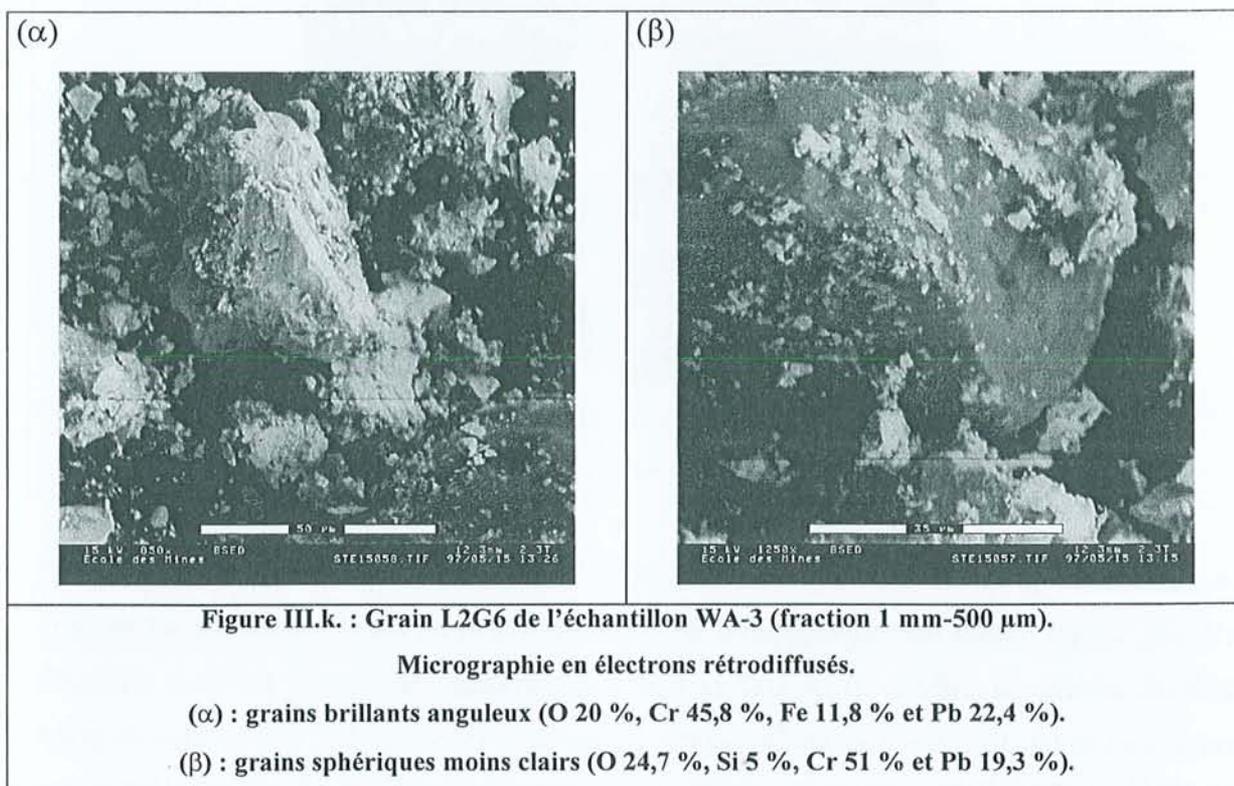
zone. L'ensemble de ces résultats permet de dire que la partie B de ce grain est très probablement constituée d'oxy-hydroxyde mixte fer/chrome. La chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) n'est pas envisageable puisque les analyses révèlent la présence de deux fois plus de fer que de chrome.



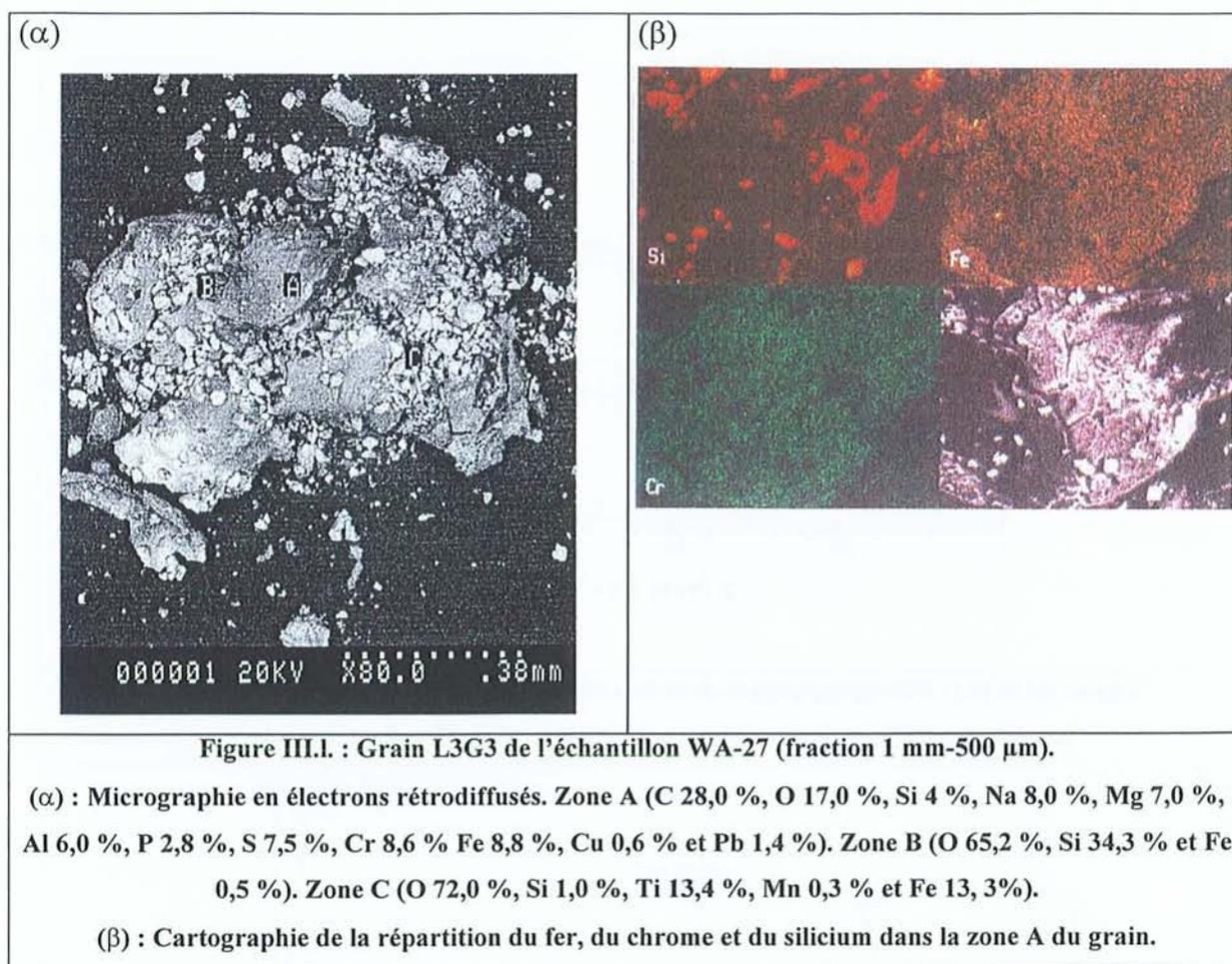
La surface du grain de charbon de bois LIG6 (figure III.j.) est uniformément claire et brillante, ce qui traduit une imprégnation des éléments lourds de façon homogène sur toute la particule comme si celle-ci avait joué le rôle d'une éponge. Ici encore les trois éléments lourds sont le fer, le chrome et peu de plomb. La grande teneur en silice à la surface du grain de charbon de bois indique qu'il est silicifié ou recouvert d'une pellicule de silicate d'alumine.



L'agrégat L2G6 constitue un troisième exemple, composé à la fois de grains anguleux totalement brillants (figure III.k.(α)) et de grains sphériques moins clairs (figure III.k.(β)). Les grains les plus clairs contiennent 80 % d'éléments lourds dont 22,4 % de Pb, 45,8 % de Cr et 11,8 % de Fe. Les grains moins clairs contiennent moins de Pb (19,3 %), pas de Fe mais toujours beaucoup de Cr (51 %). Cet agrégat isogranulaire est donc constitué de grains d'environ 50 μm composés de chrome et de plomb avec dans certains grains de l'ordre de 10 % de fer.



L'étude de la scorie L3G3 montre une grande hétérogénéité dans sa constitution. En effet, les parties A, B et C présentent des analyses très différentes (figure III.l.(α)). La partie A est une matrice carbonée contenant de nombreux éléments légers ainsi que du chrome et du fer en proportion égale. D'ailleurs la cartographie (figure III.l.(β)) confirme que la répartition du fer est la même que celle du chrome dans la zone A du grain. Il semble que le fer et le chrome soient les constituants du grain et que le silicium soit déposé en amas à la surface. La partie B du grain est constituée de silice SiO<sub>2</sub> (présence de deux fois plus d'oxygène que de silicium). Enfin, la partie C est un mélange d'oxyde de titane et de fer.



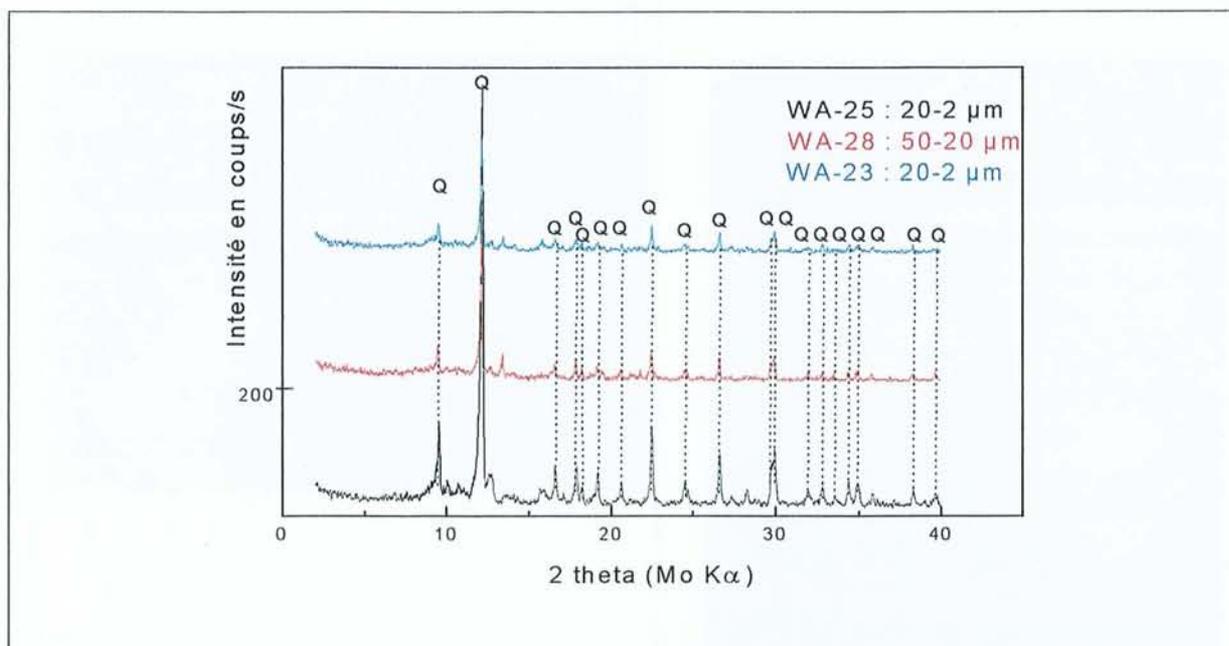
En résumé, l'étude par microscopie électronique à balayage met l'accent sur l'hétérogénéité des fractions grossières des échantillons étudiés. Le chrome présent dans ces grains anthropogéniques est le plus souvent associé au fer et au plomb et inclus dans la matrice même des grains et non en dépôt de surface.

#### III.3.4. Caractérisation des fractions fines (< 50 µm)

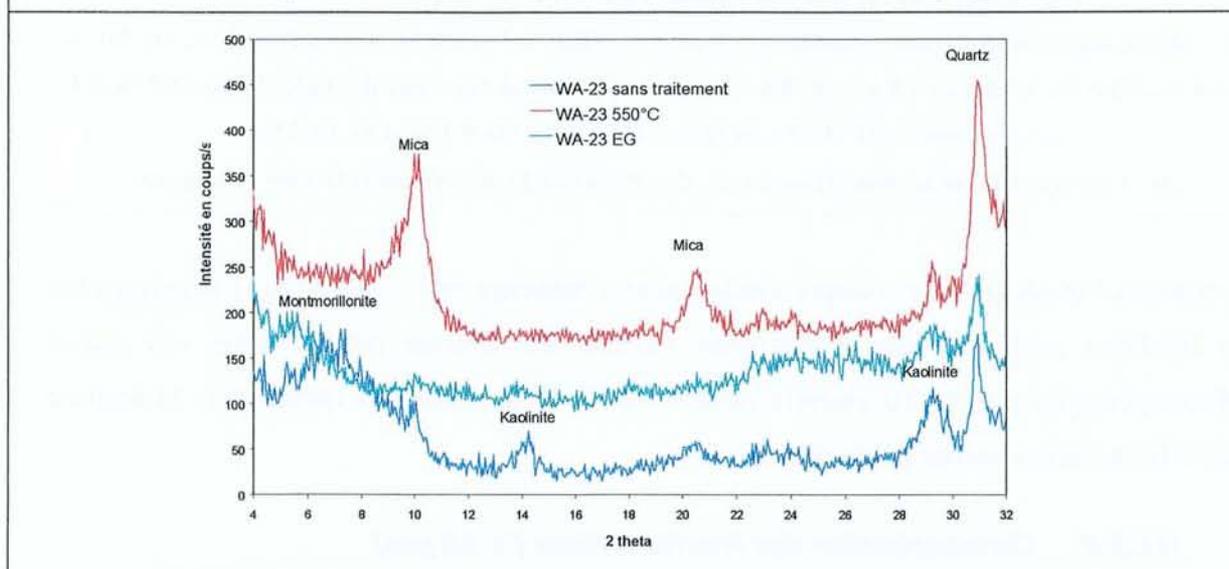
Un rappel de la structure des argiles est en annexe F et aide à la compréhension des phénomènes décrits dans la suite du manuscrit concernant la fraction 2-0 µm des échantillons.

##### III.3.4.1. Diffraction des rayons X

Les analyses de diffraction des rayons X sont pratiquées sur les fractions fines des cinq échantillons WA-3, 23, 25, 27 et 28. Les résultats montrent que la constitution minéralogique des fractions est très similaire d'un échantillon à l'autre. En effet, les pics des diffractogrammes des fractions 50-20 µm et 20-2 µm (figure III.m.(α)) sont quasiment tous attribuables au quartz (SiO<sub>2</sub>).



**Figure III.m.(α) : Diffractogrammes de la fraction 50-20 μm des échantillons WA-28 ainsi que de la fraction 20-2 μm des échantillons WA-23 et 25. Q : quartz.**



**Figure III.m.(β) : Diffractogrammes de la fraction 2-0 μm de l'échantillon WA-23.**

Sans traitement, avec un traitement à l'éthylène glycol (EG) et avec un traitement thermique à 550°C.

Les fractions 2-0 μm des différents échantillons présentent toute le même diffractogramme. L'un d'eux est présenté par la figure III.m.(β), accompagnés de ceux obtenus après traitements thermique et à l'éthylène glycol. Cette fraction 2-0 μm contient du quartz et du mica non détruits à 550 °C. L'analyse de la figure III.m.(β) permet de déterminer le type d'argile présent. En effet, le pic aux petits angles (environ 7°, source au cobalt) est attribuable à l'espace interfoliaire d'environ 16 Å d'une argile gonflante : la montmorillonite. Lorsque l'éthylène glycol s'insère dans l'espace interfoliaire, cela déplace ce pic vers les petits angles

( $5,5^\circ$ ) en augmentant la distance interfoliaire à 18 Å. A  $550^\circ\text{C}$ , ce pic disparaît car l'argile est détruite. De même, on montre la présence de kaolinite : deux pics à 7,2 et 3,5 Å (ici respectivement  $14,3$  et  $29,4^\circ$ ) sont caractéristiques de cette argile. Ils restent inchangés lors du traitement à l'éthylène glycol car cette argile ne possède pas d'espace interfoliaire. Le chauffage fait disparaître ou atténuer fortement ces deux pics.

#### III.3.4.2. Microscopie Electronique en Transmission (M.E.T.)

L'analyse en microscopie électronique en transmission est réalisée sur les fractions 2-0  $\mu\text{m}$  des échantillons WA-3, 23 et 27. Les digestions acides de ces fractions et leur analyse en ICP-SEA ont montré que le chrome est préférentiellement accumulé dans ces fractions argileuses riches en fer (échantillons WA-3 et 27). Le but est ici de mettre en évidence comment le chrome est associé à la matrice solide et de comparer les résultats obtenus sur les fractions des échantillons pollués en chrome (WA-3 et 27) avec ceux obtenus sur un échantillon non pollué (WA-23).

Les résultats montrent tout d'abord que les trois échantillons étudiés ont des fractions granulométriques 2-0  $\mu\text{m}$  de composition très proche : elles sont toutes trois composées très majoritairement de montmorillonite dont la morphologie est floconneuse (Dubbin & Tee Boon Goh, 1995) et de façon minoritaire de kaolinite (argile en plaquettes hexagonales, Bariand *et al.*, 1984 ; Zbik & Smart, 1998) (voir figure III.n.( $\alpha$ )).

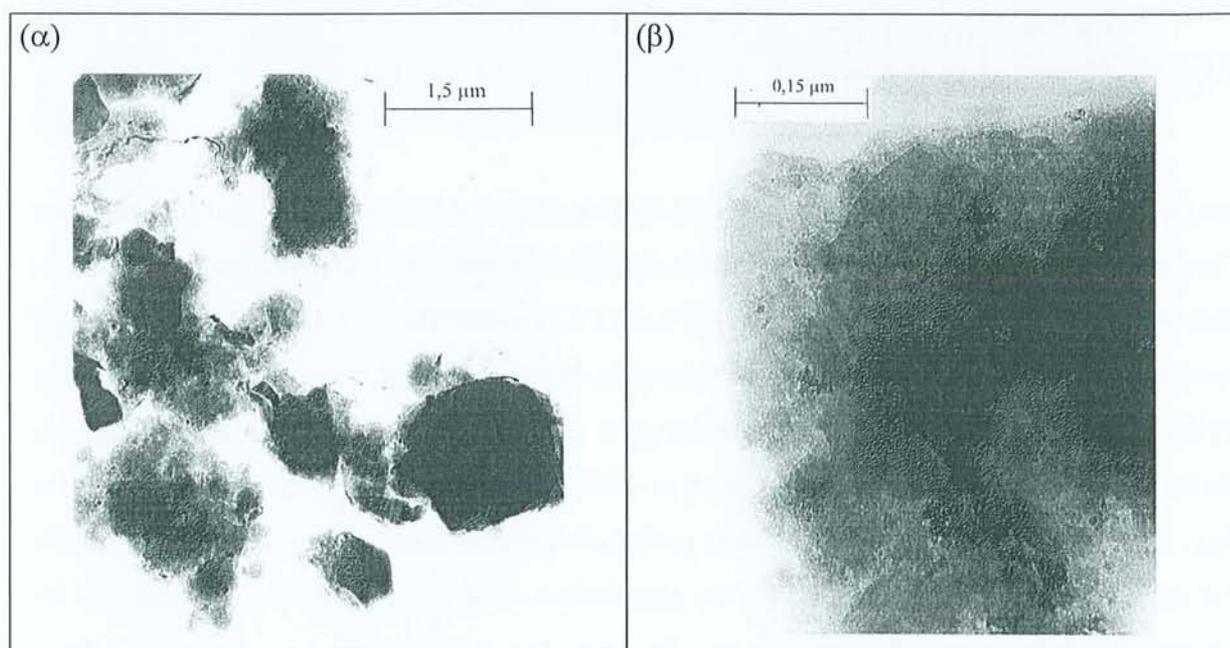


Figure III.n. : ( $\alpha$ ) Micrographie d'une particule floconneuse de montmorillonite (en bas à gauche) et d'une particule hexagonale de kaolinite (à droite).

( $\beta$ ) Micrographie d'une particule de montmorillonite à fort grossissement.

Ces observations corroborent les analyses pratiquées en diffraction des rayons X. De plus, les grains de quartz identifiés en diffraction des rayons X sont également observés par cette technique. Enfin, d'autres types de particule sont détectés dans la fraction argileuse par cette méthode : des grains de pyrite, d'oxyde de fer et d'oxyde de titane. Néanmoins, l'occurrence de ces grains reste très faible par rapport à celle des phases argileuses (montmorillonite et kaolinite).

Dans le cas des deux échantillons WA-3 et 27, les particules argileuses ont des surfaces bien claires et propres sans dépôts de surface (figure III.n. (β)). Pourtant, les analyses de fluorescence X révèlent que les particules de montmorillonite contiennent du fer et de faibles quantités de chrome. Les particules de kaolinite contiennent également ces deux éléments mais en moindre quantité. Le tableau III.1. présente les résultats des analyses réalisées sur des particules de kaolinite et de montmorillonite constituant les fractions 2-0 μm des trois échantillons WA-3, 23 et 27.

**Tableau III.1. : Moyennes et écart-types des valeurs trouvées par M.E.T. lors de l'analyse de la fluorescence X des particules argileuses des fractions 2-0 μm des échantillons WA-3, 23 et 27.**

n = 12 pour WA-3 et 23. n = 16 pour WA-27.

		O	Mg	Al	Si	K	Cr	Fe
WA-3	Montmor.	62,9±3,2	2,2±0,3	9,8±1,7	20,6±1,8	1,3±0,6	0,10±0	3,1±0,8
	Kaolinite	65,5±0,9	1,9±0,3	11,3±2,3	18,8±2,1	0,8±1,1	0,05±0,05	1,7±0,8
WA-27	Montmor.	62,9±1,6	2,1±0,3	10,2±1,6	20,0±1,1	1,1±0,6	0,06±0,07	3,6±1,3
	Kaolinite	61,9±4,4	2,0±0,4	11,8±2,5	20,9±2,2	1,2±1,1	0,04±0,05	2,1±1,0
WA-23	Montmor.	59,1±6,2	3,0±1,6	9,7±1,6	23,1±4,5	1,1±0,6	0	3,9±2,1
	Kaolinite	63,0±3,7	1,7±0	12,3±1,0	19,5±2,2	2,4±1,4	0	1,2±0,5

Les analyses de microscopie électronique en transmission sur les fractions 2-0 μm permettent d'acquérir des informations sur la répartition du chrome présent en concentrations importantes dans la fraction 2-0 μm des échantillons WA-3 et 27 (respectivement 1016 et 490 mg Cr/kg fraction). En effet, il n'apparaît pas sous forme de dépôt ou d'amas à la surface des particules argileuses mais il est réparti de façon homogène dans la masse de la particule puisque les résultats sont similaires lorsque l'on analyse différents endroits d'une même particule. De plus, il semble que le chrome s'accumule préférentiellement dans les montmorillonites plutôt que dans les kaolinites (tableau III.1.). Ce phénomène a-t-il une relation avec le fait que les montmorillonites sont plus riches en fer que les kaolinites ? La possibilité d'une immobilisation du chrome dans l'espace interfoliaire des montmorillonites sera abordée dans la discussion.

### III.3.4.3. Spectrométrie Mössbauer

L'analyse par spectrométrie Mössbauer de la fraction 2-0  $\mu\text{m}$  des échantillons WA-27 et 28 permet d'acquérir les spectres de la figure III.o.( $\alpha$ ) et ( $\beta$ ). Ces spectres sont très semblables et présentent quatre composantes avec deux doublets D1 et D2 et deux sextuplets S1 et S2. Le tableau III.m. répertorie les paramètres Mössbauer des quatre composantes pour les deux échantillons.

Si on étudie les résultats obtenus sur la fraction 2-0  $\mu\text{m}$  de l'échantillon WA-27 (tableau III.m.), on constate que le doublet D2 est caractéristique du fer ferrique en site octaédrique tandis que D1 traduit la présence de fer ferreux en site octaédrique. Les paramètres Mössbauer du fer de constitution de la montmorillonite relevés dans la littérature (Sheta, 1994) sont tout à fait en accord avec les paramètres des doublets D1 et D2. La comparaison permet même d'avancer que le fer ferrique substitué à l'aluminium dans les sites octaédriques est en position cis (hydroxyles placés dans le plan de l'octaèdre) car en position trans (OH placés de part et d'autre du plan), le déplacement quadripolaire (QS) du doublet est supérieur à 1 (1,2 mm/s) alors qu'en position cis il est de 0,54 mm/s (Sheta, 1994).

**Tableau III.m. : Paramètres Mössbauer des quatre composantes des spectres de la fraction 2-0  $\mu\text{m}$  des échantillons WA-27 et 28.** IS : déplacement isomérique, QS : éclatement quadripolaire, H: champ magnétique hyperfin, W : largeur et AR : abondance relative.

	IS (mm/s)	QS (mm/s)	H (Koe)	W (mm/s)	AR (%)
<b>WA-27, fraction 2-0 <math>\mu\text{m}</math></b>					
D1	1,34	2,76	/	0,26	2
D2	0,50	0,50	/	0,79	63
S1	0,39	0	449	0,42	2
S2	0,47	-0,26	494	0,67	33
<b>WA-28, fraction 2-0 <math>\mu\text{m}</math></b>					
D1	1,34	2,84	/	0,35	4
D2	0,50	0,53	/	0,66	50
S1	0,48	-0,26	496	0,54	46

Pour ce qui est des deux sextuplets S1 et S2, ils ne correspondent pas à la présence de deux environnements différents du fer dans un minéral mais sont le résultat de la déconvolution du sextuplet d'une goéthite ayant des largeurs de pic importantes. Néanmoins, les paramètres Mössbauer de ce sextuplet sont très proches de ceux de la littérature (Oh *et al.*, 1998 : à 4 K,

IS 0,48 mm/s, QS -0,24 mm/s et H 507 Koe). Le même raisonnement peut-être fait sur les résultats obtenus sur l'échantillon WA-28 si ce n'est que dans ce cas, la goethite est mieux cristallisée puisque le sextuplet ne se calcule qu'avec une composante, les pics étant plus étroits.

En résumé, l'analyse par spectrométrie Mössbauer permet de caractériser le fer présent dans la fraction 2-0  $\mu\text{m}$  des échantillons WA-27 et 28 :

- respectivement 65 et 54 % du fer présent correspond au fer de constitution des argiles et est en substitution dans les octaèdres de la montmorillonite ; 97 % (WA-27) et 93 % (WA-28) de ce stock est ferrique, le complément étant ferreux.
- 35 % (WA-27) et 46 % (WA-28) du fer restant dans la fraction a cristallisé dans une structure attribuable à la goethite. Ce résultat est en accord avec ce qui est décrit dans la littérature (Wilson, 1994 ; Murad, 1998) où des minéraux de type oxydes ou hydroxydes de fer de taille  $< 2 \mu\text{m}$  sont associés aux minéraux argileux dans la fraction argileuse 2-0  $\mu\text{m}$ .

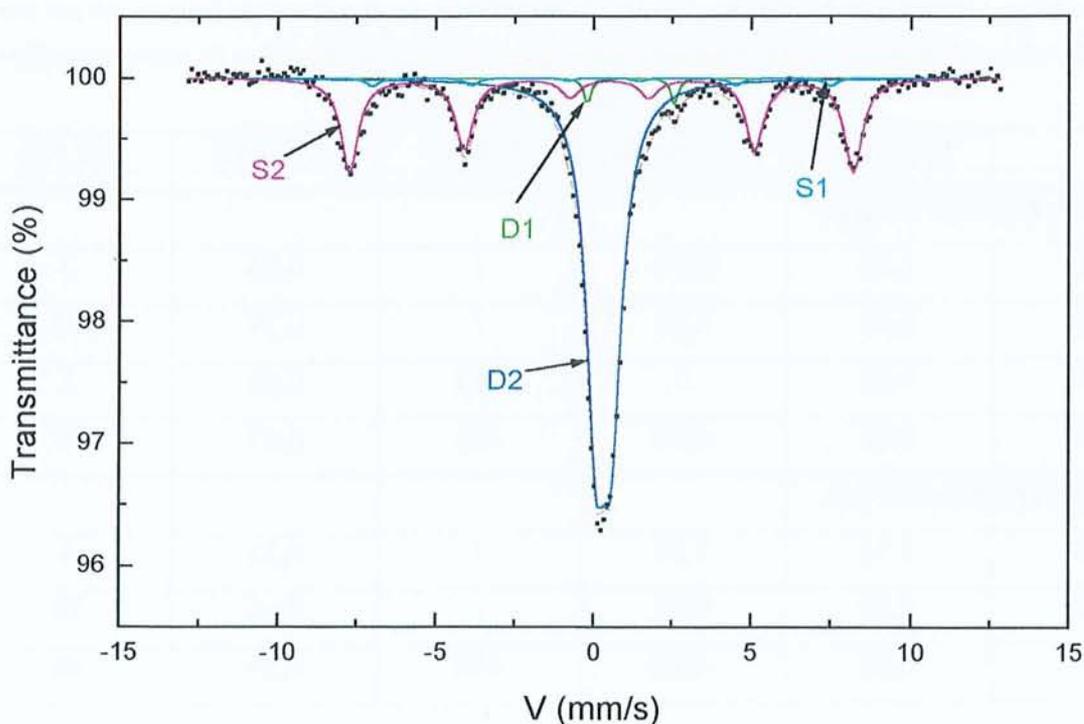
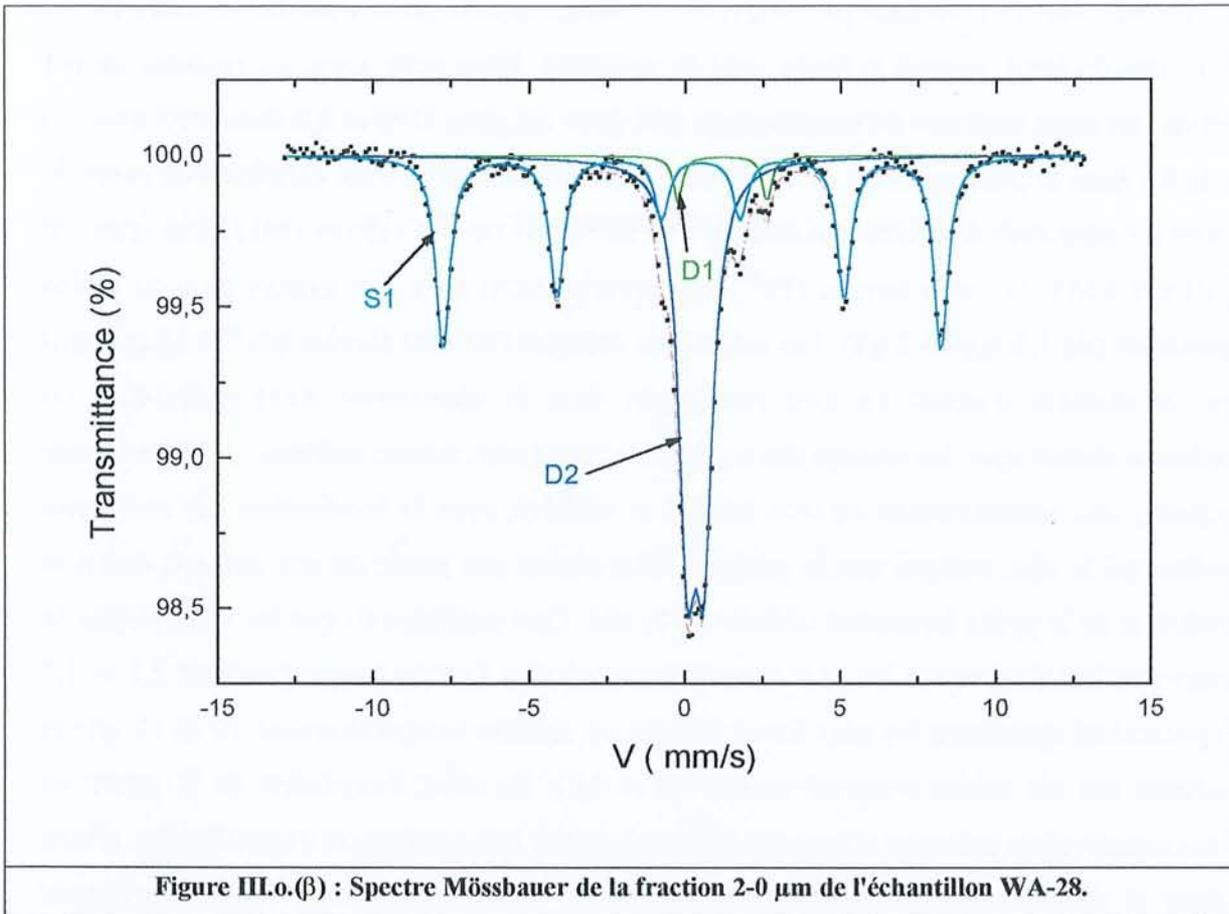


Figure III.o.( $\alpha$ ) : Spectre Mössbauer de la fraction 2-0  $\mu\text{m}$  de l'échantillon WA-27.



### III.4. Discussion

Les mesures entreprises sur les eaux de la nappe de surface ont permis de mettre en évidence qu'il existe deux zones sur le site d'étude.

Tout d'abord, une zone en amont du site qui s'étend jusqu'à environ 120 mètres du terril : à cet endroit, la nappe est contaminée en Cr(VI), avec un pic de concentration au pied du terril et une diminution des teneurs lorsque l'on s'en éloigne. Ces résultats montrent clairement que l'alimentation de la nappe en Cr(VI) est due à la présence du terril puisqu'il n'y a pas de Cr(VI) en amont. Par ailleurs, lors du suivi dans le temps, les concentrations les plus élevées dans le piézomètre R7 sont mesurées en période de hautes eaux lorsque la nappe, à moins d'un mètre du niveau du sol, baigne la basse du terril. Ce dernier constitue ainsi la source majeure de pollution en Cr(VI) de la nappe. Cette pollution par les chromates est accompagnée de pH proches de la neutralité (6,5 à 7,3) et de potentiels d'oxydoréduction élevés (250 à 390 mV/ENH). Les concentrations des autres éléments étudiés (anions, cations, métaux totaux) sont, contrairement au chrome, peu élevées dans cette zone. Cette première zone peut être décrite comme étant la "zone oxydante" du site.

Une seconde zone ne contenant pas de Cr(VI) est située dans la partie aval du site entre 100 et 350 mètres du terril, jusqu'à la limite aval de propriété. Dans cette zone, les mesures de pH révèlent une nette tendance à l'acidification (pH entre 6,2 dans DP8 et 3,8 dans DP3 avec un pH de 4,5 dans le piézomètre R11). Le potentiel d'oxydoréduction y est variable d'un point de mesure à l'autre avec des valeurs autour de 200 mV/ENH ou des valeurs réductrices entre 20 et -30 mV/ENH. Les ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) sont omniprésents avec des teneurs plus ou moins importantes (de 1,3 mg/l à 2 g/l). Les valeurs de conductivité sont élevées (de 3 à 18 mS/cm) avec un gradient d'amont en aval (maximum dans le piézomètre R11) c'est-à-dire en corrélation directe avec les teneurs des autres polluants (zinc, cuivre, sulfates...). Enfin l'étude comparée, des concentrations en ions ferreux et sulfates, avec la localisation des anciennes activités sur le site, indique que la présence d'au moins une partie de ces ions est due à la dissolution de la pyrite largement utilisée sur le site. Ceci expliquerait que les deux points de mesure (DP7 et R11) ayant les plus fortes teneurs en ions ferreux (respectivement 2,1 et 1,7 g/l) présentent également les plus fortes teneurs en sulfates (respectivement 10 et 17 g/l) et possèdent des pH acides (respectivement 4,0 et 4,5). En effet, l'oxydation de la pyrite en milieu aqueux et en présence d'oxygène dissous conduit à la production d'ions ferreux, d'ions sulfates et de protons (Gissinger-Bonnissel, 1997). Cette seconde zone peut être décrite comme étant la "zone réductrice" du site.

L'étude des eaux de la nappe montre ainsi clairement la présence d'un front d'oxydoréduction sur le site, à la limite des deux zones précédemment décrites. Au niveau de ce front, l'espèce oxydante (les chromates) rencontre les espèces réductrices (principalement  $\text{Fe}^{2+}$  en solution, peut-être des sulfures....) et une réaction d'oxydoréduction a lieu provoquant la chute brutale de la concentration en Cr(VI) et l'immobilisation rapide et totale du chrome dans le sol sous forme de Cr(III).

Des investigations ont été menées en parallèle sur les échantillons de sol prélevés à différents endroits et différentes profondeurs sur le site d'étude. Les résultats montrent que l'ensemble de la zone étudiée subit une forte pollution du remblai en cuivre, zinc et plomb sur 1 à 2 mètres de profondeur selon les endroits. Pour ce qui est de la répartition horizontale et verticale du chrome dans les sols, on constate tout d'abord une pollution de surface au niveau du remblai répartie de façon hétérogène. Plusieurs sources ponctuelles de contamination, héritées des anciennes activités du site, en seraient l'origine. Pour certains profils de sol, le Cr(VI) présent en surface a migré verticalement et contaminé tout l'horizon sablo-argileux sous les remblais. L'horizon argileux profond n'est pas atteint : il n'y a pas de Cr(VI) et les teneurs en  $\text{Cr}_{\text{tot}}$  sont

semblables à celles du fond géochimique. Enfin, un enrichissement en Cr(III) est constaté dans certains échantillons situés au niveau du battement de la nappe, ce qui serait cohérent avec un phénomène d'oxydoréduction réduisant et immobilisant le Cr(VI) de la nappe dans une frange de sol où interviennent de rapides variations des conditions physico-chimiques. L'étude du pH et de l'Eh des échantillons de sol indique que les échantillons sont situés dans le domaine de stabilité du chrome trivalent insoluble ( $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ ) et que les échantillons les plus pollués en chrome sont alignés le long de la limite de stabilité du couple  $\text{FeOOH}_{\text{amorphe}}/\text{Fe}^{2+}$ . Ainsi, il semble une nouvelle fois tout à fait possible que l'agent responsable de la réduction du Cr(VI) de la nappe soit  $\text{Fe}^{2+}$  dissous, cette réaction formant dans le sol du Cr(III) insoluble ( $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$  ?) et un oxy-hydroxyde de fer ( $\text{FeOOH}_{\text{amorphe}}$  ?).

Les informations sur la répartition du chrome au sein des échantillons sont fournies par l'analyse et la caractérisation des fractions granulométriques des échantillons WA-3, 23, 25, 27 et 28. Le chrome est d'une part concentré dans les fractions grossières (> 1 mm et 1mm-500  $\mu\text{m}$ ) avec des teneurs élevées (500 à 1300 mg/kg de fraction) en association avec de fortes teneurs en fer. Ces deux fractions sont composées quasiment en totalité de grains anthropogéniques et l'étude en microscopie électronique à balayage montre que certains grains sont fortement contaminés en chrome ainsi qu'en fer et en plomb. Cette pollution des fractions grossières dans les échantillons est dite "primaire" c'est-à-dire héritée des activités industrielles ayant eu lieu sur le site. D'autre part, la fraction argileuse (2-0  $\mu\text{m}$ ) des échantillons est également le lieu de l'accumulation du chrome (500 à 1000 mg/kg) puisque 60 à 70 % du chrome des échantillons (WA-3, 25 et 27) est concentré dans cette fraction. Elle est constituée majoritairement de montmorillonite et de façon minoritaire de kaolinite. L'étude en microscopie électronique en transmission permet d'affirmer que le chrome est réparti de façon homogène dans les particules de montmorillonite et qu'il n'existe pas de dépôts d'oxy-hydroxydes de fer et/ou de chrome à leur surface. Dans la littérature (Bakas *et al.*, 1994 ; Dublin *et al.*, 1994 ; Wilson, 1994), il est montré que des insertions d'oxy-hydroxydes de fer, d'aluminium ou de chrome dans l'espace interfoliaire sont possibles. En laboratoire, les auteurs réussissent à insérer des complexes cationiques métalliques composés d'Al(III), de Cr(III) ou de Fe(III) entre les feuillets de la montmorillonite et un traitement thermique (environ 500°C) permet la transformation des complexes en piliers d'oxydes métalliques de taille nanométrique entre les feuillets de la montmorillonite. Dublin *et al.* (1994) démontrent l'insertion d'oxy-hydroxyde de chrome entre les feuillets de montmorillonite sans pouvoir toutefois en déterminer la structure. Ils concluent que, dans les environnements contaminés en

chrome, les argiles avec des espaces interfoliaires variables (typiquement les smectites) pourraient servir de lieu de stockage du Cr(III).

La fraction granulométrique 2-0  $\mu\text{m}$  concentre également 50 à 60 % du fer des échantillons (concentrations de l'ordre de 50 g/kg) à la fois sous forme de grains d'oxy-hydroxyde de fer (goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$ ) et de fer constituant le réseau cristallin de la montmorillonite. Cette argile étant naturellement riche en fer, il est impossible de déceler si une partie de ce fer est associé au chrome présent. Le problème reste de savoir si la montmorillonite joue uniquement le rôle d'un "piège" au Cr(III) ou si elle intervient dans la réaction d'oxydoréduction. En effet, l'étude en spectroscopie Mössbauer a mis en évidence que 3 % du fer contenu dans les particules de montmorillonite de l'échantillon WA-27 (échantillon pollué en chrome et prélevé au niveau du battement de la nappe) est ferreux. Pour ce qui est de l'échantillon WA-28 (prélevé en profondeur dans le même profil de sol que WA-27), 7 % du fer de constitution est ferreux. Cette différence est soit due au fait qu'en profondeur l'échantillon est plus réduit soit qu'une oxydation partielle du fer ferreux par les chromates de la nappe a eu lieu. Dans ce dernier cas, le Fe(II) entrant dans le processus de réduction du Cr(VI) ne proviendrait pas seulement des ions  $\text{Fe}^{2+}$  de la nappe mais aussi des fers ferreux contenus dans les sites octaédriques des particules de montmorillonite.

La forte concentration en chrome de la fraction argileuse des échantillons est décrite comme étant une pollution "secondaire", c'est-à-dire liée à l'accumulation dans la matrice argileuse de chrome importé. Les particules de montmorillonite sont ainsi le lieu de piégeage du Cr(III) dans les sols.

Les résultats obtenus sur les échantillons d'eaux et de sols du site convergent vers l'hypothèse que le Fe(II) est l'acteur principal dans la réaction de réduction des chromates, observés dans la nappe. La suite du travail sera dès lors axée sur la réactivité des chromates vis à vis du Fe(II). L'objectif est de réaliser, en laboratoire, la réaction d'oxydation de chromates par différents porteurs de Fe(II). Un soin particulier sera donné à la caractérisation des produits Cr(III)/Fe(III) finals formés.

## **CHAPITRE IV**

# **REDUCTION DES IONS CHROMATES PAR DES PORTEURS DE FER DIVALENT**

## IV. REDUCTION DES IONS CHROMATES

### PAR DES PORTEURS DE FER DIVALENT

#### IV.1. Introduction

Les résultats des investigations menées sur le site d'étude indique que l'immobilisation du chrome dans les sols est fortement liée à la réactivité des chromates vis à vis du fer (II). L'objectif de ce chapitre est de présenter l'étude de laboratoire entreprise pour préciser la nature des phases solides issues de la réaction entre Cr(VI) et Fe(II). La réactivité de trois solides porteurs de Fe(II) est étudiée ; l'hydroxyde ferreux, les rouilles vertes chlorurée et sulfatée ainsi que celle d'une solution d'ions ferreux. La structure de chacun des produits solides d'oxydation est étudiée. Généralement, l'oxydation des solides porteurs de Fe(II) utilisés dans cette étude conduit à la formation de différents oxy-hydroxydes de fer (goethite, lépidocrocite, magnétite, ferrihydrite...), leur nature dépendant des conditions de travail et du type d'oxydant utilisé ( $O_2$ ,  $H_2O_2$ ...).

Le premier paragraphe de ce chapitre rassemble quelques éléments de bibliographie sur la minéralogie des oxy-hydroxydes de fer, leur mode de synthèse et leurs substitutions éventuelles. Puis, les résultats obtenus sont exposés en étant précédés d'une rapide présentation du protocole expérimental de synthèse ainsi que des méthodes de caractérisation des solides utilisées dans ce chapitre.

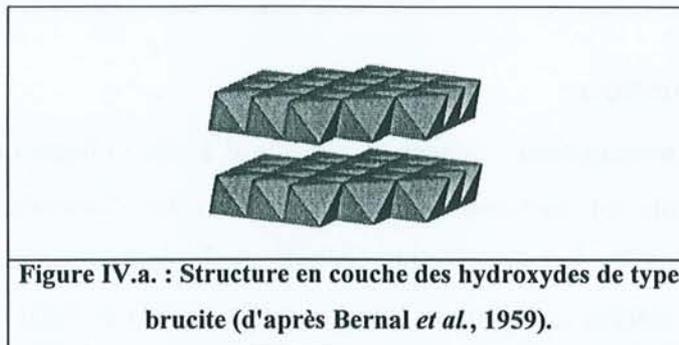
#### IV.2. Etude de composés de type oxy-hydroxydes de fer

##### IV.2.1. Structure et réactivité des composés porteurs de Fe(II)

###### IV.2.1.1. L'hydroxyde ferreux

Ce composé ( $Fe(OH)_2$ ) a une structure cristalline du même type que celle de la brucite ( $Mg(OH)_2$ ). La maille est hexagonale avec  $a = 0,326$  nm et  $c = 0,460$  nm (Bernal *et al.*, 1959 ; Cornell & Schwertmann, 1996). La structure est constituée de couches d'octaèdres  $Fe(OH)_6$  déformés et empilés selon la direction [001]. Les anions  $OH^-$  sont donc organisés selon un empilement hexagonal compact (hcp) de séquence ...ABAB... . Les cations  $Fe^{2+}$  occupent seulement la moitié des sites octaédriques (coordinnence 6) formés par les couches d'hydroxyles. Il en résulte une structure dans laquelle on a alternance d'une couche de sites

octaédriques vacants et d'une couche de sites octaédriques occupés par des  $\text{Fe}^{2+}$  (Bernal *et al.*, 1959 ; Cornell & Schwertmann, 1996). Ainsi, la séquence est ...AcB□AcB... où A et B représentent les couches d'ions  $\text{OH}^-$ , c celle du fer divalent et □ la couche vacante.



Ce composé blanc est synthétisé en laboratoire par précipitation en milieu basique ( $\text{NaOH}$ ) d'une solution d'ions ferreux ( $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ...). Cette précipitation doit être réalisée en l'absence d'oxygène (sous azote ou argon) (Bernal *et al.*, 1959 ; Detournay *et al.*, 1974 ; Lutz *et al.*, 1994 ; Cornell & Schwertmann, 1996).

L'hydroxyde ferreux est extrêmement sensible à l'oxydation et par action de l'oxygène sa couleur vire au vert avant de former le ou les produits finals d'oxydation : goethite, lépidocrocite, magnétite. La nature des produits finals dépend de paramètres comme le rapport des concentrations initiales en  $\text{Fe(II)}$  et en  $\text{OH}^-$ , le débit d'air arrivant dans le réacteur, la quantité de  $\text{Fe(OH)}_2$  à oxyder (Detournay *et al.*, 1974). Néanmoins, la structure de  $\text{Fe(OH)}_2$  est conservée tant que le fer ferrique représente moins de 10 % du fer total (Bernal *et al.*, 1959). Il est à noter qu'en milieu très alcalin,  $\text{Fe(OH)}_2$  est caractérisé par une couleur vert-bleu non liée à des phénomènes d'oxydation et lui permettant de garder la structure cristallographique présentée ci-dessus (Bernal *et al.*, 1959). Lors d'une oxydation violente de  $\text{Fe(OH)}_2$  par ajout sur celui-ci d'un oxydant fort (solution de peroxyde d'hydrogène ou de persulfate d'ammonium), le produit final d'oxydation est mal cristallisé ou amorphe (Bernal *et al.*, 1959).

#### IV.2.1.2. Les rouilles vertes

Ces composés sont des sels d'hydroxyde de  $\text{Fe(II)-Fe(III)}$  métastables. Elles se forment en temps que composés intermédiaires lors de l'oxydation du fer métal ou de l'hydroxyde ferreux en produits finals d'oxydation. Elles sont constituées, comme l'hydroxyde ferreux, de feuillets composés d'hydroxyles et d'atomes de fer mais une partie des  $\text{Fe(II)}$  étant oxydée en

Fe(III), les feuillets sont alors chargés positivement. Pour restaurer la neutralité, des charges négatives sous forme d'ions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ...) s'insèrent entre les feuillets d'hydroxyde de fer (Génin *et al.*, 1996 ; Génin *et al.*, 1998).

Leur classification en rouilles vertes I ou II est due à Bernal *et al.* (1959) et souligne l'existence de deux formes cristallographiques différentes :

- la rouille verte de type I avec une structure rhomboédrique et une séquence d'empilement ...ABCBCACAB...décrit par ces auteurs avec l'ion chlorure en anion d'intercalation interfoliaire,

- la rouille verte de type II avec une structure hexagonale et une séquence d'empilement ...ABAC...l'anion d'intercalation n'étant pas mentionné par ces auteurs de façon précise.

Depuis, les rouilles vertes ont fait l'objet de nombreuses études mais l'historique des découvertes ne constitue pas l'objet de ce point de bibliographie. Ne sera exposé ici que les résultats communément admis sur les structures cristallographiques des rouilles vertes afin d'avoir les outils nécessaires à la compréhension des mécanismes d'oxydation de ces composés.

#### ❖ *Les rouilles vertes I*

Ces composés sont synthétisés en présence d'anions de type halogénures ou de molécules anioniques planes (carbonates...) qui vont s'insérer entre les couches. La formule chimique de la rouille verte de type I formée en présence d'ions chlorures  $\text{Cl}^-$ , déterminée par Refait & Génin (1993), est la suivante :  $[\text{Fe}_3^{(II)} \text{Fe}^{(III)} (\text{OH})_8] [\text{Cl}, 4 \text{H}_2\text{O}]$ . Le taux de chloruration  $\text{Cl}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  est de 1/4 et le rapport  $\text{Fe(III)}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  est également de 1/4. Par conséquent, le rapport  $\text{Cl}/\text{Fe(III)}$  vaut 1, ce qui confirme que les chlorures interfoliaires compensent les charges positives des feuillets dues à l'oxydation des Fe(II) en Fe(III). Oxydation et chloruration sont donc intimement liées.

Les rouilles vertes de type I peuvent insérer entre leurs feuillets d'autres anions. Ainsi la rouille verte I carbonatée a été identifiée par Stampfl en 1969 comme produit de corrosion de canalisations d'eau du réseau urbain. Ces rouilles vertes ont été par la suite largement étudiées par Taylor et Murad (Taylor, 1980 ; Murad et Taylor, 1986) qui ont proposé une formule chimique générale :  $[\text{Fe}_x^{(II)} \text{Fe}_2^{(III)} (\text{OH})_{2x+4}] [\text{CO}_3, (x-2) \text{H}_2\text{O}]$  où x varie de 4 à 6. Enfin, les travaux de Drissi *et al.* (1995) ont permis de préciser la formule chimique comme étant :  $[\text{Fe}_4^{(II)} \text{Fe}_2^{(III)} (\text{OH})_{12}] [\text{CO}_3, 2 \text{H}_2\text{O}]$ .

Les rouilles vertes de type I peuvent également insérer des bromures ou des fluorures dans

leurs structures (Bernal *et al.*, 1959). Pour terminer et beaucoup plus récemment une rouille verte I sulfatée a été mise en évidence par Simon (1998) de formule chimique :  $[\text{Fe}_6^{(II)}\text{Fe}_2^{(III)}(\text{OH})_{16}][\text{SO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ .

Les diffractogrammes de rouilles vertes I sont semblables quelque que soit l'anion d'intercalation. Elles possèdent toute la même organisation cristalline avec des paramètres de maille voisins et l'anion présent dans le milieu aqueux de synthèse s'insère entre leurs feuillets.

#### ❖ *Les rouilles vertes II*

Les rouilles vertes de type II possèdent, un anion d'intercalation interfoliaire de plus gros encombrement stérique que les anions cités précédemment puisqu'il est tridimensionnel. De plus, l'organisation cristallographique n'est pas similaire à celle des rouilles vertes de type I (Génin *et al.*, 1998). La rouille verte II sulfatée a fait l'objet de nombreux travaux (Bernal *et al.*, 1959 ; Detournay *et al.*, 1974 ; Olowe, 1988 ; Hansen *et al.*, 1994 ; Génin *et al.*, 1996). Les plus récents d'entre eux, admettent généralement la formule chimique suivante :  $[\text{Fe}_4^{(II)}\text{Fe}_2^{(III)}(\text{OH})_{12}][\text{SO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ . Néanmoins leurs résultats divergent quant au nombre  $n$  de molécules d'eau : Olowe (1988) propose  $n = 2$  puis Hansen *et al.* (1994) présentent une formule avec  $n = 3$  et enfin, très récemment, Simon (1998) a démontré que 8 molécules d'eau pour un ion sulfate étaient en position interfoliaire.

Dans cette dernière étude (Simon, 1998), d'autres rouilles vertes de type II ont été identifiées : les rouilles vertes insérant des ions sélénates ( $\text{SeO}_4$ ) et thiosulfates ( $\text{S}_2\text{O}_3$ ) ont été synthétisées et caractérisées.

Ces différentes rouilles vertes, formées en temps que produits de corrosion du fer, montrent combien les anions présents dans le milieu liquide jouent un rôle important en induisant la formation de la rouille verte leur correspondant.

#### ❖ *Les rouilles vertes naturelles*

La première découverte de ces hydroxydes de Fe(II)-Fe(III) hors laboratoire remonte à 1969 : la rouille verte I carbonatée a été identifiée par Stampfl comme produit de corrosion de canalisations d'eau du réseau urbain. Depuis d'autres travaux ont montré que ces rouilles vertes existent dans le milieu naturel : la rouille verte II sulfatée a été identifiée comme étant le produit de la corrosion de palplanches en acier dans la zone portuaire de Boulogne sur mer (Génin *et al.*, 1991). Cette rouille verte sulfatée a été trouvée en présence de bactérie sulfato-réductrices. Plus récemment, un composé de type rouilles vertes a été découvert dans les sols hydromorphes de la forêt de Fougères en Bretagne (Trolard *et al.*, 1996 ; Trolard *et al.*, 1997)

et il a été proposé pour ce nouveau minéral naturel le nom de fougérite. Il semble que dans ce cas l'anion d'intercalation soit  $\text{OH}^-$  et la formule proposée pour ce minéral est :  $[\text{Fe}^{(\text{II})} \text{Fe}^{(\text{III})} (\text{OH})_4] [\text{OH}]$ . Cette étude est la première permettant de mettre en évidence la formation d'une rouille verte dans le milieu naturel sans intervention anthropique. Les travaux qui lui font suite (Abdelmoula M. *et al.*, 1998) montrent que ce minéral existe dans une zone bien précise du profil pédologique et qu'il s'oxyde en profondeur avec un rapport  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$  diminuant progressivement pour être transformé en lépidocrocite à son stade final d'oxydation. Ces auteurs avancent l'hypothèse que ce minéral provienne de la réduction du fer (III) de la roche granitique du substratum par voie bactérienne anaérobie.

Il semble que la formation de rouilles vertes dans le milieu naturel (rouille verte sulfatée en milieu marin, fougérite dans les sols hydromorphes) soit liée à des phénomènes de réduction du fer (III) par voie bactérienne anaérobie, les bactéries utilisant alors un autre accepteur final d'électrons que l'oxygène dans leur mécanisme de dégradation des nutriments.

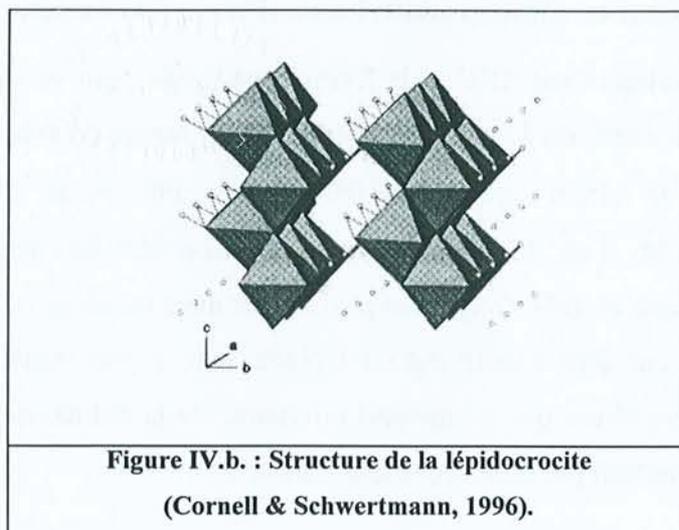
Les rouilles vertes étant des composés porteurs de fer (II), leur existence dans le milieu naturel constitue une voie potentielle pour la dépollution de sols contenant des oxydants (nitrates, chromates...).

#### **IV.2.2. Structure des produits finals d'oxydation**

Ce paragraphe a pour but de donner quelques propriétés structurales concernant différents oxy-hydroxydes de fer qui seront rencontrés dans la suite de ce travail. Leurs caractéristiques générales (cristallographiques, morphologiques), leurs substitutions éventuelles, leurs modes de synthèse en laboratoire et leurs occurrences dans l'environnement sont exposées.

##### **IV.2.2.1. La lépidocrocite**

La lépidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$  cristallise dans le système orthorhombique avec des paramètres de maille égal à :  $a = 0,388 \text{ nm}$ ,  $b = 1,253 \text{ nm}$  et  $c = 0,306 \text{ nm}$  ( Bernal *et al.*, 1959 ; Cornell & Schwertmann, 1996). La structure est composée de couches d'anions ( $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ ) placées perpendiculairement à l'axe  $b$  et reliées les unes aux autres par des liaisons hydrogènes. Les  $\text{Fe}(\text{III})$  occupent les sites octaédriques entre les anions (Cornell & Schwertmann, 1996). La lépidocrocite peut être considérée comme une double chaîne d'octaèdres  $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$  croissant parallèlement à l'axe  $c$  (figure IV.b.).



Les cristaux de lépidocrocite ont généralement une forme en plaquettes allongées selon la direction c. La taille des cristaux est de l'ordre de 0,5 à 1  $\mu\text{m}$  de long, 0,1 à 0,2  $\mu\text{m}$  de large et moins de 0,1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La face de plus grande extension spatiale est le plan 010 (Cornell & Schwertmann, 1996).

La substitution des atomes de fer par d'autres cations dans la structure de la lépidocrocite est décrite dans la littérature. Les travaux de De Grave *et al.* (1996) montrent que les spectres obtenus en spectrométrie Mössbauer diffèrent si la lépidocrocite est pure ou substituée par des atomes d'aluminium. Comme le composé substitué est moins bien cristallisé que le composé pur, on assiste à un élargissement des pics du sextuplet des spectres Mössbauer enregistrés à 8 K. Le champ hyperfin s'élargit lorsque le taux de substitution augmente selon un modèle asymétrique. Les auteurs proposent la relation empirique suivante :

$$H_{\text{hf}} = 505,4 - 33X - 0,036 S \quad (r^2 = 0,96, n = 19)$$

Où  $H_{\text{hf}}$  est le champ hyperfin, X le taux de substitution ( $\gamma\text{-Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{OOH}$ ) et S l'aire spécifique en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

L'augmentation du taux de substitution entraîne une diminution de la taille des grains ce qui explique l'augmentation de l'aire spécifique. Un taux de substitution maximum de 10 % en mole est trouvé par ces auteurs.

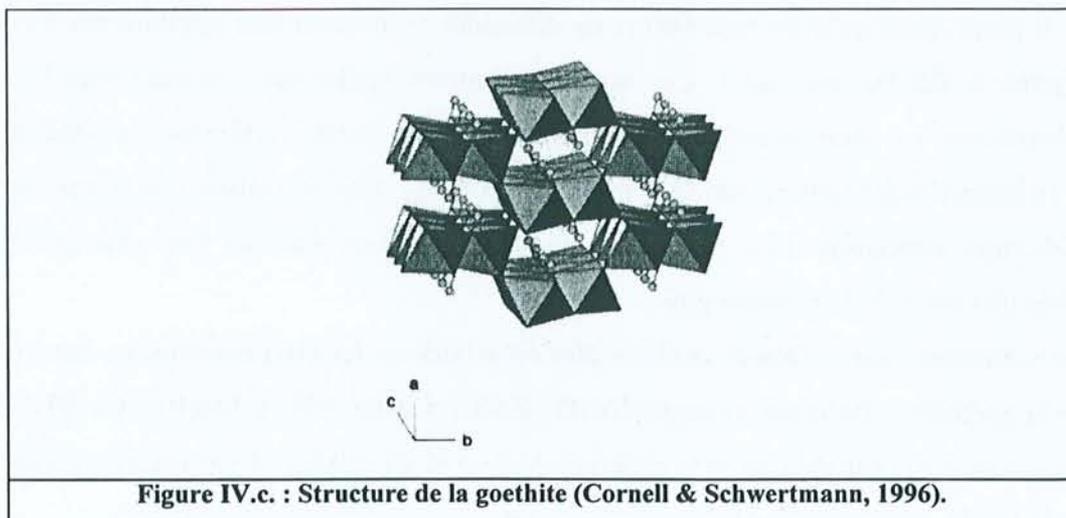
La substitution des atomes de fer par ceux de chrome dans la lépidocrocite a également été étudiée (Morales *et al.*, 1990), car les rayons ioniques de Fe(III) et Cr(III) sont relativement proches (respectivement 0,55 et 0,62 Å, Lide, 1995). Morales *et al.* (1990) montrent, par diffraction des rayons X, que la substitution engendre une diminution notablement de la cristallinité traduite par un élargissement des pics de diffraction. Le paramètre a augmente

tandis que  $b$  diminue et on assiste à une augmentation du volume de la maille pour des taux de substitution croissants. La substitution en chrome semble inhiber le développement des cristaux de lépidocrocite ce qui peut être attribué au fait que le chrome s'insère mal dans le réseau cristallin de l'hydroxyde de fer. La structure orthorhombique de  $\gamma$ -FeOOH semble être maintenue pour des taux de substitution inférieurs à 5 % atomique.

La lépidocrocite, bien que beaucoup moins commune dans l'environnement que la goethite, a été identifiée dans de nombreux sols naturels à travers le monde (Cornell & Schwertmann, 1996). Elle est très présente dans des milieux rédoxomorphiques comme par exemple dans un sol subissant des alternances saisonnières de conditions oxydantes puis réductrices. Les conditions anaérobies pendant la saison humide conduisent à la formation de  $\text{Fe}^{2+}$  qui sera plus tard oxydé en lépidocrocite lorsque l'oxygène sera disponible dans le système formant ainsi des marbrures, vécules ou concrétions ocre. La lépidocrocite est, par conséquent, la signature d'une présence passée d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ . La lépidocrocite n'est pas rencontrée dans les sols calcaires où la présence de carbonates en solution favorise la formation de goethite.

#### IV.2.2.2. La goethite

Cet oxy-hydroxyde de fer ( $\alpha$ -FeOOH) possède une maille orthorhombique de paramètres  $a = 0,459$  nm,  $b = 0,994$  nm et  $c = 0,301$  nm (Bernal *et al.*, 1959). La structure est composée d'arrangements hexagonaux compacts d'anions ( $\text{OH}^-$  et  $\text{O}^{2-}$ ) empilés selon la direction  $[100]$ . Les  $\text{Fe}^{3+}$  occupent la moitié des sites octaédriques entre les couches d'anions et sont disposés en doubles rangs séparés les uns des autres par un double rang de sites inoccupés (Cornell & Schwertmann, 1996). La figure IV.c. présente la structure de la goethite avec ses doubles chaînes d'octaèdres.



Les cristaux de goethite peuvent avoir de nombreuses formes et la taille peut varier de quelques dizaines de nanomètres jusqu'à plusieurs microns. La forme de base est dite aciculaire et les cristaux, allongés selon la direction *c*, forment ainsi des sortes de bâtonnets à facettes plus ou moins nombreuses (Cornell & Schwertmann, 1996).

La substitution des atomes de fer par d'autres cations dans la structure de la goethite est largement décrite dans la littérature. Les goethites naturelles sont très souvent substituées par de l'aluminium (McBride, 1994 ; Cornell & Schwertmann, 1996). Cela s'explique par le fait que le rayon ionique de  $\text{Al}^{3+}$  étant plus petit que celui de  $\text{Fe}^{3+}$  (respectivement 0,54 et 0,55 Å, Lide, 1995), environ 1/3 des atomes de fer peuvent être remplacés par des atomes d'aluminium dans le réseau cristallin des goethites naturelles. De plus, l'abondance de l'aluminium dans les roches et les sols, sa mobilisation simultanée à celle du fer lors de l'altération des roches expliquent l'incorporation importante de cet élément dans les oxydes de fer.

Dans les goethites synthétiques substituées par de l'aluminium, une relation linéaire a été établie entre le taux de substitution *X* et le paramètre de maille *c* (Schwertmann & Carlson, 1994) :

$$\Delta c = 0,3024 - 0,017 X \quad (r^2 = 0,95, n = 106) \quad \text{où } X = \text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe})$$

Le même type de relation peut être établi pour le paramètre de maille *a*. L'augmentation du taux de substitution en aluminium dans le réseau cristallin diminue la taille des cristaux : la croissance cristalline est inhibée par la présence de quantité de plus en plus importante d'aluminium dans le milieu de synthèse (Cornell & Schwertmann, 1996).

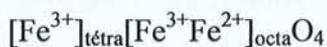
L'étude menée sur l'incorporation de chrome dans la structure de la goethite (Schwertmann *et al.*, 1989) montre que cette substitution génère une stabilisation très forte de la structure du composé. En effet, une goethite pure est totalement dissoute dans l'acide chlorhydrique (6 M) en 8 jours alors qu'il en faut 660 pour dissoudre totalement une goethite substituée par du chrome à 7,8 % (en mole). Ces auteurs montrent également, comme dans le cas d'une substitution en aluminium, que les paramètres de maille diminuent lorsque le taux de substitution augmente et que la présence de Cr(III) dans le milieu réactionnel empêche la croissance cristalline. Les cristaux de goethite substituée chrome sont plus petits et moins épais que ceux de la goethite pure.

De nombreux autres cations peuvent être substitués au fer (III) octaédrique dans la structure de la goethite : citons par exemple Ni(II), Zn(II), Cd(II), V(III), Mn(III), Co(III). Le taux de substitution est variable selon le cation et dépend de sa valence et son rayon ionique.

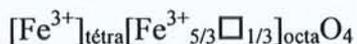
La goethite est l'oxy-hydroxyde de fer le plus répandu dans les sols de par sa grande stabilité thermodynamique.  $\alpha$ -FeOOH est donc présent à toutes les latitudes sur notre globe, en zone tempérée, humide et froide (McBride, 1994). La goethite donne une couleur brun-jaune aux profils pédologiques et peut être concentrée localement dans des concrétions. Deux voies de formation de la goethite dans les sols naturels sont connues. La dissolution de composés porteurs de fer (II) (silicates, carbonates ou sulfures de fer) entraîne la libération du fer qui est oxydé en goethite dans un milieu oxygène. La seconde voie est une transformation de la ferrihydrite en goethite. En effet, ce mode de formation a lieu lorsque les  $\text{Fe}^{2+}$  présents dans le milieu sont rapidement oxydés favorisant ainsi la formation de ferrihydrite. Cette dernière est ensuite transformée en goethite ce qui explique leurs présences communes dans certains sols. La goethite est synthétisée en laboratoire par oxydation, grâce à l'oxygène atmosphérique, de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  à forte concentration et en milieu sulfaté (Detournay *et al.*, 1974). Elle est également le produit final d'oxydation de la rouille verte carbonatée (Drissi *et al.*, 1995).

#### IV.2.2.3. La magnétite

La magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) est un oxyde ferreux-ferrique possédant une structure cristalline de type spinelle inverse avec un réseau cubique à faces centrées d'ions  $\text{O}^{2-}$ . Son paramètre de maille est  $a = 0,839$  nm (Bernal *et al.*, 1959). La structure de la magnétite est caractérisée par la distribution des ions ferreux et de la moitié des ions ferriques dans la moitié des sites octaédriques formés par les ions  $\text{O}^{2-}$ . L'autre moitié des ions ferriques occupe le huitième des sites tétraédriques (Jolivet *et al.*, 1994). Le contenu de la maille peut s'écrire :



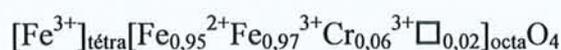
La magnétite stoechiométrique possède donc un rapport Fe(II)/Fe(III) de 0,5. Elle peut également être lacunaire c'est-à-dire que des ions ferreux octaédriques sont remplacés par des sites inoccupés, le stade ultime étant la maghémite, lorsqu'il ne reste plus de fer (II). La maille s'écrira alors :



où  $\square$  représente les lacunes cationiques du sous-réseau octaédrique (Jolivet *et al.*, 1994).

Les magnétiques naturelles et de synthèse sont caractérisées le plus souvent par des cristaux octaédriques. Une température imposée lors de la synthèse joue un rôle important sur la taille et la forme des cristaux. La synthèse en milieu aqueux et à température inférieure à  $100^\circ\text{C}$  permet de former des cristaux petits ( $< 0,1 \mu\text{m}$ ) octaédriques, cubiques ou arrondis. En revanche, la synthèse hydrothermale produit des cristaux octaédriques pouvant atteindre 10 mm (Cornell & Schwertmann, 1996).

La substitution de la magnétite a fait l'objet de nombreuses études. Les travaux de Sidhu *et al.* (1978 ; 1980) ont permis de réaliser la synthèse de magnétique substituée par du cobalt, zinc, nickel, cuivre, manganèse et chrome. Les atomes de cobalt, nickel, zinc sont distribués de façon aléatoire dans la structure et se substituent aux fer (II) octaédriques. En revanche, les courbes de dissolution montrent que le manganèse et le cuivre sont accumulés vers la périphérie des grains tandis que le chrome a une tendance à se concentrer vers le cœur des grains. L'aluminium est également capable de s'insérer dans le réseau cubique des magnétites (Schwertmann & Murad, 1990). Lorsque le taux de substitution est faible (< 0,15) la substitution se fait préférentiellement en sites tétraédriques en remplacement des Fe(III), ceci pouvant être expliqué par des raisons d'encombrement stérique. Pour des taux supérieurs à 0,15, les Al se substituent aux Fe(III) octaédriques et on constate alors une déformation et une diminution de la taille des cristaux (le paramètre de maille a diminué de façon linéaire lorsque le taux en Al augmente), ce phénomène étant accompagné par l'apparition de goethite. Lorsque le taux de substitution atteint 0,3 la magnétite a totalement disparue au profit de la goethite ce qui indique que la capacité de la structure spinelle de la magnétite à incorporer l'aluminium est limitée. La structure de la goethite tolérant plus d'aluminium substitué permet d'expliquer pourquoi elle remplace la magnétite lorsque l'on travaille avec de grandes concentrations en aluminium. D'autres auteurs (Jolivet *et al.*, 1994) montrent également que la synthèse d'oxydes spinelles substitués n'est pas aisée et conduit le plus souvent à une ségrégation dans des phases distinctes et que, lorsqu'elle a lieu, l'incorporation de cations dans la structure n'est réalisée qu'en faible quantité. Néanmoins, une magnétite substituée chrome a été mise en évidence dans des sols tropicaux du Brésil (Fabris *et al.*, 1997). Un horizon pédologique magnétique s'est développé dans un sol de stéatite (silicate de magnésium) où la magnétite est présente dans toutes les fractions granulométriques. La formule proposée par ces auteurs est :



La magnétite est un minéral communément rencontré dans la croûte terrestre, très répandue dans les sols tropicaux et subtropicaux. Elle peut être trouvée dans tout le profil mais est le plus souvent accumulée en surface. Elle est soit dispersée dans la matrice, soit concentrée en concrétions (Cornell & Schwertmann, 1996).

Sa synthèse en milieu aqueux, à température inférieure à 100°C, à partir de précipités de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  à pH neutre (Sidhu *et al.*, 1978), conduit à la formation de grains très fins (< 0,1  $\mu\text{m}$ ) arrondis, cubiques ou octaédriques. Des grains plus gros (0,03 à 1,1  $\mu\text{m}$ ) octaédriques ou sphériques sont obtenus en oxydant une rouille verte avec  $\text{KNO}_3$  à pH entre 6 et 10. La

magnétite peut également être synthétisée par oxydation à l'air d'hydroxyde ferreux précipité avec un rapport  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{OH}^-]$  de 0,5 en milieu sulfaté ou chloruré (Olowe *et al.*, 1989).

#### IV.2.2.4. La ferrihydrite

Ce minéral a été nommé ainsi par Chukhrov *et al.* en 1973 et qu'il soit synthétique ou naturel, sa structure présente un faible ordre à longue distance. La structure est basée sur un arrangement hexagonal compact des anions où les Fe(III) occupent les sites octaédriques formés par les  $\text{OH}^-$  et  $\text{O}^{2-}$ . Néanmoins, une grande quantité de sites restent inoccupés. De plus, deux degrés de cristallinité existent pour la ferrihydrite donnant deux diffractogrammes différents : la forme la moins bien cristallisée est appelée ferrihydrite-2 raies en raison de son diffractogramme qui ne présente que deux pics correspondant à des distances inter-réticulaires de 0,252 nm et 0,145 nm qui sont les distances Fe-Fe principalement rencontrées dans la structure. La ferrihydrite-6 raies présente un diffractogramme avec 4 pics supplémentaires correspondant à des distances inter-réticulaires de 0,221, 0,196, 0,172 et 0,148 nm. La formule proposée est :  $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (Towe & Bradley, 1967). Dans le cas de la ferrihydrite-2 raies, la structure correspond à un arrangement plan de 4 octaèdres  $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$  sans empilement perpendiculaire au plan.

Les cristaux de ferrihydrite sont de très petites particules, de forme plus ou moins sphériques. Les particules de ferrihydrite 6-raies sont clairement individualisées et font 4 à 6 nm alors que celle de ferrihydrite 2-raies sont agrégées et difficilement identifiables. On estime leurs tailles à 2-3 nm (Cornell & Schwertmann, 1996).

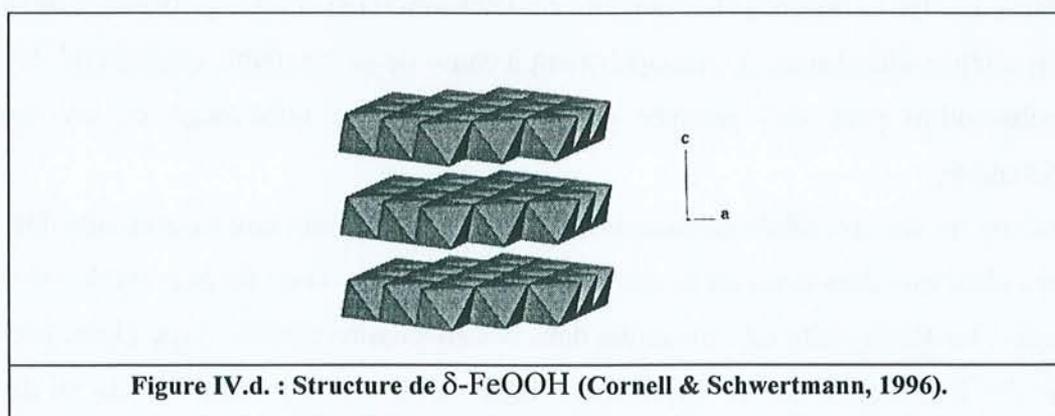
L'incorporation dans la structure de la ferrihydrite de cations est très difficile à mettre en évidence par les techniques classiques de caractérisation des solides (diffraction des rayons X, spectrométrie Mössbauer...), principalement à cause de sa très faible cristallinité. Néanmoins, la substitution peut être prouvée par des analyses en infra-rouge ou en microscopie électronique.

En raison de ses propriétés métastables, la ferrihydrite ne peut être trouvée que dans des sols jeunes ainsi que dans ceux où la transformation en un oxyde de fer plus stable est inhibée ou retardée. La ferrihydrite est rencontrée dans des sols hydromorphes (type gleys, pseudogleys) où le Fe(II) présent a été très rapidement oxydé comme cela peut-être le cas au niveau d'un plafond de nappe phréatique à la limite entre l'horizon oxique et la zone saturée (Cornell & Schwertmann, 1996). Ce minéral est présent également dans des podzols, en association avec des teneurs importantes en matières organiques.

La synthèse de ferrihydrite peut être réalisée de différentes manières. La neutralisation d'une solution de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  par  $\text{NH}_4\text{OH}$  pour arriver à un pH de 7,5 conduit à la formation de ferrihydrite-2 raies (Murad & Schwertmann, 1980), tandis que la ferrihydrite-6 raies est obtenue en hydrolysant à  $85^\circ\text{C}$  une solution de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (Towe & Bradley, 1967) ou encore en faisant passer de l'oxygène sur une solution de  $\text{FeCl}_2$  à pH 7 en présence de  $\text{SiO}_2$  afin d'inhiber la formation de lépidocrocite (Murad & Schwertmann, 1980).

#### IV.2.2.5. $\delta$ -FeOOH

$\delta$ -FeOOH est un composé de synthèse isostructural de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Sa maille est hexagonale compacte de paramètre  $a = 0,294 \text{ nm}$  et  $c = 0,450 \text{ nm}$  (Bernal *et al.*, 1959 ; Cornell & Schwertmann, 1996). Un minéral très similaire existe dans les sols : la feroxyhyte encore appelée  $\delta'$ -FeOOH avec des paramètres de maille  $a = 0,293 \text{ nm}$  et  $c = 0,456 \text{ nm}$ . Ce minéral a été trouvé sous forme de précipités dans des sols finlandais de gravières, sûrement formés par oxydation très rapide de  $\text{Fe}(\text{II})$  contenu dans l'eau de ruissellement (Carlson & Schwertmann, 1980). La structure de  $\delta$ -FeOOH est basée sur un arrangement hexagonal compact des anions ( $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ ) avec les  $\text{Fe}(\text{III})$  distribués sur la moitié des sites octaédriques (Bernal *et al.*, 1959). La structure peut être représentée comme étant constituée de feuillets d'octaèdres empilés (Figure IV.d.). L'arrangement des anions dans le réseau est désordonné et on note un déplacement des  $\text{Fe}(\text{III})$  par rapport au centre des octaèdres ce qui confère à ce minéral une structure mal cristallisée. Les deux composés, naturel et synthétique, possèdent ce défaut de structure et pour la feroxyhyte les  $\text{Fe}(\text{III})$  sont distribués dans tous les sites octaédriques.



Les cristaux de  $\delta$ -FeOOH sont de fines plaquettes, qui selon le mode de synthèse, sont hexagonales plus ou moins arrondies. Leur taille est de l'ordre de  $0,1 \mu\text{m}$ .

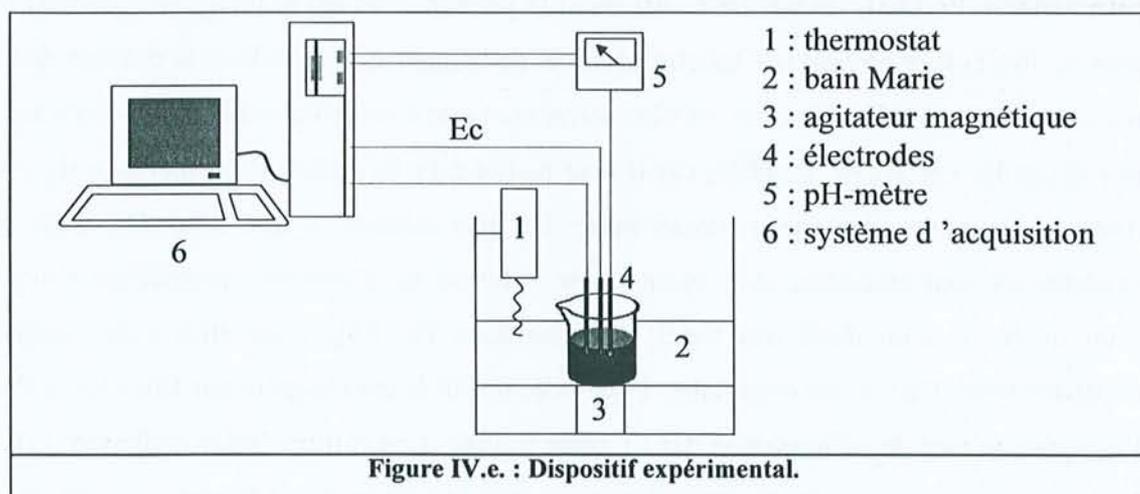
Muller *et al.* (1979) ont étudiés la substitution de  $\delta$ -FeOOH par des cations divalents et des composés de type  $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}$  ont été synthétisés avec  $X = 0,1$  pour  $M = \text{Ca}$ ,  $X = 0,35$  lorsque  $M = \text{Mg}$  ou  $\text{Cd}$  et  $x = 0,4$  pour  $M = \text{Zn}$ . Le désordre cristallin est d'autant plus important que la substitution est importante et les cristaux présentent des plaquettes plus petites, moins régulières que dans le cas de  $\delta$ -FeOOH pur.

La synthèse de  $\delta$ -FeOOH en laboratoire peut être réalisée de différentes façons. La méthode la plus utilisée consiste en une oxydation violente d'un hydroxyde ferreux avec un oxydant puissant tel que  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou du persulfate (Muller *et al.*, 1979 ; Cornell & Schwertmann, 1996). Une autre voie de synthèse réside dans l'oxydation par  $\text{O}_2$  d'un hydroxyde ferreux en milieu très basique ( $\text{pH} = 12$ ) (Olowe *et al.*, 1994 ; Cornell & Schwertmann, 1996).

### IV.3. Protocole expérimental

#### IV.3.1. Dispositif expérimental

Toutes les réactions de réduction des chromates sont réalisées dans un volume réactionnel de 200 ml, dans un b cher de 400 ml, agit  en permanence à l'aide d'un barreau aimanté (500 tours/min) et thermostaté à 25 C. Un suivi du potentiel d'oxydoréduction et du pH est réalisé respectivement grâce à une électrode de platine plus une électrode au calomel saturée et à une électrode de verre combinée (KCl). L'ensemble des mesures est enregistré *via* un système informatique. Le dispositif est présenté par la figure IV.e..



Lorsque l'expérience est terminée, le produit final d'oxydation est récupéré par filtration (filtre papier, filtration moyenne, Prolabo®), séché sous vide dans un dessiccateur et réduit en poudre au mortier.

### **IV.3.2. Réaction avec $\text{Fe}(\text{OH})_2$**

Une première série d'expériences est réalisée en prenant comme porteur de Fe(II) l'hydroxyde ferreux. Le but est de comparer l'action des chromates -oxydant violent- et celle de l'oxygène -oxydant plus doux- sur  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Le peroxyde d'hydrogène a également été ajouté sur  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  afin de comparer son action par rapport à celles des chromates.

Les produits finals obtenus lors de ces oxydations sont analysés par différentes techniques et permettent de comprendre les mécanismes qui ont été mis en jeu au cours de leur formation.

La précipitation de l'hydroxyde ferreux est instantanée lors de l'ajout d'une solution de soude (0,4 mol/l dans le volume final du bêcher) à une solution de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{FeCl}_2$ , 0,232 mol/l dans le volume final du bêcher). Le rapport  $R = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{init}}/[\text{OH}]_{\text{init}}$  est de 0,58. Ensuite, soit les solutions oxydantes sont ajoutées sur l'hydroxyde ferreux, il s'oxyde au contact de l'oxygène de l'air incorporé grâce à l'agitation magnétique (produit O1). Les oxydants ont toujours été ajoutés une minute après l'ajout de la soude afin de travailler avec un hydroxyde ferreux porteur d'une quantité identique de Fe(II) d'une expérience à l'autre.

Trois solutions de chromates ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) à trois concentrations différentes (0,02, 0,04 et 0,08 mol/l dans le volume final du bêcher) ont été ajoutées afin respectivement d'oxyder un quart, un demi et tous les Fe(II) contenus dans  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (produits S1-1/4, S1-1/2 et S1-1). Le peroxyde d'hydrogène (à 4,5% dans le volume final du bêcher) est introduit de façon à oxyder tous les Fe(II) de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (produit P1).

Lors des deux expériences où les chromates sont ajoutés de façon à n'oxyder que partiellement  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , le but est de savoir si le produit final est le même que dans le cas où tous les Fe(II) sont oxydés par les chromates et de connaître, s'il y a lieu, le devenir des Fe(II) restant. Ce schéma d'expérience est plus compliqué que dans le cas où  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  est totalement oxydé par les chromates ou  $\text{H}_2\text{O}_2$  car il peut mener à la formation d'un mélange de produits finals. Afin donc de mieux comprendre les mécanismes ayant lieu, les deux mêmes expériences sont réalisées, avec ajout d'une solution de chromates permettant l'oxydation d'un quart ou d'un demi des Fe(II) contenu dans  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  mais elles sont stoppées 45 secondes après l'ajout des chromates. Pour cela, le solide est récupéré par filtration à l'abri de l'oxygène et tout de suite plongé dans l'azote liquide. Les solides "intermédiaires" (I1-1/2 et I1-1/4) formés sont analysés immédiatement par spectrométrie Mössbauer à 15 K. Cette analyse permet de caractériser les produits formés par l'action des chromates avant que d'autres phénomènes puissent avoir lieu sur les Fe(II) restants. La nomenclature utilisées pour les différents produits d'oxydation est présentée dans le tableau IV.a..

**Tableau IV.a. : Récapitulatif des noms donnés aux produits issus de l'oxydation de Fe(OH)<sub>2</sub>.**

NOMS	Quantité de Fe(II) oxydés	Oxydant utilisé
S1-1	Tous	Chromates
S1-1/2	1/2	Chromates
S1-1/4	1/4	Chromates
I1-1/2	1/2	Chromates
I1-1/4	1/4	Chromates
P1	Tous	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
O1	Tous	O <sub>2</sub>

### **IV.3.3. Réaction avec les rouilles vertes**

Une seconde série d'expériences est réalisée en prenant comme porteur de Fe(II) deux rouilles vertes synthétiques : la rouille verte I chlorurée et la rouille verte II sulfatée.

La synthèse de rouille verte I chlorurée est réalisée par ajout d'une solution de soude (0,4 mol/l dans le volume final du bêcher) à une solution de Fe<sup>2+</sup> (FeCl<sub>2</sub>, 0,232 mol/l dans le volume final du bêcher). Le rapport  $R = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{init}}/[\text{OH}^-]_{\text{init}}$  est de 0,58. Le précipité d'hydroxyde ferreux se forme instantanément et on le laisse d'oxyder avec l'oxygène de l'air jusqu'à obtenir 100 % de rouille verte. Pour la synthèse de la rouille verte II sulfatée, le même protocole est observé mais les concentrations utilisées sont : 0,2 M de soude et 0,12 M de FeSO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O. Ensuite, soit les solutions oxydantes sont ajoutées sur les rouilles vertes, soit elles s'oxydent au contact de l'oxygène de l'air incorporé grâce à l'agitation magnétique (produits O2S et O2C). Les oxydants ont toujours été ajoutés au même moment c'est à dire lorsque 100 % de chacune des rouilles vertes est formé.

Trois solutions de chromates (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) à trois concentrations différentes (1,45 10<sup>-2</sup>, 2,9 10<sup>-2</sup> et 5,8 10<sup>-2</sup> mol/l pour l'oxydation de la rouille verte chlorurée ; 0,66 10<sup>-2</sup>, 1,33 10<sup>-2</sup> et 2,66 10<sup>-2</sup> mol/l pour l'oxydation de la rouille verte sulfatée) ont été ajoutées afin respectivement d'oxyder un quart, un demi et la totalité des Fe(II) contenus dans les rouilles vertes ( produits S2S-1/4, S2S-1/2, S2S-1 et S2C-1/4, S2C-1/2, S2C-1). Le peroxyde d'hydrogène (à 3 %) est introduit de façon à oxyder la totalité des Fe(II) des rouilles vertes (produits P2S et P2C).

Pour les deux expériences où les chromates sont ajoutés de façon à n'oxyder que partiellement les rouilles vertes, des composés "intermédiaires" sont également réalisés comme cela a été fait avec l'hydroxyde ferreux. Pour cela, on oxyde un quart ou un demi des Fe(II) contenu dans la rouille verte sulfatée et on stoppe la réaction, comme précédemment, 45 secondes après l'ajout des chromates. Les solides "intermédiaires" (I2S-1/2 et I2S-1/4)

formés sont analysés immédiatement par spectroscopie Mössbauer à 15 K. Cette analyse permet de caractériser les produits formés par l'action des chromates avant que les Fe(II) restants ne soient oxydés par l'oxygène de l'air. La nomenclature utilisée pour les différents produits finals est présentée dans le tableau IV.b..

Tableau IV.b. : Récapitulatif des noms donnés aux produits issus de l'oxydation des rouilles vertes.

NOMS	Rouille verte oxydée	Quantité de Fe(II) oxydés	Oxydant utilisé
S2S-1	RVSO <sub>4</sub>	Tous	Chromates
S2S-1/2	RVSO <sub>4</sub>	1/2	Chromates
S2S-1/4	RVSO <sub>4</sub>	1/4	Chromates
I2S-1/2	RVSO <sub>4</sub>	1/2	Chromates
I2S-1/4	RVSO <sub>4</sub>	1/4	Chromates
P2S	RVSO <sub>4</sub>	Tous	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
O2S	RVSO <sub>4</sub>	Tous	O <sub>2</sub>
S2C-1	RVCl	Tous	Chromates
S2C-1/2	RVCl	1/2	Chromates
S2C-1/4	RVCl	1/4	Chromates
P2C	RVCl	Tous	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
O2C	RVCl	Tous	O <sub>2</sub>

#### IV.3.4. Réaction avec une solution d'ions ferreux

La troisième série d'expériences est réalisée en oxydant une solution d'ions Fe<sup>2+</sup> par des ions chromates. La concentration en ions ferreux est de 0,12 M (FeSO<sub>4</sub> .7 H<sub>2</sub>O). Il a été choisi de travailler en milieu sulfaté afin de se rapprocher des conditions de la nappe du site où les fortes concentrations en ions sulfates et ferreux semblent être dues à la dissolution de pyrite. Trois solutions de chromates (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) à trois concentrations différentes (0,04, 0,02 et 0,01 mol/l) ont été ajoutées afin respectivement d'oxyder un quart, un demi et la totalité des ions Fe<sup>2+</sup> en solution (produits S3-1/4, S3-1/2 et S3-1). Le peroxyde d'hydrogène (à 3 %) est introduit de façon à oxyder la totalité des ions Fe<sup>2+</sup> en solution (produit P3). Les produits d'oxydation formés sont présentés dans le tableau IV.c..

**Tableau IV.c. : Récapitulatif des noms donnés aux produits issus de l'oxydation des ins ferreux.**

NOMS	Quantité de Fe <sup>2+</sup> oxydés	Oxydant utilisé
S3-1	Tous	Chromates
S3-1/2	1/2	Chromates
S3-1/4	1/4	Chromates
P3	Tous	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

#### IV.4. Méthode d'étude des produits finals

##### IV.4.1. Digestion acide

Le but de cette étape est de digérer la matrice solide afin de solubiliser les éléments chimiques présents dans les produits finals synthétiques. Toutes les phases solides issues des réactions d'oxydation subissent une digestion acide et un dosage par ICP-AES du fer et du chrome (même protocole que celui utilisé pour les échantillons de sol du site d'étude, voir § II.2.2.4.). La prise d'essai est ici de 0,5 g (au lieu de 1 g pour les sols) et les volumes d'acide utilisés sont de 5 ml pour l'acide fluorhydrique, 2 ml pour l'acide perchlorique et 5 ml pour l'acide chlorhydrique. Afin de vérifier la répétabilité et la cohérence des résultats, 1/3 des échantillons sont réalisés en doublet.

Un effort particulier a été entrepris pour caractériser physiquement les produits finals formés à l'aide des techniques exposées ci-dessous. La microscopie électronique en transmission, la spectrométrie Mössbauer ainsi que la diffraction des rayons X ne sont pas présentées ici bien qu'elles soient utilisées sur ces phases solides car leurs principes sont déjà exposés dans le second chapitre de ce manuscrit (voir § II.2.3.4.2., II.2.3.4.3. et II.2.3.4.5.).

##### IV.4.2. Spectrométrie Raman

###### IV.4.2.1. Principe

La spectroscopie Raman porte le nom du physicien hindou qui découvrit le phénomène en 1928. Son principe est basé sur l'observation des états vibrationnels et des phénomènes de diffusion des molécules. Le rayonnement monochromatique exciteur est produit par un laser dont la longueur d'onde se trouve dans l'ultraviolet, le visible ou le proche infrarouge.

Soit une molécule dans un état défini par le niveau d'énergie  $W_0$ . Soumise à une radiation lumineuse de fréquence  $\nu_0$ , elle reçoit un quantum  $h\nu_0$  ( $h$  : constante de Planck). La molécule passe à un niveau d'énergie supérieur virtuel  $W$  tel que :  $W = W_0 + h\nu_0$

La molécule se trouve alors dans un état instable et tend à retomber à un niveau d'énergie  $W_1$ , en émettant des radiations de fréquence  $\nu_1$ , telles que :

$$W = W_1 + h\nu_1 = W_0 + h\nu_0$$

Soit :

$$W_1 - W_0 = h(\nu_0 - \nu_1)$$

Trois cas peuvent alors se présenter :

- a)  $W_1 = W_0$  : la molécule retrouve son niveau d'énergie fondamental et réémet la radiation excitatrice. Cette émission s'effectue dans toutes les directions. C'est le phénomène de diffusion élastique, ou diffusion sans changement de longueur d'onde : la diffusion Rayleigh.
- b)  $W_1 > W_0$ , soit  $\nu_1 < \nu_0$  : la radiation diffusée est de fréquence inférieure à celle de la radiation excitatrice. C'est une diffusion inélastique. Une raie Raman de la série négative ou diffusion Raman Stokes est alors obtenue.
- c)  $W_1 < W_0$ , soit  $\nu_1 > \nu_0$  : la molécule atteint un niveau d'énergie inférieur à celui de départ. La radiation émise est de fréquence supérieure à celle excitatrice. C'est une raie Raman de la série positive ou diffusion Raman anti-Stokes.

Le spectre Raman est constitué de deux séries de raies disposées symétriquement de part et d'autre de la raie excitatrice. Les raies négatives (raies Stokes) sont souvent nombreuses et toujours beaucoup plus intenses que les raies positives. Ce sont donc elles qui seront utilisées en pratique pour caractériser la composition de l'échantillon. Il est à noter que les nombres d'onde qui apparaissent sur les spectres Raman sont relatifs, c'est-à-dire qu'ils sont égaux à la différence entre la raie Raman et la raie excitatrice, ceci afin de s'affranchir de la longueur d'onde du faisceau monochromatique incident (Baron *et al.*, 1986).

Les spectres Raman renseignent sur les fréquences propres de vibration des molécules présentes. Cette méthode permet de distinguer les différents constituants d'un échantillon.

#### IV.4.2.2. Appareillage expérimental

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Jobin-Yvon® (T 64000). L'échantillon solide est placé sous l'objectif du microscope confocal au faisceau laser. Le réglage optique sur l'échantillon permet de visualiser la partie analysée et de constater son homogénéité ou son hétérogénéité (couleur et taille des grains).

L'optique d'illumination, par un système de miroirs, permet de focaliser le faisceau laser hélium-néon sur l'échantillon. Nos produits d'oxydation étant sensibles au rayonnement, les analyses ont été effectuées à très faible puissance laser afin d'éviter toute dégradation thermique de l'échantillon (transformation en hématite). La longueur d'onde du faisceau

incident a été réglée à 632,8 nm (rouge). De plus, un diaphragme est ajouté sur le trajet optique afin de diminuer de 50 % environ l'intensité du faisceau incident. Ainsi le laser reste stable bien qu'une faible puissance (10 milliwatts environ) parvienne sur l'échantillon.

L'analyse spectrale du rayonnement diffusé issu de l'échantillon est réalisée grâce à trois réseaux en série qui vont le disperser et à un détecteur multicanal (CCD, Charge Coupled Device) pour une analyse simultanée des différents éléments spectraux. Ce type de détecteur permet d'obtenir un spectre sur un large domaine de nombres d'onde.

#### IV.4.2.3. Références

Composés	Bandes de diffusion (cm <sup>-1</sup> )	Références
Lépidocrocite	245-250, 380, 650-660 219, <b>252</b> , 311, 349, 379, 528, 648	De Faria <i>et al.</i> , 1997 ; Johnston, 1990 et Townsend, <i>et al.</i> , 1994 Oh <i>et al.</i> , 1998
Goethite	250, 298-300, <b>385</b> , 397, 470, 550-560 205, 247, 300, <b>386</b> , 418, 481, 549	De Faria <i>et al.</i> , 1997 Oh <i>et al.</i> , 1998
Magnétite	550, <b>665-675</b> 532, 667	Cornell & Schwertmann, 1996 et Townsend, <i>et al.</i> , 1994 Oh <i>et al.</i> , 1998
Ferrihydrite	<i>Non décrit dans la littérature</i>	
δ-FeOOH	400, 655-680 297, <b>392</b> , 666	De Faria <i>et al.</i> , 1997 et Cornell & Schwertmann, 1996 Oh <i>et al.</i> , 1998
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300, 340, <b>530-550</b>	Zuo <i>et al.</i> , 1996.

#### IV.4.3. Spectrométrie de photoélectrons X

##### IV.4.3.1. Principe

La spectroscopie de photoélectrons X (ou XPS X-ray Photoelectron Spectroscopy) consiste à étudier la distribution en énergie d'électrons émis depuis une substance irradiée par un rayonnement monochromatique X (il ne sera pas traité ici de la spectroscopie de photoélectrons ultra-violet ou UPS). Cela permet d'accéder directement : (1) à l'énergie de liaison des niveaux électroniques des couches profondes (niveau de cœur) qui permet d'identifier l'atome, de le doser et de connaître son état chimique, (2) à la distribution en énergie des électrons de valence permettant d'être renseigné sur la nature des liaisons chimiques dans le système. Dans le cas de l'étude d'un solide, seule une couche superficielle de 0,5 nm à 5 nm est analysée. Cette technique, non destructive et applicable à tous les

éléments, est une méthode d'analyse de surface. Les analyses sont réalisées sous vide (Duc, 1998).

L'échantillon à analyser est irradié par un flux de photons monoénergétiques d'énergie  $E$  :

$$E = h\nu \quad \text{avec } h : \text{constante de Planck, } \nu : \text{fréquence}$$

Produit par la fluorescence X d'une surface de Mg (Mg  $K\alpha$  à 1253,6 eV). L'interaction entre le rayonnement et les atomes de surface de l'échantillon est dominée par l'effet photoélectrique et conduit à l'éjection d'électrons ayant une énergie cinétique  $E_c$ . Le principe de la conservation de l'énergie permet de relier, pour une orbitale donnée,  $E_c$  et l'énergie de liaison  $E_l$  par la relation (Grimblot, 1995) :

$$h\nu = E_c + E_l$$

Connaissant la fréquence  $\nu$  du flux de photons émis depuis la source et mesurant  $E_c$ , on en déduit  $E_l$  caractéristique de l'orbitale moléculaire, atomique ou de valence, à partir de laquelle s'est faite la photoémission.

La spectrométrie de photoélectrons X peut également fournir des indications sur l'environnement chimique de l'atome. En effet, l'énergie de liaison peut subir de petites variations appelées déplacements chimiques que l'on peut corrélérer à des états de valence, de coordination ou de degrés d'oxydation. Le déplacement chimique est déterminé à partir d'un état de référence de l'élément pur.

Les courbes  $N = f(E_l)$  représentant la variation du nombre de photoélectrons émis  $N$  en fonction de leur énergie de liaison  $E_l$  sont enregistrées sous forme de spectres avec une échelle des ordonnées en nombre de coups/s, c'est-à-dire en nombre d'électrons arrivant au détecteur en une seconde à une énergie donnée. L'énergie de liaison en abscisse est exprimée en eV.

#### IV.4.3.2. Appareillage expérimental

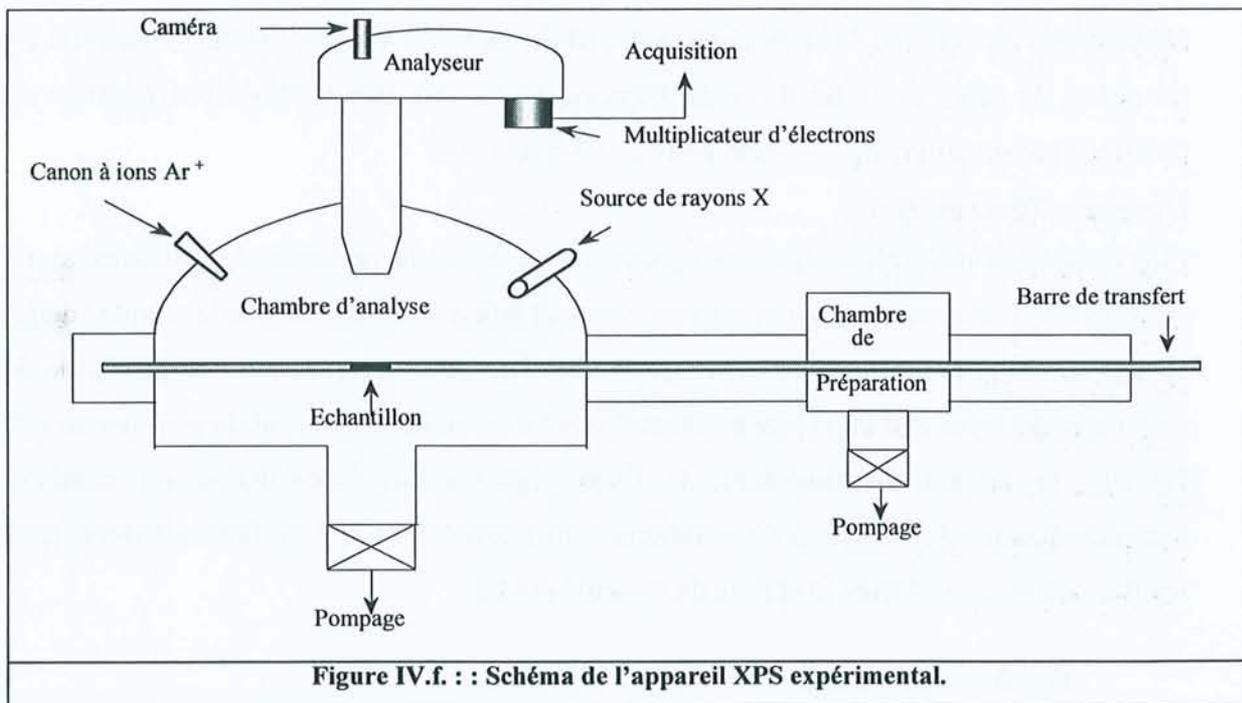
L'appareil est constitué de deux enceintes à ultravide ( $2 \cdot 10^{-10}$  mbar) en acier inoxydable amagnétique. Ce vide est assuré par un système de plusieurs pompes. L'appareil utilisé est présenté grâce à la figure IV.f..

La chambre de préparation sert à la fois de sas pour l'introduction des échantillons grâce à la barre de transfert et de chambre de "dépollution" avant l'introduction dans la chambre principale d'analyse. C'est ici qu'a lieu le dégazage de l'échantillon. La chambre principale est équipée :

- d'une source de rayons X fournissant les radiations monoénergétiques  $K\alpha$  du magnésium (1253,6 eV),

- d'un analyseur hémisphérique de type VSW HAC 5000 travaillant en multidétection et permettant de collecter les photoélectrons à la normale de l'échantillon. Différentes fentes devant l'analyseur permettent de modifier la taille de la zone analysée,
- d'une caméra, placée dans l'alignement de l'analyseur, permettant de positionner l'échantillon pour l'analyse,
- d'un canon à argon  $\text{Ar}^+$  pour le bombardement ionique des échantillons,
- de divers équipements qui ne sont pas utilisés dans cette étude (canon à électrons, diffracteur d'électrons lents, spectromètre de masse, source U.V. ...).

L'acquisition des spectres XPS est pilotée par ordinateur.



#### IV.4.3.3. Traitement des spectres

##### **Correction des effets de charge**

Un problème d'effets de charge se pose lors de l'analyse XPS d'échantillons isolants comme les oxydes. L'émission des photoélectrons laisse des charges positives résiduelles sur l'échantillon qui ne s'écoulent pas du fait qu'il est isolant et la surface de l'échantillon se charge alors positivement. Ce potentiel de surface ralentit les photoélectrons et déplace donc les énergies de liaison mesurées vers des valeurs plus élevées. Afin de corriger ces effets de charge, l'ensemble des spectres XPS de l'échantillon est recalé par rapport à la valeur généralement admise pour le niveau C1s du carbone de contamination (284,6 eV).

### Lissage

Le spectre complet présente l'ensemble des pics correspondants aux énergies de liaison des différents composants de l'échantillon, superposé à un bruit de fond continu. Un lissage de ce bruit est possible, mais il faut faire attention de ne pas trop modifier le signal : les conditions opératoires sont à trouver, avec un temps d'accumulation suffisamment long pour augmenter le rapport signal/bruit permettant d'effectuer un lissage léger.

### Détermination de la ligne de base

Pour les fonds spectraux relativement parallèles à l'axe des abscisses ou peu inclinés, une interpolation non linéaire est généralement utilisée. La méthode la plus courante est celle de Shirley (1972) et c'est donc celle-ci qui a été utilisée pour le traitement des spectres élémentaires du carbone 1s et du chrome 2p. Mais, lorsqu'il y a une très forte déclivité entre les points de début et de fin de signal (spectre du fer 2p), une méthode polynomiale a été préférée avec un polynôme de degré pouvant aller de 1 à 6.

### Décomposition spectrale

Elle consiste à déterminer dans un spectre élémentaire, la présence de plusieurs signaux attribuables à des orbitales ou environnements chimiques différents (par exemple, dans un spectre de Cr2p, la présence de Cr(III) et de Cr(VI)). Cette décomposition nécessite de fixer certains paramètres et d'en laisser d'autres flottants. Ces paramètres sont, la position en eV, la hauteur, la largeur à mi-hauteur, la forme (gaussienne, lorentzienne ou combinée). Mathématiquement, beaucoup de solutions sont possibles et il faut faire attention que le résultat soit en accord avec la chimie du système étudié.

#### IV.4.3.4. Références

Composés	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr(OH) <sub>3</sub>	CrOOH	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	γ-FeOOH	α-FeOOH
O 1s	530,5	531,2	531,4	530,3	529,8	529,6	530,0		531,2
Références	(1)	(2)	(3)	(12)	(4)	(4)	(4), (5)		(4)
Fe 2p 3/2	/	/	/	/	710,9	711,2 à 711,6	710,4 à 711,4	711,3	711,8
Références	/	/	/	/	(4)	(6), (7)	(6), (8)	(9)	(4)
Cr 2p 3/2	575,9 à 576,8	577,4	577,0	579,8 à 580,5	/	/	/	/	/
Références	(10), (3), (11)	(1)	(3)	(12)	/	/	/	/	/

Les énergies de liaison sont en eV.

- (1) : Shuttleworth D. J., 1980. (7) : Mills & Sullivan, 1983.  
 (2) : Dickinson *et al.*, 1976. (8) : Allen *et al.*, 1974.  
 (3) : Ikemoto *et al.*, 1976. (9) : Konno & Nagayama, 1980.  
 (4) : McIntyre & Zetaruk, 1977. (10) : Werfel *et al.*, 1980.  
 (5) : Brion, 1980. (11) : Allen & Tucker, 1976.  
 (6) : Oku & Hirokawa, 1976. (12) : Allen *et al.*, 1973.

#### IV.4.4. Spectrométrie Mössbauer

Le principe de cette méthode de caractérisation est décrit dans le second chapitre de ce manuscrit (voir § II.2.3.4.3.). Ne sont présentées ici que les références utiles pour l'interprétation des résultats qui vont suivre.

##### □ Références

Composés	Température (K)	Déplacement isomérique (IS) (mm/s)	Eclatement quadripolaire (QS) (mm/s)	Champ magnétique hyperfin (H) (kOe)	Références
Lépidocrocite	294 4	0,37 0,47	0,94 0,02	/ 458	Cornell & Schwertmann, 1996 Oh <i>et al.</i> , 1998
Goethite	295 4	0,35 0,48	- 0,24 - 0,24	356 507	Cornell & Schwertmann, 1996 Oh <i>et al.</i> , 1998
Magnétite	295 4	0,28 0,66 0,63 0,42 0,99	0 0,08 - 0,16 0,06 0,89	487 454 457 516 510	Oh <i>et al.</i> , 1998
Ferrihydrite 6 raies	291 4	0,34 0,35 0,49 0,49	0,89 0,54 -0,02 -0,1	/ / 465 500	Murad & Schwertmann, 1980 Cornell & Schwertmann, 1996
Ferrihydrite 2 raies	291 4	0,33 0,34 0,49 0,49	0,87 0,54 -0,02 -0,1	/ / 465 500	Murad & Schwertmann, 1980 Cornell & Schwertmann, 1996
$\delta$ -FeOOH	4	0,37	0	525	Persoons <i>et al.</i> , 1986
RV I (Cl)	78	1,26 1,25 0,47	2,88 2,60 0,41	/ / /	Refait & Génin, 1993
RV II (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	78	1,27 0,47	2,88 0,46	/ /	Génin <i>et al.</i> , 1996

#### **IV.4.5. Spectrométrie d'émission atomique par torche à plasma (ICP-AES)**

Le principe de cette technique est décrit dans le second chapitre de ce manuscrit (voir § II.2.1.4.1.). Ne sont présentées ici que les conditions d'étalonnage utilisées pour le dosage du fer et du chrome dans les solutions obtenues à partir des produits d'oxydation.

##### □ Etalonnage et limite de détection

Deux gammes d'étalonnage sont réalisées l'une avec un sel de Cr(VI) ( $K_2CrO_4$ ) et l'autre avec un sel ferreux ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ). Une gamme d'étalonnage commune n'a pu être réalisée car la réaction de Cr(VI) avec Fe(II) conduit à un précipité.

Les étalons ainsi que le blanc sont réalisés avec de l'eau Milli-Q et dans une matrice à 5 % d'HCl afin d'être dans les mêmes conditions que les solutions à analyser. Les concentrations en fer et chrome de ces deux gammes sont présentées dans le tableau IV.d..

**Tableau IV.d. : Gammes étalon pour le dosage de Cr et Fe dans les produits finals d'oxydation.**

	<b>Étalon 1</b>	<b>Étalon 2</b>	<b>Étalon 3</b>	<b>Étalon 4</b>	<b>Étalon 5</b>
<b>Fer</b>	$5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$10^{-3} \text{ M}$	$5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$10^{-4} \text{ M}$
<b>Chrome</b>	$2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$10^{-3} \text{ M}$	$5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$10^{-4} \text{ M}$

Les longueurs d'onde retenues pour le dosage du fer et du chrome sont respectivement 238,2 nm et 205,5nm. Les limites de détection du fer et du chrome sont respectivement de 2,7  $\mu\text{M}$  et 3,9  $\mu\text{M}$ .

### **IV.5. Résultats et discussion**

#### **IV.5.1. Réaction avec $Fe(OH)_2$**

Le protocole permettant l'oxydation des Fe(II) contenus dans  $Fe(OH)_2$  par les chromates ou l'eau oxygénée conduit à la formation de quatre produits finals : S1-1, S1-1/2, S1-1/4 (action des chromates qui oxydent respectivement le quart, la moitié et la totalité des Fe(II) présents) et P1 ( $Fe(OH)_2$ , est totalement oxydé par  $H_2O_2$ ).

On s'est attaché à caractériser le ou les produits finals issus de ces réactions oxydoréduction et à comparer le solide formé par action des chromates (S1-1) à celui formé par action de  $H_2O_2$  sur  $Fe(OH)_2$  (P1).

##### **IV.5.1.1. Analyse par diffraction des rayons X**

Le diffractogramme du composé S1-1 (figure IV.g.) est caractéristique d'un composé mal cristallisé (pics larges et peu intenses) et présente quatre raies de diffraction avec des allures et des positions tout à fait similaires à celles rencontrées sur le diffractogramme du composé P1

(figure IV.g.). Le protocole de synthèse du composé P1 utilisé expérimentalement (oxydation de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  par  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) est bien connu dans la littérature (Bernal *et al.*, 1959 ; Muller *et al.*, 1979 ; Cornell & Schwertmann, 1996) et conduit à la synthèse de  $\delta\text{-FeOOH}$ , oxyde de Fe(III) mal cristallisé et typiquement formé au cours d'une oxydation violente (voir § IV.2.2.5.).

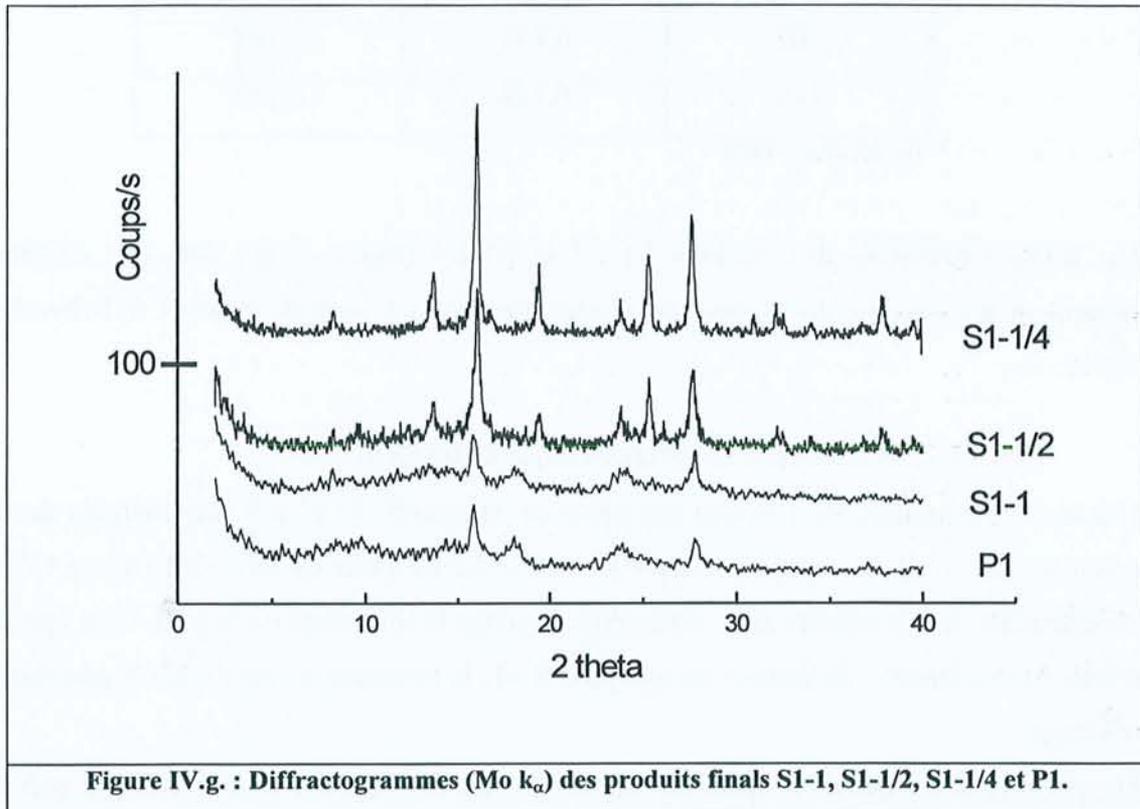


Figure IV.g. : Diffractogrammes ( $\text{Mo } k_\alpha$ ) des produits finals S1-1, S1-1/2, S1-1/4 et P1.

L'analyse par diffraction des rayons X ne permet pas de différencier les deux produits d'oxydation S1-1 et P1 et leurs diffractogrammes présentent des raies de diffraction correspondant à des distances entre atomes attribuables au produit synthétique  $\delta\text{-FeOOH}$ . Ceci est d'ailleurs confirmé par le Tableau IV.e. présentant les résultats issus du dépouillement des diffractogrammes expérimentaux ainsi que les données trouvées dans la littérature pour  $\delta\text{-FeOOH}$ .

Les chromates et l'eau oxygénée sont deux oxydants forts, provoquant une oxydation violente de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et entraînant la formation d'un oxyde de Fe(III) mal cristallisé :  $\delta\text{-FeOOH}$ . Le Cr(III) formé lors de la réaction oxydoréduction ne donne aucune signature en diffraction des rayons X.

**Tableau IV.e. : Indexation des raies de diffraction du produit final S1-1 et comparaison avec la littérature.**

hkl	$d_{hkl}$ (nm) S1-1 et P1	$d_{hkl}$ (nm) $\delta$ -FeOOH*
100	0,258	0,254
101	0,225	0,225
102	0,171	0,168
110	0,148	0,147

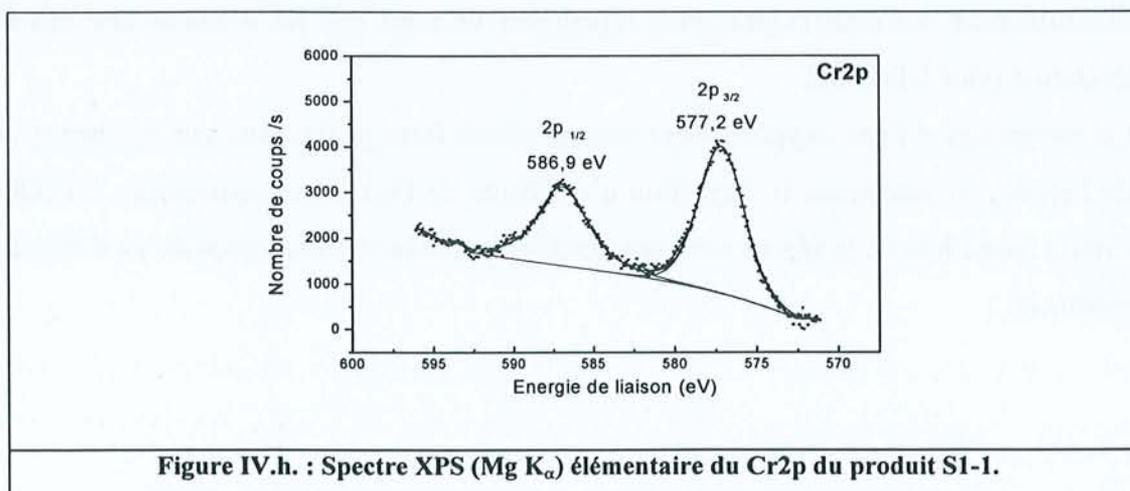
\*: Bernal *et al.*, 1959.

Les diffractogrammes des produits S1-1/2 et S1-1/4 (figure IV.g.) sont très différents et présentent les raies de diffraction caractéristiques de la magnétite (Cornel & Schwertmann, 1996).

#### IV.5.1.2. Analyse par spectrométrie de photoélectrons X

L'analyse du produit S1-1 révèle des spectres composés de pics à des énergies de liaison corrigées de 711,2 eV pour Fe(III)2p<sub>3/2</sub> et de 577,2 eV pour Cr(III)2p<sub>3/2</sub> (figure IV.h.). La comparaison de ces valeurs avec celles données dans la littérature (voir § III.4.4.4.) permet de mettre en évidence, à la surface du composé S1-1, la présence de fer et de chrome tous deux trivalent.

De plus, la décomposition spectrale ne décèle pas de Cr(VI) : tout le chrome présent est trivalent. Enfin, la différence d'énergie de liaison entre les pics Cr2p<sub>1/2</sub> et Cr2p<sub>3/2</sub> (écart spin-orbite) est de 9,7 à 9,9 eV pour les composés du chrome (III) et de 8,7 à 9,4 eV pour les composés du chrome (VI) (Ikemoto *et al.*, 1976) : cela permet de confirmer la présence de Cr(III) dans le composé S1-1 (différence d'énergie de liaison de 9,7 eV sur le spectre expérimental).

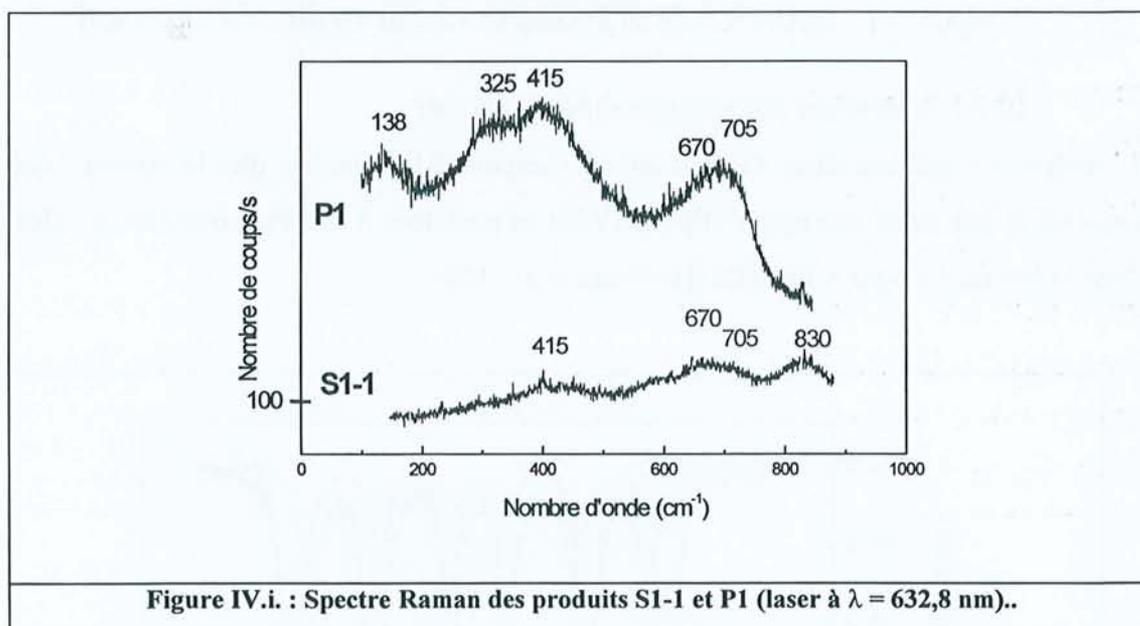


Bien que les spectres ne soient pas présentés ici, il en est de même pour les produits S1-1/2 et S1-1/4 avec des positions du pic de Cr 2p<sub>3/2</sub> respectivement de 577,6 eV et 576,7 eV attribuables au chrome (III) et des différences d'énergie de liaison respectivement de 9,6 eV et 9,9 eV.

#### IV.5.1.3. Analyse par spectrométrie Raman

Cette analyse confirme la mauvaise cristallinité du composé S1-1 par un spectre avec des bandes de diffusion peu intenses et larges (figure IV.i.). Néanmoins, on identifie clairement des bandes à 415, 670 et 705 cm<sup>-1</sup> caractéristique de δ-FeOOH (De Faria *et al.*, 1997).

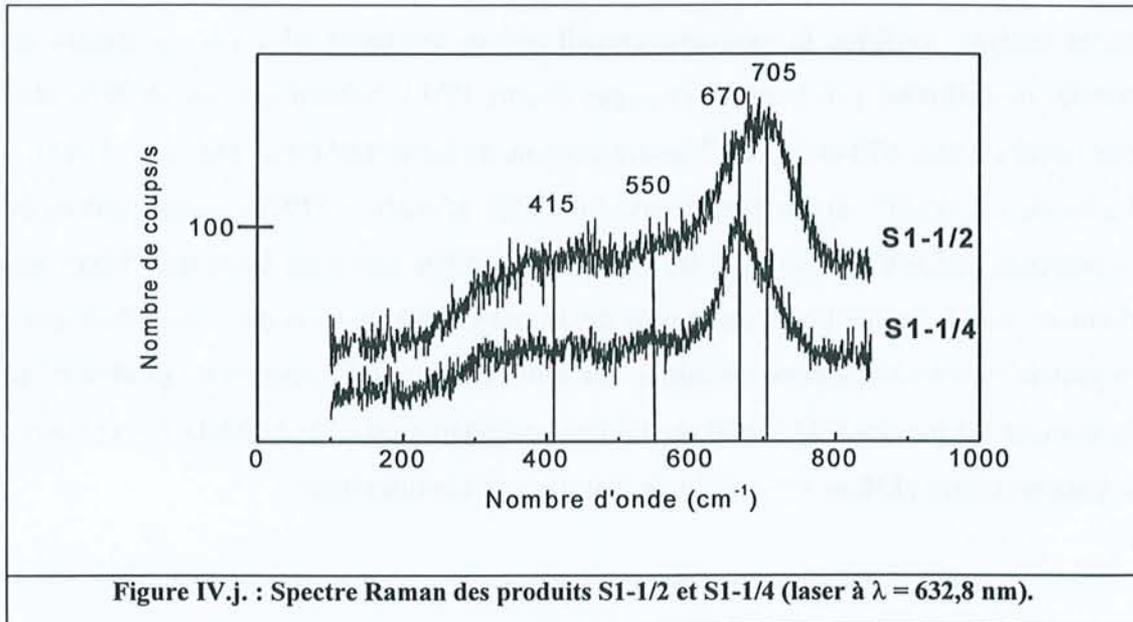
La bande à 830 cm<sup>-1</sup> est attribuable aux chromates. L'analyse XPS ne mettant pas en évidence la présence de Cr(VI) en surface, les quantités présentes sont sans doute très faibles mais elles donnent tout de même lieu à une bande de diffusion Raman. Ceci est vraisemblablement dû à la grande sensibilité de cette technique aux ions chromates. Le spectre du produit P1 présente également les bandes à 415, 670 et 705 cm<sup>-1</sup> caractéristiques de δ-FeOOH avec deux bandes supplémentaires (138 et 325 cm<sup>-1</sup>) non décrites dans la littérature.



Les résultats obtenus sur les produits S1-1/2 et S1-1/4 analysés par spectrométrie Raman confirment la présence de magnétite (figure IV.j.) avec une bande à 550 cm<sup>-1</sup> et une seconde plus intense à 670 cm<sup>-1</sup> (Townsend *et al.*, 1994). En revanche, les intensités des pics les uns par rapport aux autres sont différents d'un spectre à l'autre. Le Produit S1-1/4 semble être composé de plus de magnétite que S1-1/2 puisque ses bandes à 550 et 670 cm<sup>-1</sup> sont plus

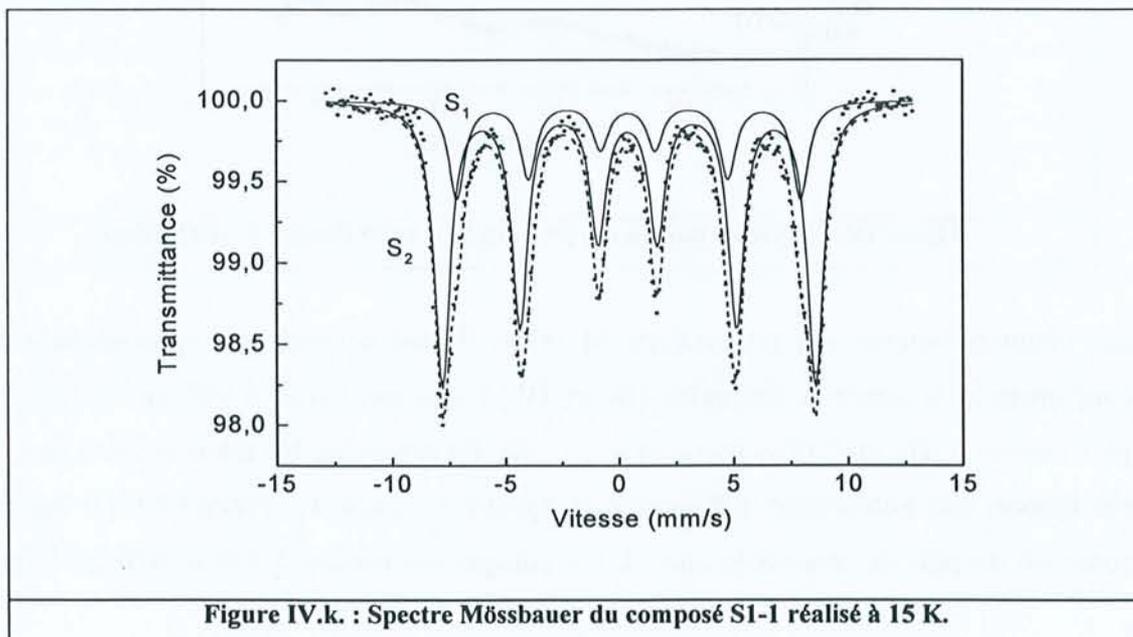
prononcées. S1-1/2 possède en plus, des bandes à 415 et 705  $\text{cm}^{-1}$  qui permettent de penser qu'il existe au sein de ce produit un mélange de phases : magnétite et  $\delta\text{-FeOOH}$ .

Enfin, les spectres Raman des produits S1-1, S1-1/2 et S1-1/4 ne présentent aucune bande de diffusion attribuables à un oxyde de Cr(III) (voir les références § IV.4.2.3.)



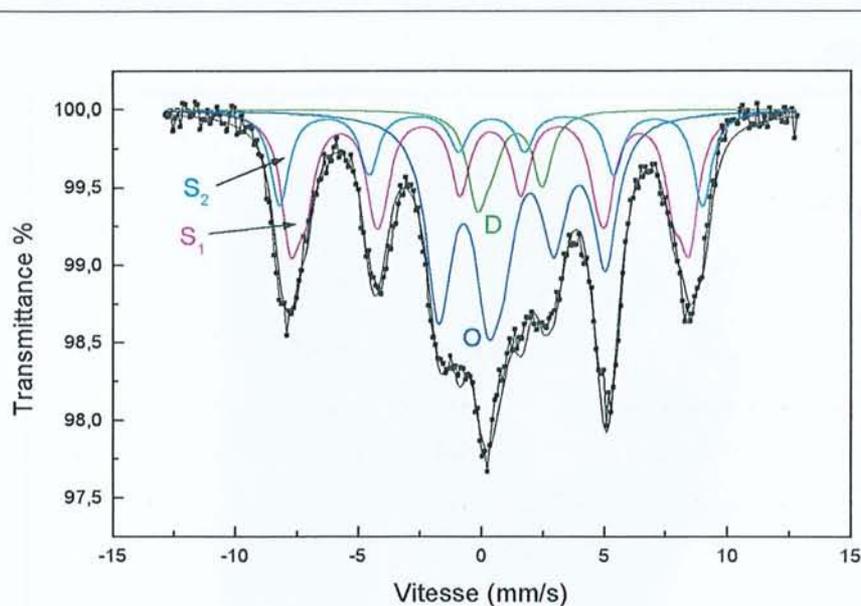
#### IV.5.1.4. Analyse par spectrométrie Mössbauer

L'analyse en spectrométrie Mössbauer du composé S1-1 montre que le spectre obtenu est caractérisé par deux sextuplets (figure IV.k.) et peut tout à fait être comparé à celui donné dans la littérature pour  $\delta\text{-FeOOH}$  (Persoons *et al.*, 1986).



En effet, les paramètres Mössbauer sont très proches avec, pour S1-1, un champ hyperfin moyen de 509 kOe contre 525 kOe dans la littérature, un déplacement isomérique de 0,5 mm/s contre 0,37 mm/s et un éclatement quadripolaire proche de zéro. L'analyse en Mössbauer confirme donc celles réalisées en diffraction des rayons X et spectrométrie Raman : le produit S1-1 est  $\delta$ -FeOOH.

Afin de comprendre les mécanismes de formation du produit final dans le cas de S1-1/2 et S1-1/4, les produits intermédiaires ont été synthétisés en stoppant la réaction juste après l'ajout des chromates (voir le protocole § IV.3.2.). Les résultats obtenus à partir des spectres Mössbauer réalisés sur ces produits intermédiaires I1-1/2 et I1-1/4 montrent que l'ajout d'une quantité d'ions chromates calculée pour oxyder respectivement la moitié et un quart des Fe(II) de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  permet cette oxydation dans ces proportions. En effet, le spectre de I2-1/2 (figure IV.1.) est composé à 51 % de deux sextuplets identiques à ceux trouvés pour le composé S1-1 (mêmes paramètres Mössbauer), de 41 % de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  qui est resté non oxydé et de 8 % de rouille verte chlorurée due au début d'oxydation par l'air de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .



**Figure IV.1. : Spectre Mössbauer du composé I1-1/2 réalisé à 15 K.**

S<sub>1</sub> et S<sub>2</sub> : sextuplets de  $\delta$ -FeOOH, D : doublet de rouille verte chlorurée et O : octuplet de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$

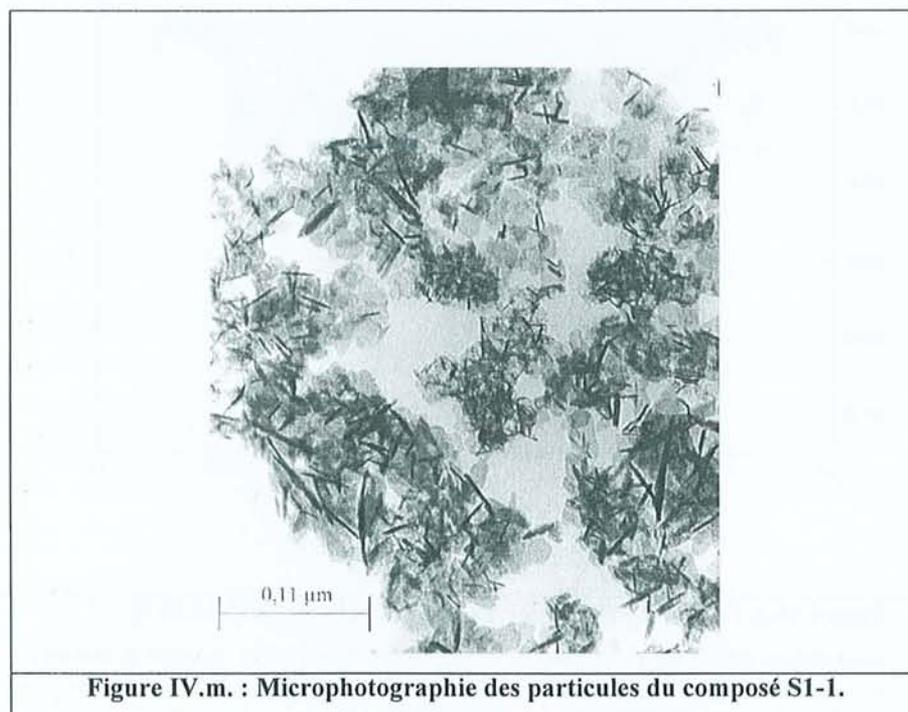
Dans le cas de I1-1/4 le dépouillement du spectre indique que l'on forme 25 % de  $\delta$ -FeOOH. L'action des chromates sur  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  permet son oxydation soit partielle, soit totale selon les quantités introduites, en  $\delta$ -FeOOH. Ainsi, lors de la compétition pour l'oxydation de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  par les chromates et l'oxygène, la réaction avec les chromates est favorisée.

#### IV.5.1.5. Dosage du $Fe_{tot}$ et du $Cr_{tot}$ dans les produits S1

Le dosage du fer et du chrome total dans les produits finals est réalisé en digérant les solides à l'acide et en analysant les solutions par spectrométrie d'émission atomique couplée à une torche à plasma (ICP-AES). Les rapports  $Fe_{tot}/Cr_{tot}$  trouvés dans les produits sont de 3,3 pour S1-1, 6,8 pour S1-1/2 et 11,4 pour S1-1/4. Ces rapports sont très proches de ceux introduits initialement en solution (3, 6, 12), ils sont en accord avec le bilan électronique d'oxydoréduction prévoyant qu'une mole de chromates oxyde trois moles de fer divalent.

#### IV.5.1.6. Analyse en microscopie électronique en transmission

L'analyse en microscopie électronique en transmission (M.E.T.) permet tout d'abord de connaître la taille et la morphologie des particules des produits formés. L'analyse de S1-1 montre que les particules ont une morphologie mal définie plus ou moins rondes et sont de petite taille (environ 30 nm). La microphotographie (figure IV.m.) présente ces particules et l'on constate qu'elles sont soit bien étalées, soit roulées sur elles-mêmes ce qui leurs donnent l'aspect de baguettes ou de fibres. Il est frappant de constater la ressemblance entre nos observations et la microphotographie de  $\delta$ -FeOOH synthétique présenté par Cornell & Schwertmann (1996).



L'analyse élémentaire du fer et du chrome dans les particules du composé S1-1 permet de retrouver le rapport théorique Fe/Cr de 3 puisque les résultats sont en moyenne de 3,2 ( $\pm 0,1$ ,  $n = 5$ ).

L'analyse des produits S1-1/4 et S1-1/2 permet de confirmer que ces produits sont biphasés c'est-à-dire composés à la fois de particules similaires à celles de S1-1 ( $\delta$ -FeOOH) et de particules de type plaquettes arrondies d'environ 100 nm. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X et spectrométrie Raman révèlent que cette seconde phase est de la magnétite. La microscopie électronique en transmission est en accord avec ces résultats puisque les particules de magnétite sont décrites dans la littérature comme pouvant être des grains arrondis, cubiques ou octaédriques de 0,03 à 1  $\mu\text{m}$  (voir § IV.2.2.3.). Les analyses élémentaires réalisées sur les produits S1-1/4 et S1-1/2 révèlent que ce sont bien les particules de  $\delta$ -FeOOH qui sont porteuses de chrome non les particules de magnétite.

#### IV.5.1.7. Discussion

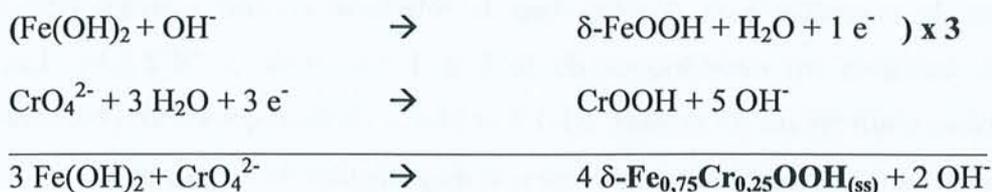
Les analyses en diffraction des rayons X et en spectrométrie Mössbauer montrent que l'oxydation totale de l'hydroxyde ferreux par les ions chromates conduit à la formation d'un oxy-hydroxyde de fer mal cristallisé  $\delta$ -FeOOH. Ces analyses ne donnent aucune information sur la présence de Cr(III). Pourtant, le dosage des éléments totaux par ICP-AES ainsi que les analyses en M.E.T. mettent en évidence la présence de chrome dans le solide en proportion 1 : 3 avec le fer et l'analyse en XPS révèle que le chrome et le fer sont trivalent. De plus, les résultats en spectrométrie Raman ne décèle pas de présence d'oxyde de Cr(III). L'ensemble de ces résultats permet de conclure que l'oxydation totale de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  par les ions  $\text{CrO}_4^{2-}$  conduit à la formation d'une solution solide de type :



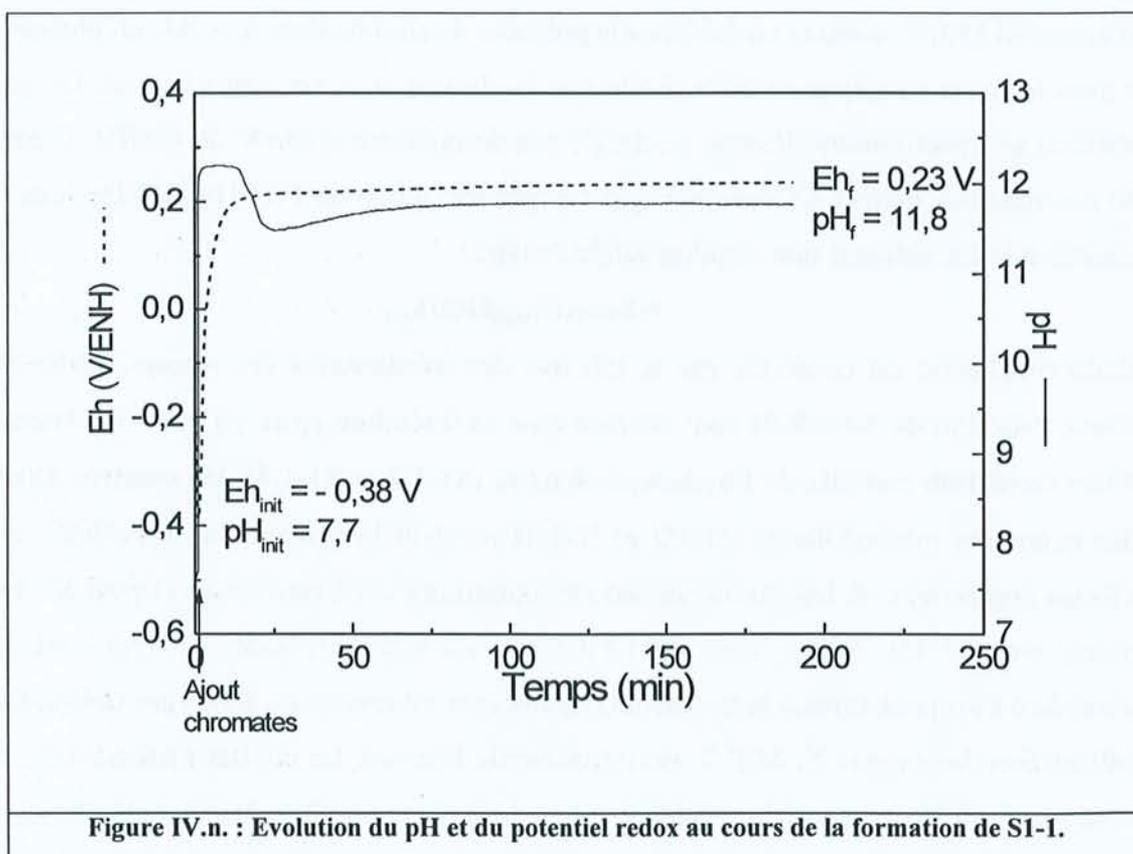
Cette conclusion est confortée par le fait que des substitutions des atomes de fer dans le réseau cristallin de  $\delta$ -FeOOH sont décrites dans la littérature (voir § IV.2.2.5.). Dans le cas d'une oxydation partielle de l'hydroxyde ferreux (S1-1/2 et S1-1/4), les spectres Mössbauer des composés intermédiaires (I1-1/2 et I1-1/4) révèlent la présence de  $\delta$ -FeOOH dans les mêmes proportions où les chromates ont été introduits c'est-à-dire un quart pour S1-1/4 et la moitié pour S1-1/2. Après l'ajout partiel des ions chromates, le reste de l'hydroxyde ferreux s'oxyde à l'air pour former la magnétite comme cela est mis en évidence par trois techniques (diffraction des rayons X, M.E.T. et spectrométrie Raman). Le produit final S1-1/2 est donc composé à 50 % de la solution solide  $\delta\text{-Fe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{OOH}$  et à 50 % de magnétite tandis que le produit S1-1/4 contient les deux mêmes phases mais respectivement en proportion 25 % et 75 %. Les diffractogrammes de S1-1/2 et S1-1/4 ne permettent pas de mettre en évidence le mélange de phases car du fait d'une meilleure cristallinité de la magnétite par rapport à celle

de  $\delta$ -FeOOH substitué chrome, seuls les raies de diffraction de la magnétite sont visibles. Les analyses en spectrométrie Raman et en M.E.T. mettent en évidence la coexistence des deux phases dans le cas de S1-1/2 et S1-1/4.

L'équation d'oxydoréduction ayant lieu lors de l'ajout d'ions chromates sur un hydroxyde ferreux peut être écrite :



La réduction des chromates par  $\text{Fe(OH)}_2$  est donc totale et conduit à la formation de la solution solide  $\delta\text{-Fe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{OOH}_{(\text{ss})}$  et d'ions hydroxyle. Cette équation est en accord avec les observations expérimentales puisqu'une augmentation du pH est constatée lors de la synthèse de S1-1 (figure IV.n.).



En effet, le pH de départ est de 7,7 alors qu'il est de 11,8 en fin de réaction. Le calcul du pH final conduit à la valeur de 13,1 : 0,2 mol/l de  $\text{Fe(OH)}_2$  sont oxydés au cours de la réaction libérant 0,133 mol/l d'ions hydroxyle. Leur concentration en fin de réaction est quasiment

égale à celle produite au cours de la réaction puisque la concentration de départ est négligeable ( $\text{pH} = 7,8$  donc  $[\text{OH}^-] = 10^{-6,2}$ ). D'où une concentration en ions hydronium en fin de réaction de :

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / 0,133 \quad \text{soit } \text{pH} = -\log(10^{-14} / 0,133) = 13,1 \quad (\text{à } 25^\circ\text{C})$$

Le pH de fin de réaction est donc un peu moins basique que ce à quoi l'on pouvait s'attendre.

#### IV.5.1.8. Construction d'un diagramme d'équilibre de $\delta\text{-Fe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{OOH}_{(\text{ss})}$

Afin de connaître le domaine d'existence de cette solution solide  $\delta\text{-Fe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{OOH}$ , le diagramme d'équilibre de cette phase est construit. Ce type de diagramme est réalisé habituellement avec un seul élément (soit le fer, soit le chrome) et la difficulté ici consiste à faire coexister sur un même diagramme les espèces dissoutes du fer, celles du chrome, les phases solides du fer, celles du chrome et la solution solide. Afin d'obtenir un diagramme restant lisible, celui-ci est construit (figure IV.o.) pour une concentration déterminée en fer et en chrome dissous (respectivement  $3 \cdot 10^{-6}$  M et  $10^{-6}$  M). Les concentrations retenues sont faibles afin de déterminer un domaine "minimum" d'existence de la solution solide, sachant qu'en augmentant les concentrations dissoutes en fer et chrome, ce domaine d'existence s'agrandit.

#### Calcul de l'enthalpie libre de formation de $\delta\text{-Fe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{OOH}_{(\text{ss})}$

L'enthalpie libre de formation de ce composé est calculée en faisant l'hypothèse suivante :

$$G^\circ_f(\delta\text{-Fe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{OOH}_{(\text{ss})}) = 0,25 * G^\circ_f(\text{CrOOH}) + 0,75 * G^\circ_f(\delta\text{-FeOOH})$$

La solution solide Fe/Cr étant généralement plus stable thermodynamiquement que les deux oxydes (de fer et de chrome) lui correspondant (Sass & Rai, 1987), ce calcul ne peut que surestimer l'enthalpie libre de formation de  $\delta\text{-Fe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{OOH}_{(\text{ss})}$ .

De plus, CrOOH est la forme déshydratée de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  et est thermodynamiquement moins stable que l'oxyde correspondant (Beverkog & Puigdomenech, 1997), d'où :

$$G^\circ_f(\delta\text{-Fe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{OOH}_{(\text{ss})}) = 0,25 * [G^\circ_f \text{Cr}(\text{OH})_3 - G^\circ_f \text{H}_2\text{O}] + 0,75 * G^\circ_f(\delta\text{-FeOOH})$$

Sachant que  $G^\circ_f \text{Cr}(\text{OH})_3$  est égal à  $- 873,17$  kJ/mol (Beverkog & Puigdomenech, 1997) et que  $G^\circ_f \delta\text{-FeOOH}$  est égal à  $- 464,4$  kJ/mol l'application numérique nous conduit à :

$$G^\circ_f(\delta\text{-Fe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{OOH}_{(\text{ss})}) = - 507,30 \text{ kJ/mol.}$$

#### Equations d'équilibres

Les équations décrivant les conditions d'équilibre sont établies à partir des valeurs d'enthalpie libre de formation du tableau IV.f..

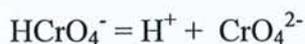
**Tableau IV.f. : Enthalpies libres de formation des espèces présentes  
dans le diagramme d'équilibre de  $\delta\text{-Fe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{OOH}_{(ss)}$ .**

Espèces	$G^\circ_f$ (kJ/mol)	Références	Espèces	$G^\circ_f$ (kJ/mol)	Références
$\text{Cr}_{(\text{métal})}$	0	(1)	$\text{Fe}_{(\text{métal})}$	0	(2)
$\text{Cr}^{3+}$	-215,00	(1)	$\text{Fe}^{2+}$	-91,88	(2)
$\text{Cr}^{2+}$	-174,00	(1)	$\text{Fe}^{3+}$	-17,59	(2)
$\text{CrOH}^{2+}$	-431,8	(1)	$\text{FeOH}^+$	-277,3	(3)
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$	-633,19	(1)	$\text{FeOH}^{2+}$	-242,23	(2)
$\text{CrO}_4^{2-}$	-727,75	(1)	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	-459,5	(2)
$\text{HCrO}_4^-$	-765,14	(1)	$\text{FeOOH}^-$	-376,4	(4)
$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$	-1005,89	(1)	$\text{Fe}(\text{OH})_2(s)$	-491,98	(2)
$\text{Cr}(\text{OH})_3(s)$	-873,17	(1)	$\text{H}_2\text{O}$	-237,18	(3)

(1) : Beverskog &amp; Puigdomenech, 1997.

(3) : Sigg *et al.*, 1994.

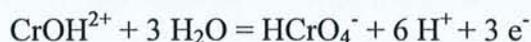
(2) : Beverskog &amp; Puigdomenech, 1996.

(4) : Génin *et al.*, 1998.Espèces dissoutes du chrome :

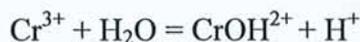
$$6,45 = -\log [\text{CrO}_4^{2-}] + \log [\text{HCrO}_4^-] + \text{pH}$$



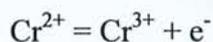
$$\text{Eh} = 1,35 - 0,1379 \text{pH} + 0,0197 \log [\text{HCrO}_4^-] - 0,0197 \log [\text{Cr}^{3+}]$$



$$\text{Eh} = 1,275 - 0,1182 \text{pH} + 0,0197 \log [\text{HCrO}_4^-] - 0,0197 \log [\text{CrOH}^{2+}]$$



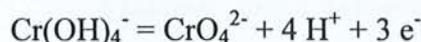
$$3,81 = \log [\text{Cr}^{3+}] - \log [\text{CrOH}^{2+}] + \text{pH}$$



$$\text{Eh} = -0,407 + 0,0591 \log [\text{Cr}^{3+}] - 0,0591 \log [\text{Cr}^{2+}]$$



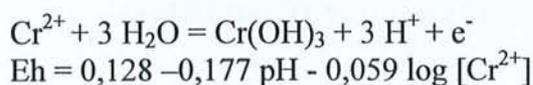
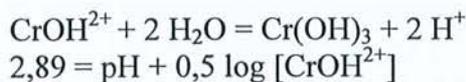
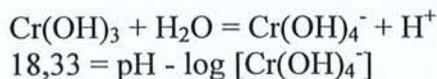
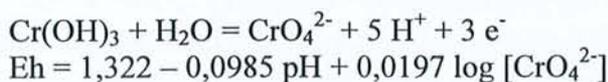
$$\text{Eh} = -0,182 - 0,0591 \text{pH} + 0,0591 \log [\text{CrOH}^{2+}] - 0,0591 \log [\text{Cr}^{2+}]$$



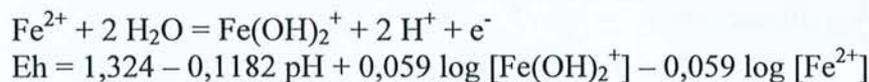
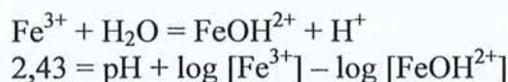
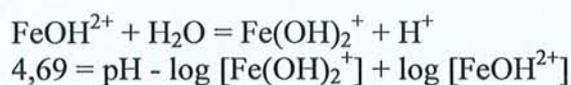
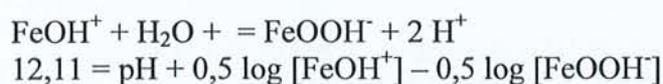
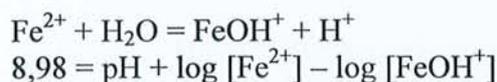
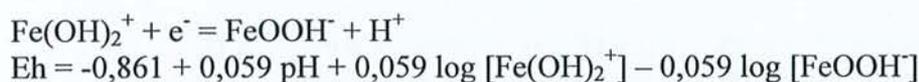
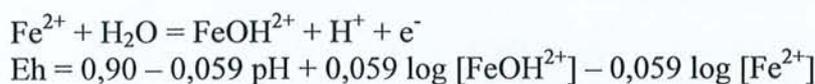
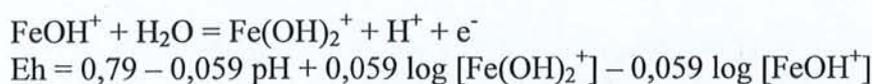
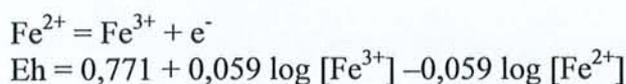
$$\text{Eh} = 0,96 - 0,0787 \text{pH} - 0,0197 \log [\text{Cr}(\text{OH})_4^-] + 0,0197 \log [\text{CrO}_4^{2-}]$$

Espèces solides du chrome :

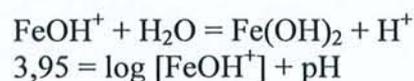
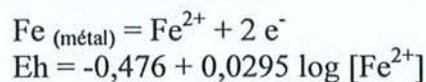
$$\text{Eh} = 1,192 - 0,0787 \text{pH} + 0,0197 \log [\text{HCrO}_4^-]$$

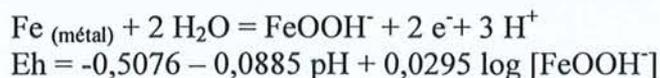
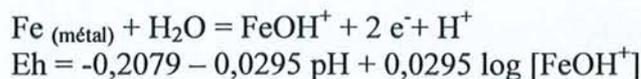


Espèces dissoutes du fer :

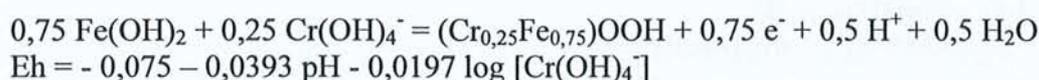
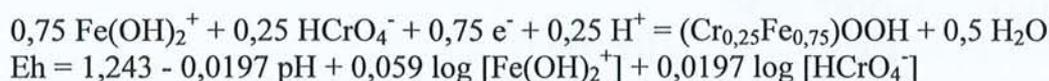
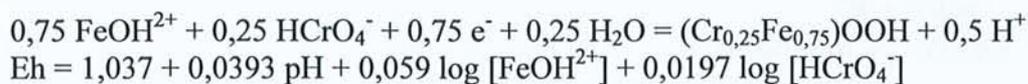
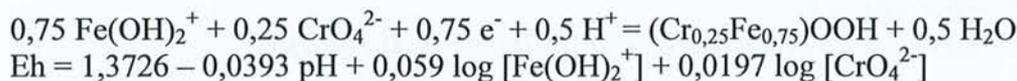
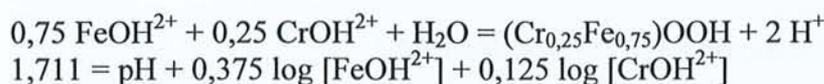
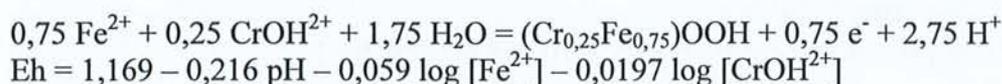
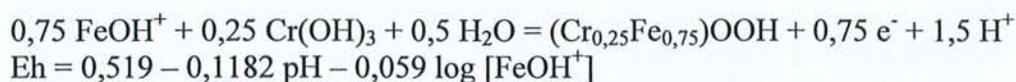
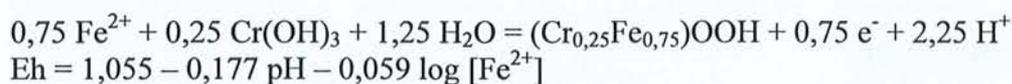
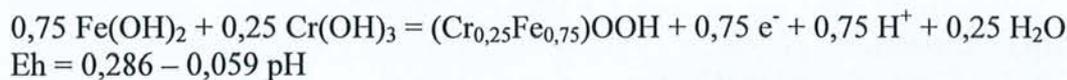


Espèces solides du fer :

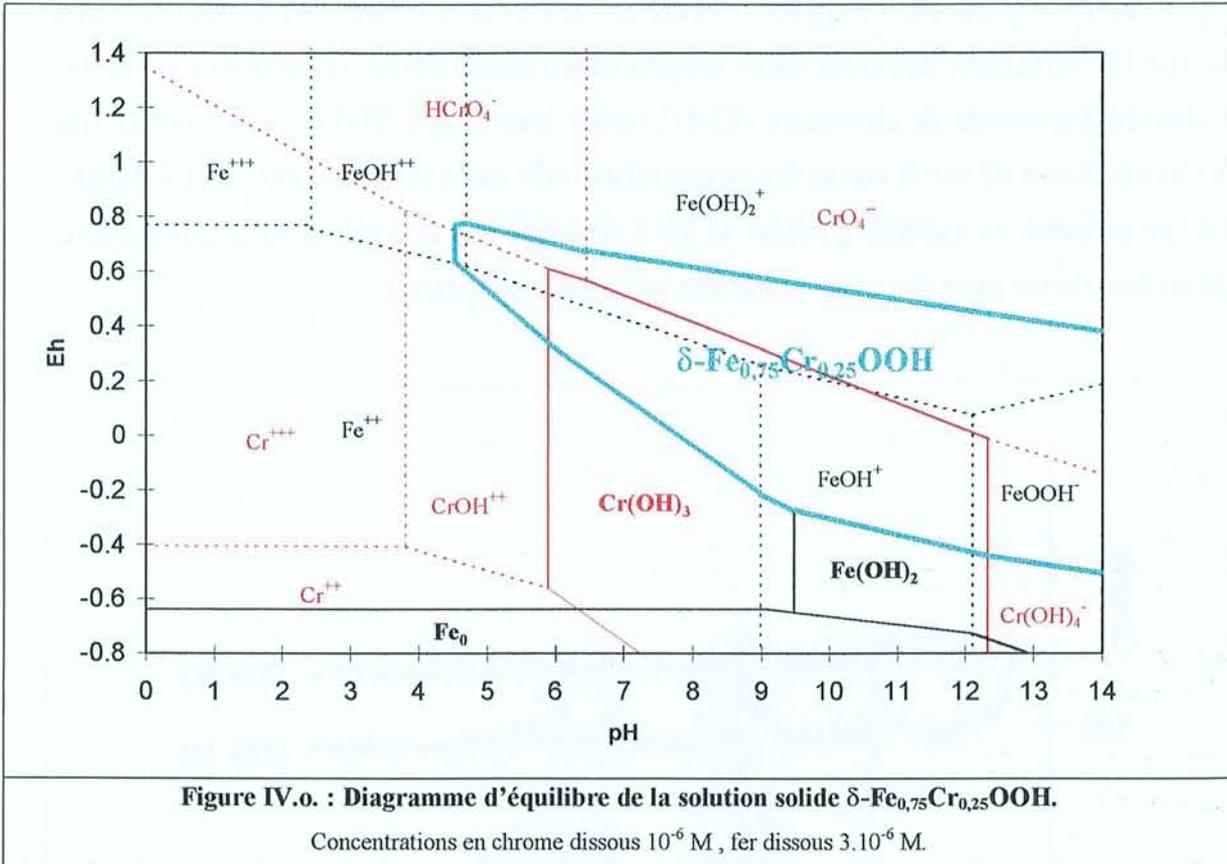




Solution solide :



L'ensemble de ces équations permet la construction du diagramme Eh/pH de stabilité de la phase  $\delta\text{-Fe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{OOH}_{(ss)}$  (figure IV.o.).



#### IV.5.2. Réaction avec les rouilles vertes

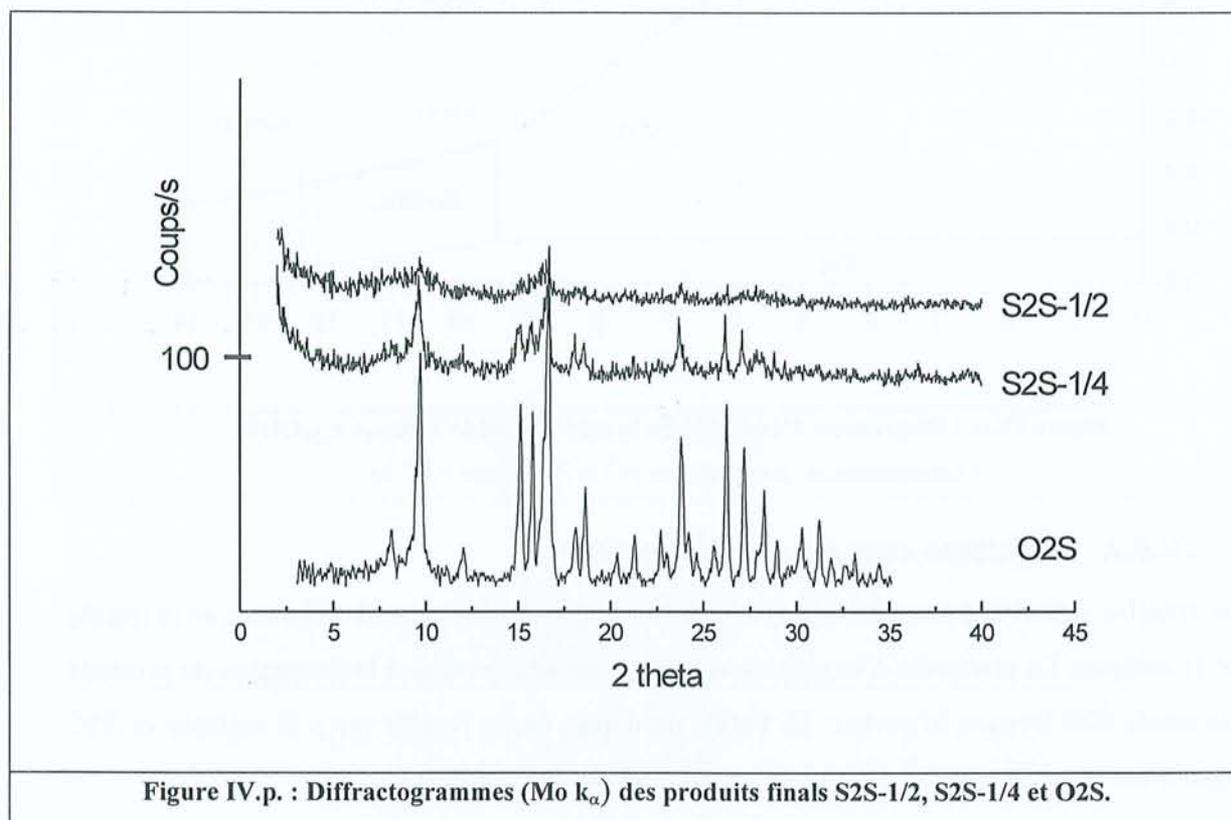
Deux rouilles vertes ont été utilisées pour cette étude, la rouille verte I chlorurée et la rouille verte II sulfatée. Le protocole d'oxydation de ces composés conduit à la formation de produits finals notés S2S lorsque le porteur de Fe(II) de départ est la rouille verte II sulfatée et S2C lorsque c'est la rouille verte I chlorurée qui est la cible de l'oxydation.

##### IV.5.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des produits S2S-1 et S2C-1 sont semblables et caractéristiques de composés très mal cristallisés. Ils ne sont constitués que de deux bandes de diffraction de faibles intensités en position  $2\theta$   $16^\circ$  et  $27,5^\circ$  (appareillage équipé d'une source au Mo  $K_\alpha$ ). Le calcul, grâce à la loi de Bragg, des distances interréticulaires pour ces deux produits conduit à des valeurs de  $d = 0,149$  nm et  $0,255$  nm. Ces valeurs sont semblables à celles trouvées dans la littérature (Cornell & Schwertmann, 1996) pour la ferrihydrite-2 raies qui possède des distances interréticulaires de  $0,150$  nm et  $0,255$  nm.

Les produits issus de l'oxydation partielle (un quart ou la moitié) des rouilles vertes par les ions chromates génèrent des spectres de lépidocrocite lorsque le matériel de départ est la rouille verte I chlorurée et des spectres de goéthite lorsque le porteur de Fe(II) est la rouille verte II sulfatée (figure IV.p.). Ces mêmes oxy-hydroxydes de fer sont obtenus par oxydation

des deux rouilles vertes par l'oxygène (composés O2S et O2C). Néanmoins, pour les deux séries (rouille verte chlorurée et sulfatée), les pics sont d'autant moins intenses qu'il est ajouté une quantité importante de chromates (S2S-1/2 moins intense que S2S-1/4 moins intense que O2). Ceci peut être dû soit à une moins bonne cristallinité des oxy-hydroxydes de fer formés, soit à leur présence en moindre quantité, ce qui indiquerait que la goéthite ou la lépidocrocite serait en association avec une autre phase non visible sur les spectres.



#### IV.5.2.2. Analyse par spectrométrie Raman

Les spectres Raman confirment que les produits S2S-1 et S2C-1 ont des structures mal cristallisées très proches (Figure IV.q.) avec quatre bandes de diffusion en commun ( $320, 415, 705$  et  $830 \text{ cm}^{-1}$ ). Le spectre de S2C-1 possède une bande supplémentaire à  $730 \text{ cm}^{-1}$ . Cependant, la confirmation des résultats de diffraction des rayons X n'est ici pas possible faute de références bibliographiques pour la ferrihydrite-2 raies. Toutefois, aucune des bandes présentes n'est attribuable à un oxyde de Cr(III).

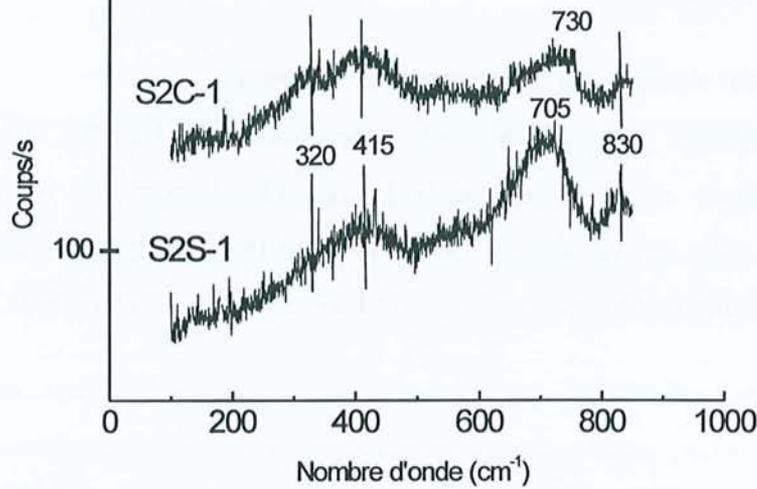


Figure IV.q. : Spectre Raman des produits finals S2S-1 et S2C-1, (laser à  $\lambda = 632,8$  nm).

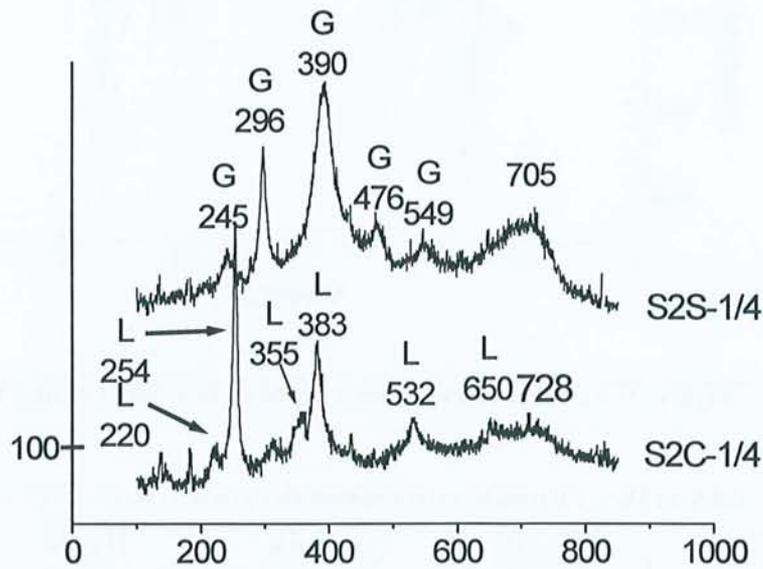


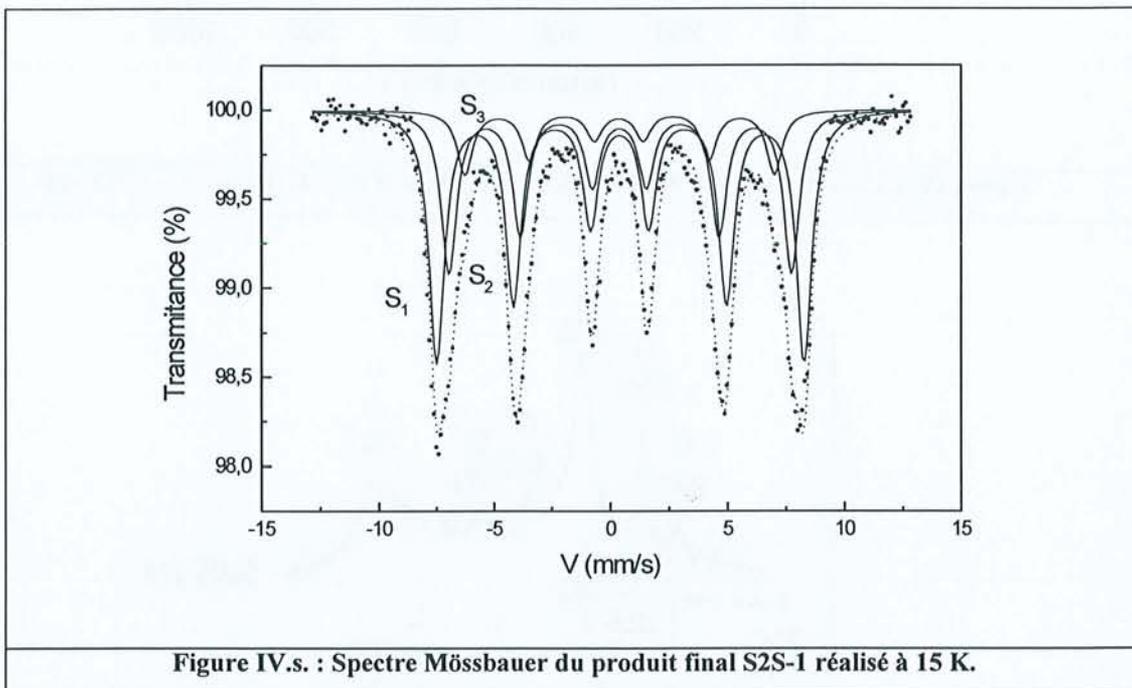
Figure IV.r. : Spectre Raman des produits finals S2S-1/4 et S2C-1/4, (laser à  $\lambda = 632,8$  nm).

Les spectres issus de l'analyse en spectrométrie Raman des produits S2S-1/2, S2S-1/4, S2C-1/2 et S2C-1/4 permettent de trancher quant aux hypothèses avancées plus haut puisqu'ils portent tous la signature d'un mélange de phases. En effet, le spectre de S2S-1/4 (comme celui de S2S-1/2) possède les bandes de diffusion caractéristiques de la goethite (notées G sur la figure IV.r.) ainsi que la bande à  $705\text{ cm}^{-1}$  rencontrée pour le produit S2S-1. Il en est de même pour S2C-1/4 (comme pour S2C-1/2) qui est composé à la fois de lépidocrocite (bandes

notées L sur la figure IV.r.) et du composé ayant une bande de diffusion à  $730\text{ cm}^{-1}$  et constituant le produit S2C-1.

#### IV.5.2.3. Analyse par spectrométrie Mössbauer

L'analyse Mössbauer des produits finals d'oxydation S2S-1 et S2C-1 permet d'obtenir des spectres constitués de trois sextuplets (figure IV.s.) avec des paramètres tout à fait comparables à ceux trouvés dans la littérature pour une ferrihydrite-2 raies. Le tableau IV.g. reprend les paramètres de nos expériences et les compare avec ceux de la littérature.



**Tableau IV.g. : Paramètres Mössbauer des produits finals S2S-1 et S2C-1.**

	IS mm/s	QS mm/s	H kOe	Aire relative
S2S-1 (15 K)	0,50	0	489	53 %
	0,49	0	456	34 %
	0,46	0	412	13 %
S2C-1 (15K)	0,50	0	481	51 %
	0,51	0	449	38 %
	0,49	0	414	11 %
Ferrihydrite (4 K) <sup>(1)</sup>	0,49	0	500	
	0,49	0	465	

(1) : Cornell & Schwertmann, 1996.

Les résultats obtenus en analysant les produits intermédiaires formés en oxydant partiellement la rouille verte sulfatée par les ions chromates (I2S-1/2 et I2S-1/4) montrent que l'ajout de chromates conduit à l'oxydation d'une partie de la rouille verte en un composé avec les mêmes paramètres Mössbauer que le produit S2S-1 : la ferrihydrite-2 raies, le reste de la rouille verte n'étant pas touchée par l'oxydation.

#### IV.5.2.4. Dosage du $Fe_{tot}$ et du $Cr_{tot}$ dans les produits S2

Le dosage du fer et du chrome total dans les produits finals est réalisé par digestion acide des solides et dosage par spectrométrie d'émission atomique couplée à une torche à plasma (ICP-AES). Les rapports  $Fe_{tot}/Cr_{tot}$  trouvés dans les produits sont regroupés dans le tableau IV.h..

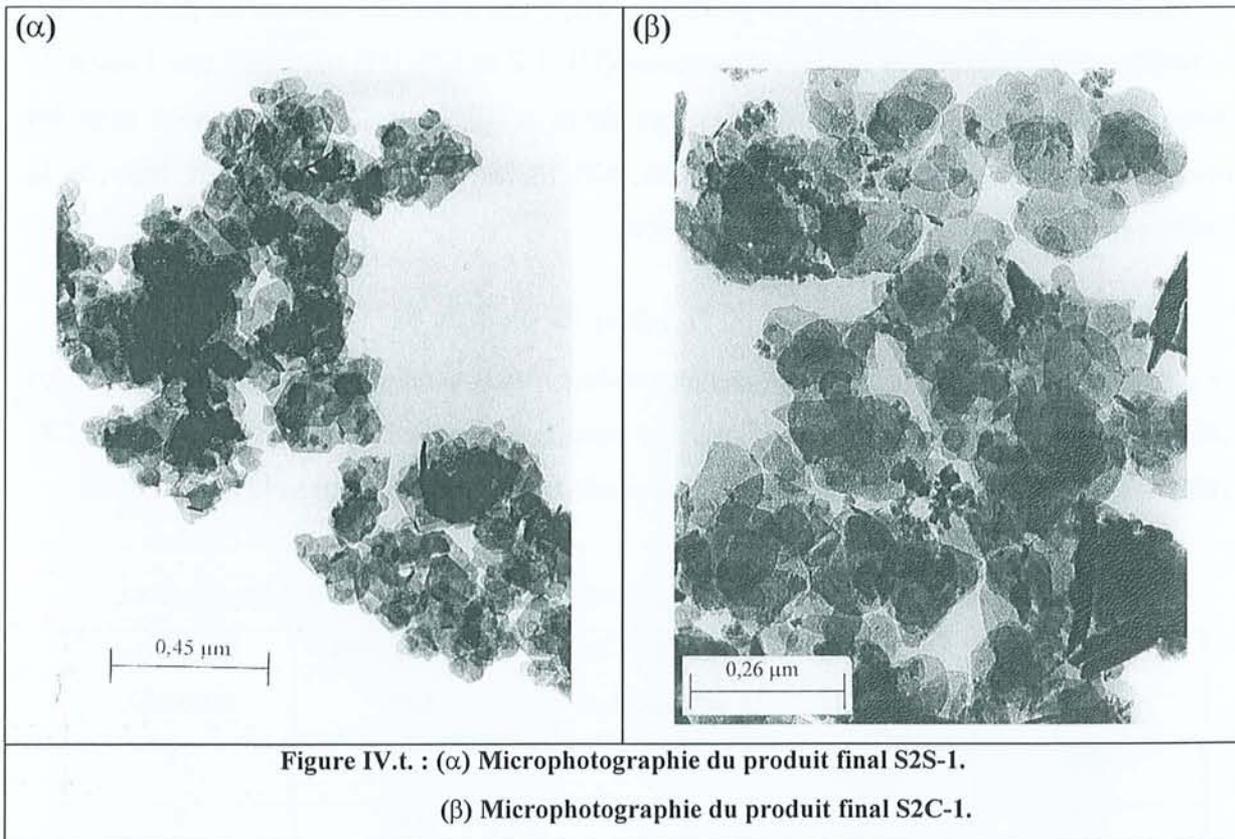
**Tableau IV.h. : Résultats des analyses ICP-AES des digestions acides des produits finals S2.**

	$Fe_{tot}/Cr_{tot}$ dans S2S	$Fe_{tot}/Cr_{tot}$ introduit	$Fe_{tot}/Cr_{tot}$ dans S2C	$Fe_{tot}/Cr_{tot}$ introduit
1/4	14,2	18	12,4	16
1/2	7,5	9	10,5	8
1	4	4,5	5,2	4

Les rapports trouvés dans les produits sont assez proches de ceux correspondant aux concentrations en chrome et fer introduites dans le milieu afin qu'il y ait oxydation d'un quart, de la moitié ou de la totalité des Fe(II) des rouilles vertes.

#### IV.5.2.5. Analyse en microscopie électronique en transmission

L'analyse en microscopie électronique en transmission (M.E.T.) de S2S-1 montre que les particules ont une morphologie en plaquettes hexagonales (figure IV.t. ( $\alpha$ )) tandis que les particules de S2C-1 sont plus arrondies (figure IV.t. ( $\beta$ )). Néanmoins, les tailles sont équivalentes et de l'ordre de 0,1 à 0,3  $\mu\text{m}$ .



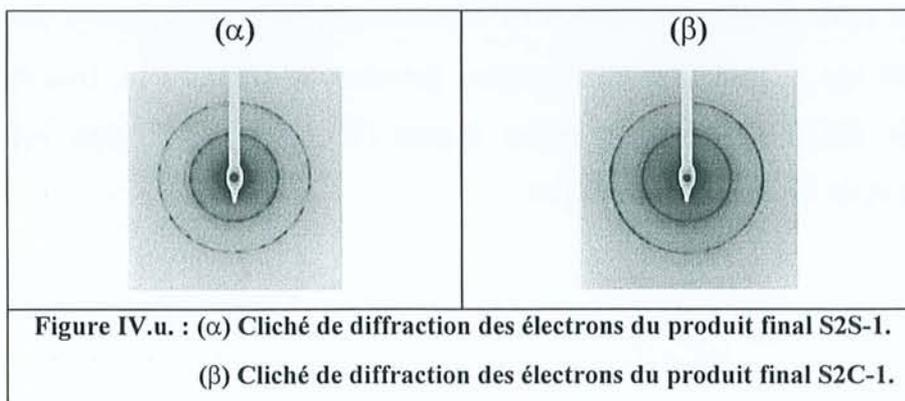
Les clichés de diffraction des électrons obtenus sur les produits S2S-1 et S2C-1 (figure IV.u. (α) et (β)) présentent chacun deux raies de diffraction ayant les mêmes positions. Le calcul des distances interréticulaires à partir de ces clichés est réalisé selon la loi de Bragg :

$$d_{hkl} = 2L\lambda/D$$

avec : D : diamètre du cercle sur le cliché

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident

L : longueur de la chambre



Pour les deux produits S2S-1 et S2C-1, le calcul permet de trouver  $d = 0,146$  nm et  $0,254$  nm. Ces valeurs sont proches de celles trouvées dans la littérature ( $d = 0,150$  et  $0,255$  nm) (Cornell

& Schwertmann, 1996) pour la ferrihydrite-2 raies. Ceci confirme ainsi que la même phase solide est formée que l'on utilise la rouille verte I chlorurée ou II sulfatée comme réactif.

Les analyses élémentaires réalisées sur les particules de S2S-1 et S2C-1 sont en accord avec les résultats obtenus lors des analyses en ICP-AES. En effet, les rapports Fe/Cr rencontrés sont en moyenne de 4,8 ( $\pm 0,7$ ,  $n = 5$ ) pour les particules de S2S-1 (rapport théorique de 4,5) et en moyenne de 4,1 ( $\pm 0,3$ ,  $n = 7$ ) pour les particules de S2C-1 (rapport théorique de 4).

Notons enfin que les microphotographies de ces particules (figure IV.t. ( $\alpha$ ) et ( $\beta$ )) montrent leurs tendances à l'agrégation comme cela est décrit dans la littérature (Cornell & Schwertmann, 1996).

L'analyse en M.E.T. de S2S-1/2, S2S-1/4, S2C-1/2 et S2C-1/4 confirme les résultats obtenus grâce aux autres techniques. Ces quatre produits finals sont biphasés, constitués de goethite et de ferrihydrite-2 raies pour les produits S2S-1/2 et S2S-1/4 et de lépidocrocite et de ferrihydrite-2 raies pour les produits S2C-1/2 et S2C-1/4. Les particules de ferrihydrite ont la même morphologie que dans le cas de S2S-1 et S2C-1 avec le même cliché de diffraction des électrons (non présenté ici). De plus, les analyses élémentaires révèlent que ce sont ces particules qui contiennent le chrome, goethite et lépidocrocite n'étant pas porteuse de chrome.

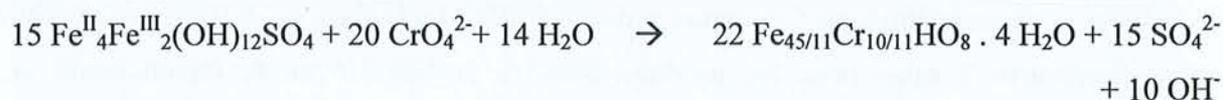
#### IV.5.2.6. Discussion

Les analyses en diffraction des rayons X, en spectrométrie Mössbauer et en microscopie électronique en transmission montrent que l'oxydation totale des rouilles vertes I chlorurée et II sulfatée par les ions chromates conduit à la formation d'un même oxy-hydroxyde de fer mal cristallisé : la ferrihydrite-2 raies. Le dosage du fer et du chrome par ICP-AES met en évidence que le chrome est présent dans les solides formés et les spectres Raman ne possèdent pas de bandes de diffusion attribuables à un oxyde de Cr(III). L'ensemble de ces résultats conduit à la conclusion que la ferrihydrite formée est substituée chrome.

L'oxydation partielle des deux rouilles vertes par les ions chromates donne naissance, dans les deux cas, à un mélange de phase. L'analyse en spectrométrie Mössbauer des produits intermédiaires d'oxydation issus de la rouille verte II sulfatée conduit à la conclusion que la ferrihydrite est formée quasi-instantanément après l'ajout des chromates et le reste de la rouille verte non oxydée est transformée en goethite par l'action de l'oxygène de l'air. L'analyse Raman confirme la coexistence de ces deux phases alors que la diffraction des rayons X ne le permet pas car, du fait d'une meilleure cristallinité de la lépidocrocite ou de la goethite par rapport à celle de la ferrihydrite substituée chrome, les raies de diffraction de cette dernière sont masquées. Enfin, l'analyse par microscopie électronique en transmission

montre que la ferrihydrite-2 raies est la seule phase porteuse de chrome lorsqu'elle est associée à la goethite ou à la lépidocrocite dans le produit final d'oxydation.

Les équations d'oxydoréduction ayant lieu lors de l'ajout d'ions chromates sur des rouilles vertes synthétiques peuvent être écrites :



et



Les bilans électroniques établis ci-dessus montrent que le taux de substitution de la ferrihydrite peut varier selon le porteur de Fe(II) utilisé pour l'expérience. Contrairement au cas de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , le diagramme d'équilibre de la ferrihydrite-2 raies substituée chrome ne peut pas être construit car l'enthalpie libre de formation de  $\text{Cr}_5\text{HO}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  n'est pas connue.

### **IV.5.3. Réaction avec les ions $\text{Fe}^{2+}$**

Dans ce troisième cas, les produits finals d'oxydation seront appelés S3-1, S3-1/2 et S3-1/4.

#### IV.5.3.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les spectres obtenus par diffraction X sur les produits S3-1, S3-1/2 et S3-1/4 ne présentent aucune raie de diffraction. Ils sont amorphes.

#### IV.5.3.2. Analyse par spectrométrie de photoélectrons X

L'analyse par spectrométrie de photoélectrons X (XPS) des produits finals conduit à des spectres composés de pics dont les énergies de liaison corrigées sont regroupées dans le tableau IV.i..

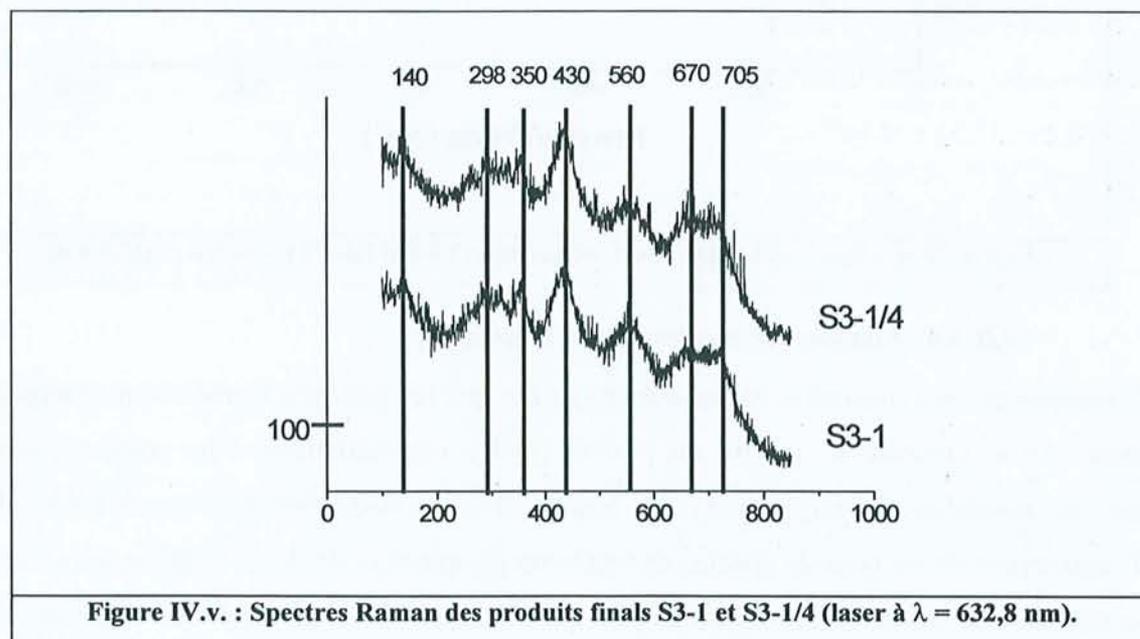
**Tableau IV.i. : Positions en énergie de liaison (eV) des pics du Fe 2p et du Cr 2p des produits d'oxydation S3.**

	Fe2p <sub>3/2</sub>	Cr2p <sub>3/2</sub>
S3-1	711,9	577,7
S3-1/2	711,8	577,8
S3-1/4	711,9	577,8

La comparaison de ces valeurs avec celles données dans la littérature (voir IV.4.4.4.) permet de mettre en évidence la présence de Fe(III) et de Cr(III) à la surface des produits finals. Les rapports Fe(III)/Cr(III) atomiques trouvés par XPS en surface sont égaux à 4,4 pour S3-1/4, 4,2 pour S3-1/2 et 4,5 pour S3-1. Ils sont identiques d'un produit à l'autre et ne suivent pas les rapports introduits en solution au départ (respectivement 12, 6 et 3).

#### IV.5.3.3. Analyse par spectrométrie Raman

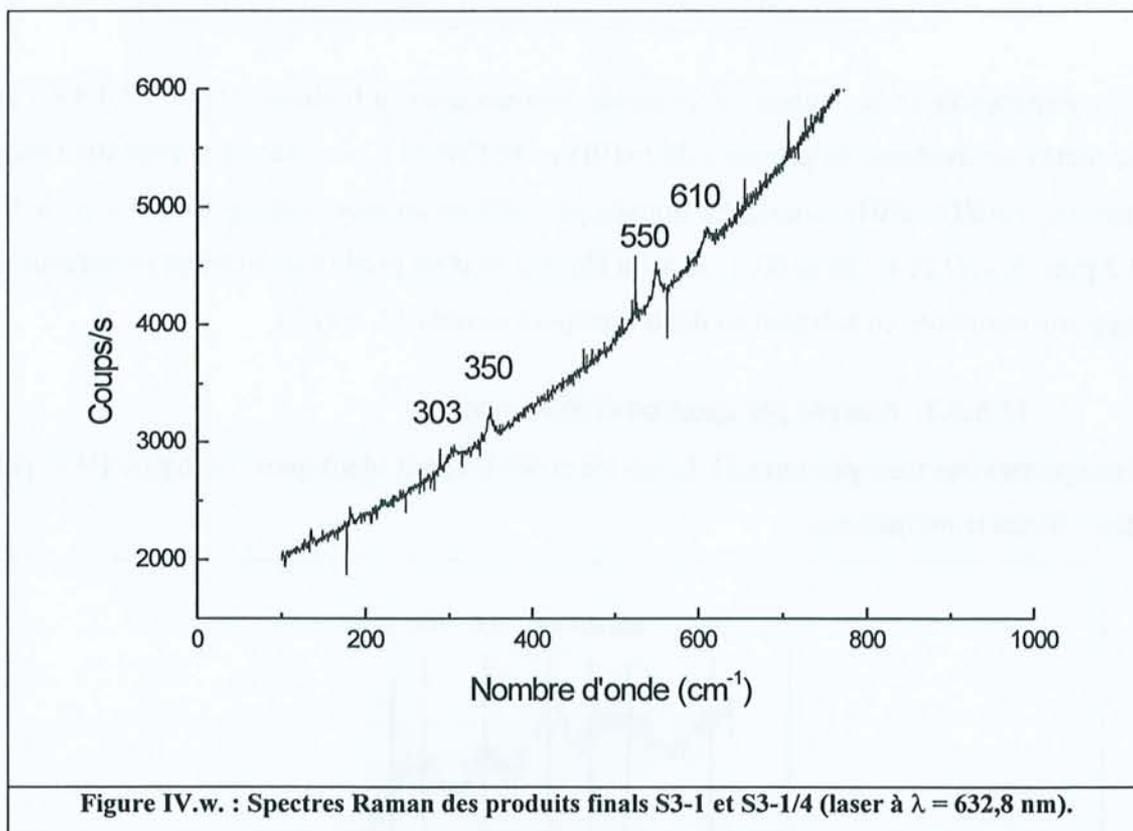
Les spectres des trois produits S3-1, S3-1/2 et S3-1/4 sont identiques. La figure IV.v. présente deux de ces trois spectres.



**Figure IV.v. : Spectres Raman des produits finals S3-1 et S3-1/4 (laser à  $\lambda = 632,8$  nm).**

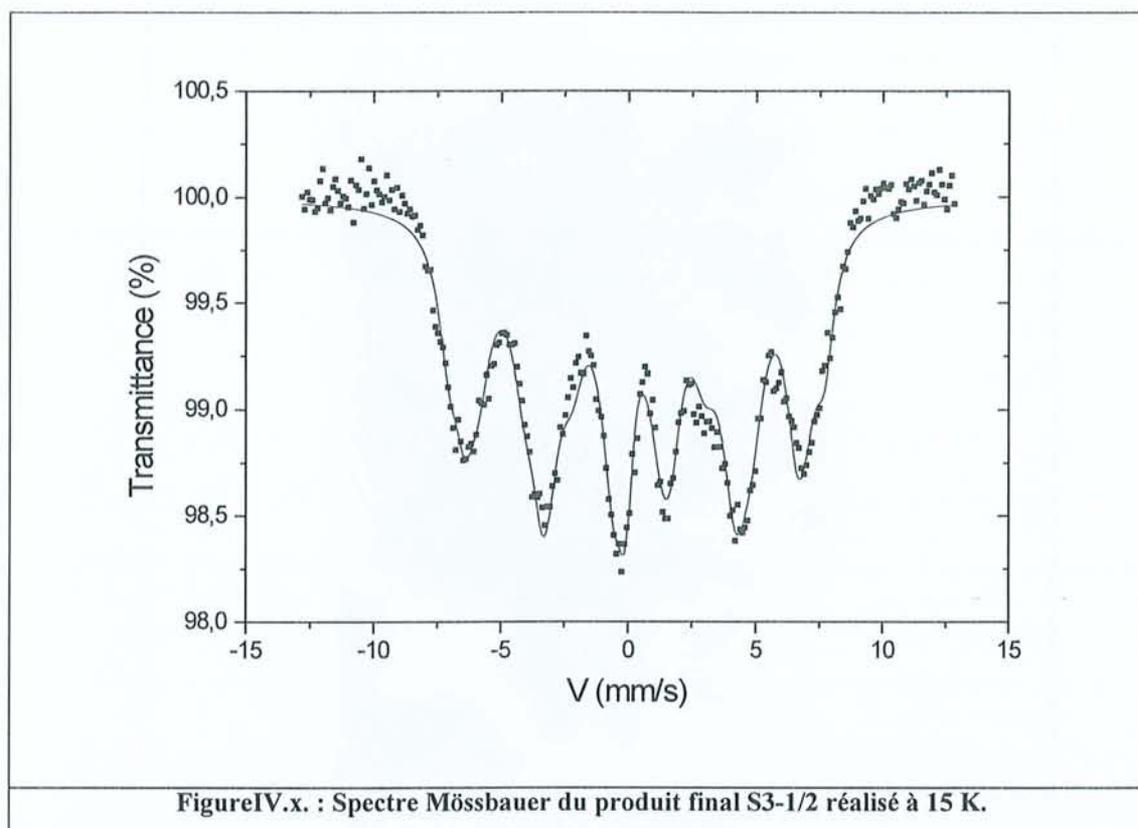
Ils possèdent des bandes de diffusion à 670 et 705  $\text{cm}^{-1}$  déjà rencontrées pour  $\delta\text{-FeOOH}$  synthétisé à partir de l'hydroxyde ferreux mais ils sont caractérisés également par des bandes à 140, 298, 350, 560  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes aux environs de 300, 350 et 550  $\text{cm}^{-1}$  sont décrites dans la littérature comme étant attribuables à  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et une analyse en Raman d'une poudre commerciale (Prolabo®) de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nous a permis de confirmer la position de ces bandes (figure IV.w.). Il est à noter que ce composé fluoresce beaucoup ce qui conduit à une ligne de base non horizontale.

Les bandes de diffusion à 670 et 705  $\text{cm}^{-1}$  sont donc attribuables à un oxy-hydroxyde de fer de type  $\delta\text{-FeOOH}$  et celles à 300, 350 et 550  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .



#### IV.5.3.4. Analyse par spectrométrie Mössbauer

L'analyse par spectrométrie Mössbauer confirme que les produits formés sont amorphes. La figure IV.x. présente le spectre du produit S3-1/2 caractéristique d'un composé amorphe puisque possédant un élargissement très important de ses sextuplets (Eymery & Teillet, 1994). L'ajustement de ce type de spectre demande un programme de déconvolution spécifique des composés amorphes. La seule information que l'on peut obtenir à partir de ce spectre, hormis le fait que le composé est amorphe, est que les atomes de fer s'ordonnent magnétiquement dans la phase solide à 15 K.



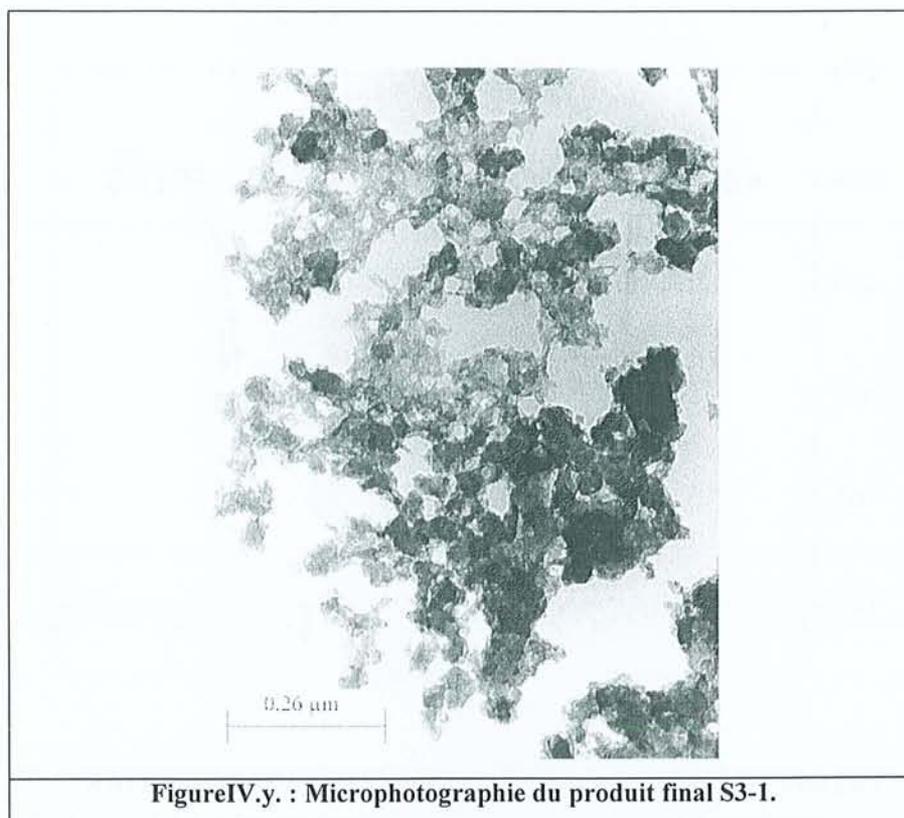
#### IV.5.3.5. Dosage du $Fe_{tot}$ et du $Cr_{tot}$ dans les produits S3

Les analyses en ICP-AES menées sur les produits finals digérés à l'acide conduisent à des rapports  $Fe_{tot}/Cr_{tot}$  molaires qui, comme pour les analyses en XPS, sont égaux quel que soit le rapport introduit en solution. Ils sont de 5,4 pour S3-1/4, 5,1 pour S3-1/2 et 5,2 pour S3-1. Les rapports ne correspondent ni à ceux introduits au départ en solution, ni au rapport  $Fe_{tot}/Cr_{tot}$  égal à 3 dicté par le bilan électronique de la réaction d'oxydoréduction de Fe(II) et Cr(VI).

#### IV.5.3.6. Analyse en microscopie électronique en transmission

La microphotographie du produit S3-1 (figure IV.y.) indique que ce produit est composé de deux familles de phases. La première est largement majoritaire et constituée d'un gel assez lâche et étendu. La seconde phase est constituée de grains plus ou moins ronds beaucoup plus denses et plus épais que le gel. Ces grains sont comme emprisonnés dans le maillage lâche du gel.

Les analyses élémentaires révèlent que la première phase contient du fer et du chrome dans un rapport moyen  $Fe_{tot}/Cr_{tot}$  de  $5,3 (\pm 0,5, n = 8)$ . La seconde phase minoritaire dans le produit S3-1 ne contient que du fer. Les résultats de la diffraction des électrons montrent que ces deux phases sont amorphes.



L'analyse des produits S3-1/2 et S3-1/4 montrent que les deux mêmes phases sont rencontrées avec toujours la présence de la phase dite "gel" de façon largement majoritaire. Les analyses de fer et de chrome permettent de trouver, dans la phase "gel", un rapport  $Fe_{tot}/Cr_{tot}$  de  $6,1 (\pm 0,3, n = 6)$ .

#### IV.5.3.7. Discussion

Le caractère amorphe de ces produits finals d'oxydation rend leurs caractérisations beaucoup plus difficiles que dans les autres cas. Les analyses en diffraction des rayons X ne donnent aucune information tandis que celles en XPS tendent à montrer que l'on a, à la surface des produits finals, du fer et du chrome trivalent. Le rapport  $Fe_{tot}/Cr_{tot}$  obtenu pour les trois produits finals, par digestion acide et dosage ICP-AES, est le même ce qui renseigne sur le mécanisme de formation du solide. En effet, dans cette série d'expériences, le Fe(II) n'est pas inséré dans une structure organisée solide mais il est sous forme ions en solution. Les ions chromates ajoutés sont également en solution. Le Fe(III) et le Cr(III) formés à l'issue de la réaction d'oxydoréduction précipitent avec un rapport Fe/Cr dicté par le bilan électronique (il est expérimentalement de 5, il devrait être de 3). L'analyse Raman permet d'avancer l'hypothèse que l'on obtient un mélange de phases, l'une porteuse de chrome -  $Cr_2O_3$  - et l'autre de fer (probablement  $\delta$ -FeOOH). Néanmoins, cette hypothèse n'est pas confirmée par

les analyses en microscopie électronique en transmission puisque cette technique montre que le produit S3-1 est composé principalement d'une phase amorphe fer/chrome et minoritairement d'une phase amorphe ne contenant que du fer.

Il n'est dans ce cas pas possible d'écrire les équations correspondant aux réactions d'oxydation de Fe(II) et de réduction de Cr(VI) puisque les produits formés ne sont pas clairement identifiables par les techniques utilisées.

#### IV.6. Conclusion

La synthèse de l'ensemble des résultats est présentée dans le tableau IV.j.. On constate que le produit final d'oxydation est une solution solide aussi bien quand les ions chromates oxydent un composé porteur de Fe(II) tel que l'hydroxyde ferreux ou les rouilles vertes, que quand ce sont les ions ferreux qui sont oxydés. Dans tous les cas, la formation de la solution solide est thermodynamiquement favorisée au détriment d'un mélange de phases.

Tableau IV.j. : Tableau de synthèse des résultats.

Cas où la totalité du fer divalent présent est oxydé par les ions chromates.

Porteurs de Fe(II)	Produits finals d'oxydation
Fe(OH) <sub>2</sub>	δ-Fe <sub>0,75</sub> Cr <sub>0,25</sub> OOH
RV I chlorurée	Fe <sub>4</sub> CrHO <sub>8</sub> •4 H <sub>2</sub> O
RV II sulfatée	Fe <sub>45/11</sub> Cr <sub>10/11</sub> HO <sub>8</sub> •4 H <sub>2</sub> O
Fe <sup>2+</sup>	Fe <sub>5/6</sub> Cr <sub>1/6</sub> OOH <sub>am</sub> ?

Cependant, les produits finals d'oxydation sont différents et dépendent du composé porteur de Fe(II) utilisé. Lorsque l'hydroxyde ferreux est oxydé par les ions chromates, le produit formé est δ-Fe<sub>0,75</sub>Cr<sub>0,25</sub>OOH. Ceci peut être expliqué par ce qui est rapporté dans la littérature. En effet, l'oxydation violente de Fe(OH)<sub>2</sub> par du peroxyde d'hydrogène ou du persulfate conduit à la formation de δ-FeOOH (Mullet *et al.*, 1979 ; Cornell & Schwertmann, 1996). D'ailleurs, Fe(OH)<sub>2</sub> et δ-FeOOH sont isostructuraux comme si l'oxydation violente de Fe(OH)<sub>2</sub> figeait sa structure en remplaçant les Fe(II) par des Fe(III). Il semble donc que les ions chromates aient le même comportement d'oxydant violent sur Fe(OH)<sub>2</sub>, formant ainsi δ-FeOOH. Mais, dans ce cas, on a en plus insertion des atomes de chrome dans la structure par substitution aux atomes de fer.

Lorsque l'on oxyde les rouilles vertes par les ions chromates, les produits formés sont des ferrihydrites-2 raies substituées chrome dont le taux de substitution dépend de la rouille verte

utilisée. Dans la littérature, la ferrihydrite-2 raies est la forme la moins bien cristallisée et sa structure ne présente que peu d'ordre à longue distance (Towe & Bradley, 1967 ; Chukhrov *et al.*, 1973). La ferrihydrite est un minéral peu stable que l'on rencontre soit dans des sols jeunes, soit dans ceux où sa transformation en un oxyde plus stable (généralement de la goethite) a été inhibée (présence de matière organique) ou retardée (température très basse : régions à sols gelés). Enfin, la ferrihydrite est également présente dans des sols hydromorphes (type gleys, pseudogleys) où le Fe(II) présent a été rapidement oxydé comme cela peut-être le cas au niveau d'un plafond de nappe phréatique à la limite entre l'horizon oxique et la zone saturée (Cornell & Schwertmann, 1996). Dans notre cas, la formation de ferrihydrite correspond également à une oxydation rapide du Fe(II) présent : l'oxydation des rouilles vertes par les chromates est quasi instantanée. Ce type de réaction inhibe la croissance cristalline du produit d'oxydation. La formation de la ferrihydrite substituée chrome est, dans ces conditions, favorisée. Cette hypothèse est confirmée par le fait que, lorsque l'on oxyde les rouilles vertes utilisées avec un oxydant plus "doux" que les chromates c'est-à-dire l'oxygène de l'air, les produits d'oxydation sont respectivement, la lépidocrocite pour la rouille verte I chlorurée et la goethite pour la rouille verte II sulfatée. Dans ce cas, l'oxydation ménagée des rouilles vertes laisse le temps à la croissance cristalline d'avoir lieu.

Enfin, l'oxydation des ions ferreux par les ions chromates donne naissance à un produit amorphe contenant du fer et du chrome selon un rapport Fe/Cr de 5. Une formule telle que :  $\text{Fe}_{5/6}\text{Cr}_{1/6}\text{OOH}_{\text{am}}$  peut être avancée. Le caractère amorphe de ce produit peut être expliqué par le fait que la réaction d'oxydoréduction a lieu ici en solution entre deux types d'ions. Aucune organisation cristallographique n'existe avant la réaction. Pour les autres expériences, la réaction est hétérogène et a lieu entre une solution d'ions chromates et un solide porteur de Fe(II) (hydroxyde ferreux ou rouilles vertes) ayant sa propre organisation cristallographique. C'est comme si le produit final d'oxydation gardait une partie de la cristallinité du solide de départ. Lorsque cette structure cristalline ne préexiste pas, le produit final d'oxydation est amorphe.

**CONCLUSION  
GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

L'étude d'un site industriel dont la nappe de surface est contaminée en chromates a permis de mettre en évidence le rôle du fer divalent dans les processus d'immobilisation du chrome. En effet, l'ensemble des résultats obtenus sur les échantillons de sols et d'eaux de la nappe de surface permettent de préciser les conditions physico-chimiques des différentes zones du site d'étude et d'y associer un état de valence du chrome. Les résultats montrent qu'il existe deux zones géochimiquement distinctes dans la nappe. Tout d'abord, une zone située à proximité du terril de chrome, caractérisée par un pH neutre et un potentiel élevé (250 à 390 mV/ENH), où les concentrations en Cr(VI) sont importantes au pied du terril et diminuent lorsque l'on s'éloigne vers l'aval. Puis, la seconde zone localisée en aval de la première où le pH est acide (localement jusqu'à 3,8) et le potentiel ponctuellement réducteur (jusqu'à -34 mV/ENH). Cette zone n'est pas touchée par le Cr(VI) mais est caractérisée par des concentrations importantes en sulfates, sodium, cuivre, zinc, manganèse et ions ferreux (concentrations en  $Fe^{2+}$  pouvant atteindre localement 2 g/l). Ces observations permettent d'avancer les hypothèses suivantes :

- (1) le terril est la source majeure de Cr(VI) dans la nappe.
- (2) lors de la traversée du site par la nappe, celle-ci se charge progressivement en éléments (cuivre, zinc, sulfates, ions ferreux...) pour contenir des concentrations maximales en aval. L'exploitation et le stockage de pyrite sur le site constituent très probablement une source importante d'ions ferreux et de sulfates.
- (3) un front d'oxydoréduction existe sur le site à la frontière entre les deux zones, l'une contenant l'oxydant, les ions chromates et l'autre le réducteur, les ions ferreux. La réaction d'oxydoréduction engendre un passage du Cr(VI) de la phase liquide en Cr(III) dans la phase solide de l'aquifère et une immobilisation de ce dernier dans la matrice du sol.

Le mécanisme d'immobilisation du chrome est la principale question abordée dans cette étude et des informations complémentaires peuvent être apportées par l'analyse des échantillons de sol.

Tout d'abord, la pollution généralisée des sols en sulfates, sodium, calcium, cuivre et zinc, héritage de l'activité industrielle sur le site, confirme l'hypothèse émise ci-dessus que la nappe se charge en ces éléments au contact des sols contaminés.

Les sources de chrome dans les sols sont multiples. Le chrome est présent à certains endroits en surface dans les remblais : il provient des déchets des activités d'exploitation de la chromite et peut être en partie ou en totalité sous forme de Cr(VI). Ce type de pollution est principalement localisé dans les grains anthropogéniques (caractérisation sous loupe binoculaire) des fractions grossières des échantillons où le chrome y est fortement concentré. Pour certains profils, ce chrome de surface a migré et contaminé l'horizon sablo-argileux situé en dessous. De plus, un enrichissement en Cr(III) a lieu dans certains échantillons de sol situés au niveau du battement de la nappe ce qui suggère qu'un phénomène d'oxydoréduction soit à l'origine de l'immobilisation du Cr(III) dans les sols. Les résultats montrent que la fraction argileuse (0-2  $\mu\text{m}$ ) des échantillons prélevés au niveau du battement de la nappe concentre 50 à 60 % du fer et du chrome des échantillons. Cette fraction constituée principalement de montmorillonite est le lieu de stockage du chrome réduit qui est réparti de façon homogène dans les particules. Le rôle de cette argile n'est pas clairement établi et des questions restent encore sans réponse :

Les particules de montmorillonite sont-elles seulement le lieu de l'immobilisation de Cr(III) dans le sol ou constituent-elles un agent réducteur du Cr(VI) de la nappe sachant qu'environ 5 % du fer de constitution est ferreux ? Ce fer ferreux inséré dans le réseau cristallin des argiles peut-il être accessible par les ions chromates pour être oxydé ?

L'hypothèse la plus probable semble être une réaction en solution entre les ions ferreux et chromates, suivie d'une précipitation du produit solide formé entre les feuillets de montmorillonite. Cette alternative est confortée tout d'abord, par la présence en concentration importante des ions ferreux dans la nappe dans la zone aval du site et ensuite, par la présence de fer et de chrome dans ces argiles (analyses en MET) sans qu'il ait été observé de dépôts à la surface des particules. De plus, l'intercalation d'oxy-hydroxydes d'aluminium, de fer ou encore de chrome dans l'espace interfoliaire d'argiles gonflantes de type smectites est décrite dans la littérature (Bakas *et al.*, 1994 ; Dubbin *et al.*, 1994 ; Wilson, 1994). Nous pouvons donc avancer l'hypothèse que l'espace interfoliaire des montmorillonites contenues dans les échantillons de sol pollués du site sert de réservoir de stockage à l'oxyde fer/chrome formé lors de la réduction en solution des ions ferreux par les ions chromates.

Au vu de l'ensemble des résultats, le fait que l'immobilisation du chrome dans les sols du site d'étude soit liée à des processus d'oxydoréduction entre les couples Cr(VI)/Cr(III) et Fe(III)/Fe(II) est clairement établi et la suite du travail est relative à la réactivité des ions chromates vis-à-vis du fer divalent.

Trois porteurs de Fe(II) sont ainsi oxydés par les ions chromates : Fe(OH)<sub>2</sub>, les rouilles vertes I chlorurée et II sulfatée et les ions ferreux en solution. Leur choix est justifié par différentes raisons. L'hydroxyde ferreux (Fe(OH)<sub>2</sub>) est étudié en tant que composé de synthèse bien connu, dont les produits d'oxydation sont caractérisés dans la littérature (Bernal *et al.*, 1959 ; Detournay *et al.*, 1974 ; Cornell & Schwertmann, 1996), qu'il s'agisse de composés issus d'oxydations douce ou violente. Fe(OH)<sub>2</sub> est utilisé dans cette étude comme modèle pour la compréhension du mode d'action des ions chromates sur un porteur de Fe(II). Les rouilles vertes sont choisies car ces hydroxydes de Fe(II)-Fe(III) ont été mis en évidence dans le milieu naturel (Génin *et al.*, 1991 ; Trolard *et al.*, 1996 ; Trolard *et al.*, 1997). Leur existence dans l'environnement peut constituer un frein à la migration de polluants oxydants tels que les chromates. Enfin, l'étude porte également sur l'oxydation des ions ferreux (Fe<sup>2+</sup>) en milieu aqueux sulfaté, afin de simuler au mieux les conditions du site. En effet, les résultats montrent que, dans la zone aval du site, la nappe est fortement concentrée en ions sulfates et ferreux provenant vraisemblablement de la dissolution de la pyrite. Cette expérience permet de se rapprocher de ce qui peut avoir lieu dans la nappe du site.

Le solide formé est de type oxy-hydroxyde, constitué de Fe(III) et de Cr(III). Ce résultat est commun à toutes les expériences, quel que soit le porteur de Fe(II) oxydé. La réaction d'oxydoréduction a bien lieu et il ne reste dans le solide ni Fe(II), ni Cr(VI).

Lorsque le porteur de Fe(II) est initialement l'hydroxyde ferreux (Fe(OH)<sub>2</sub>), la caractérisation du produit final d'oxydation révèle que la formation d'une solution solide est favorisée au dépend d'un mélange de phases constitué de deux oxy-hydroxydes de Fe(III) et de Cr(III). Les analyses spectrométriques et microscopiques, de diffraction des rayons X et d'ICP-AES (sur le produit digéré), permettent d'affirmer que le solide formé est :  $\delta\text{-Fe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{OOH}$ . Le Cr(III) est inséré dans le réseau cristallin de  $\delta\text{-FeOOH}$  par substitution à des atomes de Fe(III).

La construction du diagramme d'équilibre Eh/pH permet de délimiter le domaine d'existence de  $\delta\text{-Fe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{OOH}$  qui est compris, pour les conditions retenues, entre pH 5 et 14, Eh – 400 et 600 mV environ sachant que, en augmentant les concentrations en fer et chrome dissous, le domaine d'existence de  $\delta\text{-Fe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{OOH}$  s'agrandit. Ce domaine est donc vaste et englobe des valeurs de pH et de potentiel classiquement rencontrées dans les sols du site d'étude.

Les produits finals d'oxydation obtenus en oxydant des rouilles vertes de synthèse avec les ions chromates sont également des solutions solides. En effet, les différents résultats permettent d'identifier de la ferrihydrite-2 raies où les atomes de chrome sont en substitution

dans sa structure. Le taux de substitution est différent selon le type de rouilles vertes utilisé lors de la synthèse. Lorsque le composé de départ est de la rouille verte I chlorurée, le produit final d'oxydation a pour formule :  $\text{Fe}_4\text{CrHO}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  alors que l'oxydation de la rouille verte II sulfatée par les ions chromates donne naissance à un composé de formule :  $\text{Fe}_{45/11}\text{Cr}_{10/11}\text{HO}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Il existe très peu d'études dans la littérature sur des substitutions possibles de la ferrihydrite-2 raies puisque sa faible cristallinité rend la mise en évidence de la substitution difficile (Cornell & Schwertmann, 1996). Nous n'avons donc ici aucun élément de comparaison.

Enfin, l'étude menée sur l'action des ions chromates sur les ions  $\text{Fe}^{2+}$  conduit à former un composé amorphe en diffraction des rayons X et en spectrométrie Mössbauer ce qui rend beaucoup plus difficile sa caractérisation. L'analyse en spectrométrie Raman permet d'avancer l'hypothèse que l'on obtient un mélange de phases, l'une porteuse de chrome -  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - et l'autre de fer (probablement  $\delta\text{-FeOOH}$ ). Néanmoins, cette hypothèse n'est pas confirmée par les analyses en microscopie électronique en transmission. Cette technique met en évidence la formation, de façon majoritaire, d'une phase amorphe fer/chrome en association avec une phase amorphe, peu représentée, ne contenant que du fer.

Dans ce cas, il n'est pas possible d'écrire les équations d'oxydoréduction des ions chromates et ferreux puisque le produit fer/chrome formé est amorphe et non identifiable par les techniques utilisées dans cette étude. Néanmoins, compte tenu du rapport Fe/Cr de 5 trouvé par différentes techniques pour ce produit, une formule telle que :  $\text{Fe}_{5/6}\text{Cr}_{1/6}\text{OOH}_{\text{am}}$  peut être proposée.

Cette étude montre que le Fe(II) est un élément important pour l'immobilisation de Cr(VI) présent dans le milieu naturel. Sa grande réactivité permet à la fois de détoxifier le milieu et d'empêcher la migration du polluant en aval. Il est possible d'imaginer que le composé fer/chrome inséré dans l'espace interfoliaire des particules de montmorillonite soit un oxyhydroxyde du même type que celui synthétisé au laboratoire en présence des ions ferreux et chromates :  $\text{Fe}_{5/6}\text{Cr}_{1/6}\text{OOH}_{\text{am}}$ .

L'ensemble des résultats de cette étude montre combien l'immobilisation du chrome dans les feuillettes des particules de montmorillonite est dictée par des phénomènes d'oxydoréduction entre les couples Cr(III)/Cr(VI) et Fe(II)/Fe(III). Les ions ferreux présents dans la nappe au niveau de la zone aval du site servent donc de barrière à la migration du polluant Cr(VI) plus en aval. Ces ions ferreux provenant très probablement de la dissolution oxydative de la pyrite, l'immobilisation du chrome dans les sols est ainsi liée à la présence de ces déchets de pyrite sur le site et à leur possibilité de libérer des ions ferreux dans la nappe. Des changements des

conditions actuelles (pH, Eh, conditions oxiques) dans la zone saturée du sol pourraient modifier le processus rédox ayant lieu jusqu'alors.

A la suite de ce travail, il serait intéressant d'étudier la réactivité de la pyrite vis-à-vis des ions chromates et de comparer les produits finals d'oxydation avec ceux obtenus en présence d'ions ferreux.

De plus, l'étude de la solubilité des produits synthétiques d'oxydation devrait apporter des informations sur la stabilité de ces composés. L'enjeu est considérable puisque cette stabilité conditionne l'immobilisation, à plus ou moins long terme, du chrome sous forme Cr(III), non toxique, dans les sols. Les expériences pourraient être menées en faisant varier les conditions physico-chimiques (pH et potentiel) dans la gamme de valeurs trouvée sur le site d'étude c'est-à-dire entre pH 3,5 à 10 et avec des potentiels entre -40 et +400 mV/ENH. L'étude des cinétiques de transformation de ces produits fer/chrome est également à envisager.

Les produits finals obtenus ne présentant pas d'ordre à longue distance, des techniques permettant une analyse de l'ordre local pourraient donner des informations supplémentaires. L'analyse par EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) en particulier pourrait renseigner sur l'environnement du chrome et du fer au sein des produits d'oxydation et peut être confirmer leur structure.

Finalement, pour une compréhension approfondie des mécanismes d'immobilisation du chrome dans les sols du site industriel, il serait important de caractériser les produits porteurs de Cr(III) présents dans la fraction argileuse des échantillons. Une étude par microscopie électronique en transmission avec un traitement des échantillons d'argile par ultramicrotomie pourrait permettre de savoir si le composé contenant le chrome est bien inséré entre les feuillets d'argile et s'il contient également du fer. S'il y a lieu, le rapport Fe/Cr pourrait être défini et comparé à ceux des produits finals d'oxydation synthétisés au laboratoire. Mais, cette étape reste difficile à mettre en œuvre car les analyses porteraient sur des particules nanométriques insérées entre des feuillets argileux et on se trouve dans ce cas dans le domaine limite de résolution de l'appareillage M.E.T.. L'analyse par EXAFS permettrait d'obtenir des informations locales (nature des liaisons et distances interatomiques) à la fois sur les atomes de fer et de chrome contenus dans les argiles. De plus, les spectres pourraient être comparés à ceux obtenus sur les produits d'oxydation synthétisés au laboratoire, afin de confirmer le mécanisme de réduction et d'immobilisation du chrome ayant lieu dans les sols du site d'étude.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdelmoula M., Trolard F., Bourrié G. and Génin J-M. R., 1998.** Evidence of the Fe(II)-Fe(III) Green Rust "Fougérite" mineral occurrence in a hydromorphic soil and its transformation with depth. *Hyperfine interactions*, 112, 235-238.
- Ainsworth C.C., Girvin D.C., Zachara J. M. and Smith S.C., 1989.** Chromate adsorption on goethite : effects of aluminium substitution. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, 411-418.
- Allen G. C., Curtis M. T., Hooper A. T. and Tucker P. M., 1973.** *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1677.
- Allen G. C., Curtis M. T., Hooper A. T. and Tucker P. M., 1974.** *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1525.
- Allen G. C. & Tucker P. M., 1976.** *Inorg. Chim. Acta*, 16, 41.
- Alloway B.J., 1995.** Heavy metals in soils. Second edition. Blackie Academic and Professional, London., 368 p.
- Anderson L. D., Kent D. B. and Davis J. A., 1994.** Batch experiments characterizing the reduction of Cr(VI) using suboxic material from a mildly reducing sand and gravel aquifer. *Environmental Science and Technology*, 28, 178-185.
- Azizian M.F., Nelson P.O, and Siddiqui G., April 1997.** Development, characterization, and performance evaluation of ferrous-feric oxide adsorbents for metal removal from contaminated ground water. *Division of Environmental Chemistry Preprints of Extended Abstracts*, (317), 1, 200-202.
- Bakas T., Moukarika A., Papaefthymiou V. and Ladavos A., 1994.** Redox treatment of an Fe/Al pillared montmorillonite. A Mössbauer study. *Clays and Clay Minerals*, 42, 5, 634-642.
- Bariand P., Cesbron F et Geffroy J., 1977.** Les minéraux. Editions du BRGM, 145 pp.
- Baron M-H., Bridoux M., Corset J., Delhaye M., Dhamelincourt P., Fillaux F., Marchon B., Picquenard E., Poizat O., Régis A. et Vitorge M-C., 1986.** Spectrométrie Raman. *Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation*, P 2 865-P 2 866.
- Bartlett R.J. & Kimble J.M., 1976.** Behavior of chromium in soils : II. Hexavalent forms. *Journal Environ. Qual.*, 5, 4, 383-386.
- Bernal J. D., Dasgupta D. R. and Mackay A.L., 1959.** The oxides and hydroxides of iron and their structural inter-relationships. *Clay Minerals Bulletin*, (4), 21, 15-30.
- Beverkog B. & Puigdomenech I., 1997.** Revised Pourbaix diagrams for chromium at 25-300 °C. *Corrosion Science*, (39), (1), 43-57.

- Beverkog B. & Puigdomenech I., 1996.** Revised Pourbaix diagrams for iron at 25-300 °C. *Corrosion Science*, (38), (12), 2121-2135.
- Blowes D.W., Ptacek C. J. and Jambor J.L., 1997.** *In-situ* remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater using permeable reactive walls : laboratory studies. *Environmental Science and Technology*, 31, 12, 3348-3357.
- Brion D., 1980.** *Appl. Surf. Sci.*, 5, 133.
- Buerge I. J. & Hug S. J., 1997.** Kinetics and pH dependence of chromium (VI) reduction by iron (II). *Environmental Science and Technology*, 31, 1426-1432.
- Carlson L. & Schwertmann U., 1980.** Natural occurrence of ferrihydrite ( $\delta'$ -FeOOH). *Clays and Clay Minerals*, (28), 4, 272-280.
- Chao T.T., 1984.** Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, (20), 101-135.
- Chirwa E.M.N. & Wang Y-T., 1997.** Hexavalent chromium reduction by *Bacillus sp.* In a packed-bed bioreactor. *Environmental Science and Technology*, 31, 1446-1451.
- Chukhrov F.V., Zvyagin B.B., Gorshkov A.I., Ermilova L.P. and Balashova V.V., 1973.** Ferrihydrite. *Izvest. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Geol.*, 4, 23-33.
- Cornell R.M. & Schwertmann U., 1996.** The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrence and uses. VCH Publishers, New York (USA), 573 pp.
- De Faria D. L. A., Silva S. V., de Oliveira M. T., 1997.** Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*, 28, 873-878.
- De Flora S. & Wetterhahn K.E., 1989.** Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity. *Life Chemistry Reports*, 7, 169-244.
- De Grave E., Da Costa G. M., Bowen L. H., Schwertmann U. and Vandenberghe R. E., 1996.**  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer effect study of Al-substituted lepidocrocites. *Clays and Clay Minerals*, (44), 2, 214-219.
- Deng Y., Stjernström and Banwart S., 1996.** Accumulation and remobilization of aqueous chromium (VI) at iron oxide surfaces: Application of a thin-film continuous flow-through reactor. *Journal of Contaminant Hydrology*, (21), 141-151.
- Detournay J., Ghodsi M., et Derie R., 1974.** Etude cinétique de la formation de goethite par aération de gels d'hydroxydes ferreux. *Ind. Chim. Belg.*, 39, 695-701.
- Dickinson T., Povey A. F., Sherwood P. M., 1976.** *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 72, 686.
- Drissi S. H., Refait Ph., Abdelmoula M., and Génin J-M. R., 1995.** The preparation and thermodynamic properties of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-carbonate (Green Rust I) ; Pourbaix

diagram of iron in carbonate-contaminating aqueous media. *Corrosion Science*, (37), 12, 2025-2041.

**Dubblin W.E., Tee Boon Goh, Oscarson D. W. and Hawthorne F.C., 1994.** Properties of hydroxy-Al and -Cr interlayers in montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 42, 3, 331-336.

**Dubblin W.E. & Tee Boon Goh, 1995.** Electron microscope observations of chromium hydroxide-induced montmorillonite microclusters. *Clays and Clay Minerals*, 43, 1, 131-134.

**Duc T. M., 1998.** Analyse de surface par ESCA. *Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et caractérisation*, P2 625.

**Duchaufour Ph., 1997.** Abrégé de pédologie. Sol, végétation, environnement. Masson, 5<sup>ème</sup> édition, Paris, 291 p.

**Eary L. E. & Rai D., 1987.** Kinetics of chromium (III) oxidation to chromium (VI) by reaction with manganese dioxide. *Environmental Science and Technology*, 21, 1187-1193.

**Eary L. E. & Rai D., 1988.** Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous iron. *Environmental Science and Technology*, 22, 972-977.

**Eary L. E. & Rai D., 1989.** Kinetics of chromate reduction by ferrous iron derived from hematite and biotite at 25°C. *American Journal of Science*, 289, 180-213.

**Eid A.H., Keshtkar H. and Zahir K.O., 1996.** Characterization and treatment of the soil of an industrial site contaminated with chromium (VI). *J. Environ. Sci. Health*, (A31), 1, 227-247.

**Eymery J-P., Teillet J., 1994.** Spectroscopie Mössbauer. *Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation*, P2 600.

**Fabris J. D., De Jesus Filho M. F., Coey J. M. D. Mussel W. da N. and Goulart A. T., 1997.** Iron-rich spinels from brazilian soils. *Hyperfine Interactions*, 110, 23-32.

**Fendorf S. E. & Zamoski R. J., 1992.** Chromium (III) oxidation by  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>. 1. Characterization. *Environmental Science and Technology*, 26, 79-85.

**Fendorf S. E. & Li G., 1996.** Kinetics of chromate reduction by ferrous iron. *Environmental Science and Technology*, 30, 1614-1617.

**Fendorf S., Eick M.J., Grossl P. and Sparks D.L., 1997.** Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite.1. Surface structure. *Environmental Science and Technology*, (31), 2, 315-320.

**Garrels R.M. and Christ C.L., 1967.** Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses. Monographes de chimie minérale. Gauthier-Villars. Paris, 335 p.

**Génin J-M. R., Olowe A. A., Benbouzid-Rollet N. D., Prieur D., Confente M. and Resiak B., 1991.** The simultaneous presence of green rust 2 and sulfate reducing bacteria in the corrosion of steel sheet piles in a harbour area. *Hyperfine Interactions*, 69, 875-878.

**Génin J-M. R., Olowe A. A., Refait Ph. and Simon L., 1996.** On the stoichiometry and Pourbaix diagram of Fe(II)-Fe(III) hydroxy-sulfate or sulfate containing Green Rust 2 : an electrochemical and Mössbauer spectroscopy study. *Corrosion Science*, (38), 10, 1751-1762.

**Génin J-M. R., Bourrié G., Trolard F., Abdelmoula M., Jaffrezic A., Refait Ph., Maître V., Humbert B. and Herbillon A., 1998.** Thermodynamic equilibria in aqueous suspensions of synthetic and natural Fe(II)-Fe(III) green rust : occurrences of the mineral in hydromorphic soils. *Environmental Science and Technology*, 32, 1058-1068.

**Gissinger-Bonnissel P., 1997.** Comportement du mercure (II) en milieu aqueux en présence d'oxydes (silice et goéthite) et de sulfures (pyrite). Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I.

**Govindaraju K., July 1984.** Compilation of working values and sample description for 170 international reference samples of mainly silicate rocks and minerals. *Geostandards Newsletter*, (VIII), Special Issue.

**Grimblot J., 1995.** L'analyse de surface des solides. Editions Masson, Paris (France). 216 pp.

**Hansen H.C.B., Borggaard O.K. and Sorensen J., 1994.** Evaluation of the free energy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-sulphate (green rust) and its reduction of nitrite. *Geochimica Cosmochimica Acta*, (58), 12, 2599-2608.

**Henderson T., 1994.** Geochemical reduction of hexavalent chromium in the trinity sand aquifer. *Ground water*, 32, 3, 477-486.

**Hug S.J., Laubscher H.U. and James B.R., 1997.** Iron (III) catalyzed photochemical reduction of chromium (VI) by oxalate and citrate in aqueous solutions. *Environmental Science and Technology*, (31), 1, 160-170.

**Ikemoto I., Ishii K., Kinoshita S., Kuroda H., Franco M. A. A. and Thomas J.M., 1976.** *J. Solid State Chem.*, 17, 425.

**Institut National de Recherche et de Sécurité, Edition 1987.** Chromates et dichromates de sodium et de potassium. Fiche toxicologique, (180).

**Jaffrezic A., 1997.** Géochimie des éléments métalliques, des nitrates et du carbone organique dissous dans les eaux et les sols hydromorphes. Agriculture intensive et qualité des eaux dans les zones humides en Bretagne. Thèse de l'université Rennes I.

**James B.R. & Bartlett R. J., 1983.** Behavior of chromium in soils : VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms. *Journal Environ. Qual.*, 12, 2, 177-181.

**James B. R., 1996.** The challenge of remediating chromium contaminated soil. *Environmental Science and Technology*, (30), 6, 248 -251.

**James B. R., Petura J. C., Vitale R. J. et Mussoline G. R., 1995.** Hexavalent chromium extraction from soils : A comparison of five methods. *Environmental Science and Technology*, (29), 2377-2381.

**Johnston C., 1990.** In situ laser Raman microprobe spectroscopy of corroding iron electrode surfaces. *Vibrational Spectroscopy*, 1, 87-96.

**Jolivet J-P., Henry M. et Livage J., 1994.** De la solution à l'oxyde. Interéditions/CNRS éditions, Paris (France), 385 pp.

**Kersten M. and Förstner U., 1987.** Effect of sample pretreatment on the reliability of solid speciation data of heavy metals - implications for the study of early diagenetic processes. *Marine Chemistry*, (22), 299-312.

**Kittel C., 1983.** Physique de l'état solide, édition Bordas, Paris (France), 593 pp.

**Kleber R.J. & Helz G. R., 1992.** Indirect photoreduction of aqueous chromium (VI). *Environmental Science and Technology*, 26, 307-312.

**Konno H. & Nagayama M., 1980.** *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 18, 341.

**Le Gressus C., Janvier 1995.** Microscopie électronique à balayage. *Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation*, 865-1 - 865-21.

**Lide D. R., 1995.** Handbook of chemistry and physics. 76 th Edition. CRC Press, Inc.

**Losi M. E., Amrhein C. and Frankenberger W. T., 1994 a.** Factors affecting chemical and biological reduction of hexavalent chromium in soil. *Environmental Toxicity and Chemistry*, (13), 11, 1727-1735.

**Losi M.E., Amrhein C. and Frankenberger W.T., November-December 1994 b.** Biodegradation and bioremediation. Bioremediation of chromate-contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils. *J. Environ. Qual.*, (23), 141-1150.

**Louchet F., Verger-Gaugry, J. Thibault-Desseaux et P. Guyot, 1988.** Microscopie électronique en transmission. Transmission conventionnelle et balayage en transmission. *Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation*, 875-1 - 2719-19.

**Lutz H. D., Möller H. and Schmidt M., 1994.** Lattice vibration spectra. Part LXXXII. Brucite-type hydroxides  $M(OH)_2$  ( $M = Ca, Mn, Co, Fe, Cd$ ) – IR and Raman spectra, neutron diffraction of  $Fe(OH)_2$ . *Journal of Molecular Structure*, 328, 121-132.

**Lytle C. M., Lytle F. W., Yang N., Qian J-H., Hansen D., Zayed A. and Terry N., 1998.** Reduction of Cr(VI) to Cr(III) by wetlands plants : potential for *in-situ* heavy metal detoxification. *Environmental Science and Technology*, 32, 3087-3093.

**Martin H., Wilhelm E., Laville-Timsit L., Lecomte P., Sondag F. and Warnant P., 1984.** Enhancement of stream-sediment geochemical anomalies in Belgium and France by selective extractions and mineral separations. *Journal of Geochemical Exploration*, (20), 179-203.

**Mattuck R. and Nikolaidis N.P., 1996.** Chromium mobility in freshwater wetlands. *Journal of Contaminant Hydrology*, (23), 213-232.

**McBride M.B., 1994.** Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, New York (USA), 406 pp.

**McIntyre N., S. & Zetaruk D. G., 1977.** *Anal. Chem.*, 49, 1521.

**Mermet J.-M., Robin J. et Trassy C., Octobre 1998.** Excitation spectrographique. Plasmas induits par haute fréquence. *Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation*, 2719-1 - 2719-13.

**Milacic R. & Stupar J., 1995.** Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste and sewage sludge-amended soils. *Environmental Science and Technology*, 29, 506-514.

**Mills P. & Sullivan J. L., 1983.** *J. Phys. D.*, 16, 723.

**Morales J., Tirado J. L. and Valera C., 1990.** Chromium substitution and cristallinity changes in  $\gamma$ -FeOOH. *Journal of Materials Science*, 25, 1813-1815.

**Muller O., Wilson R and Krakow W., 1979.**  $\delta$ -FeO(OH) and its solid solutions. Part 1. Preparation and crystal chemistry. *Journal of Materials Science*, 14, 2929-2936.

**Murad, 1998.** The characterization of soils, clays, and clay firing products. *Hyperfine Interactions*, 111, 251-259.

**Murad E. & Schwertmann U., 1980.** The Mössbauer spectrum of ferrihydrite and its relations to those of other iron oxides. *American Mineralogist*, 65, 1044-1049.

**Murad E. and R. M. Taylor, 1986.** *Hyperfine Interactions*, 585.

**Music S., Ristic M. and Tonkovic M., 1986.** Sorption of chromium (VI) on hydrous iron oxides. *Zeitung Wasser-Abwasser-Forsch.*, (19), 186-196.

**Norseth T., 1981.** The carcinogenicity of chromium. *Environmental Health Perspectives*, (40), 121-130.

**Oh S. J., Cook D. C. and Townsend H. E., 1998.** Characterisation of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel. *Hyperfine Interactions*, 112, 59-65.

**Oku M. & Hirokawa K., a 1976.** *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 8, 475.

**Ollivier J. & Roulph Co., Mai 1992.** Spéciation du chrome hexavalent et de l'arsenic trivalent sur déchets industriels solides. Ecole Nationale Supérieure des Techniques et des Mines d'Alès, Centre de l'Environnement Industriel, Laboratoire de Génie Analytique. 71 p.

**Olowe A. A., 1988.** Corrosion aqueuse du fer en milieux sulfatés : mécanismes, cinétique et structures. Thèse de l'université Henri Poincaré, Nancy I.

**Olowe A. A., Rezel D. and Génin J.-M. R., 1989.** Mechanism of formation of magnetite from ferrous hydroxide in aqueous corrosion processes. *Hyperfine Interactions*, 46, 429-436.

**Olowe A. A., Marie Y., Refait Ph., Génin J-M. R., 1994.** Mechanism of formation of delta FeOOH in a basic aqueous medium. *Hyperfine Interactions*, 93, 1783-1788.

**Otabbong E., 1990.** Chemistry of Cr in some swedish soils. 6. Native P transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate. *Commun. in Soil Sci. Plant Anal.*, (21), 9 &10, 687-703.

**Palmer C. D. & Wittbrodt P. R., 1991.** Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites. *Environmental Health Perspectives*, (92), 25-40.

**Palmer C.D. and Puls R. W., October 1994.** Natural attenuation of hexavalent chromium un ground water and soils. *Environmental Protection Agency*, 540/S-94/505.

**Patterson R.R., Fendorf S. and Fendorf M., 1997.** Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide. *Environmental Science and Technology*, (31), 7, 2039-2044.

**Persoons R. M., Chambaere D. G. and De Grave E., 1986.** Mössbauer effect study of the magnetic structure in  $\delta$ -FeOOH. *Hyperfine Interactions*, 28, 647-650.

**Peterson M.L., White A.F., Brown G.E. and Parks G.A., 1997.** Surface passivation of magnetite by reaction with aqueous Cr (VI) : XAFS and TEM results. *Environmental Science and Technology*, (31), 5, 1573-1576.

**Pettine M., Millero F. J. and Passino R., 1994.** Reduction of chromium (VI) with hydrogen sulfide in NaCl media. *Marine Chemistry*, 46, 335-344.

**Pettine M., D'Ottone L., Campanella L., Millero F. J. and Passino R., 1998 a .** The reduction of chromium by iron (II) in aqueous solutions. *Geochimica Cosmochimica Acta*, (62), 9, 1509-1519.

**Pettine M., Barra I., Campanella L. and Millero F. J., 1998 b .** Effect of metals on the reduction of chromium (VI) with hydrogen sulfide. *Water Research*, 32, 9, 2807-2813.

**Powell R.M., Puls R.W., Hightower S.K. and Sabatini D.A., 1995.** Coupled iron corrosion and chromate reduction: mechanisms for subsurface remediation. *Environmental Science and Technology*, (29), 8, 1913-1922.

**Pratt A. R., Blowes D. W. and Ptacek C. J., 1997.** Products of chromate reduction on proposed subsurface remediation material. *Environmental Science and Technology*, 31, 2492-2498.

**Prokisch J., Kovacs B., Gyori Z. and Loch J., 1995.** A simple and inexpensive method for chromium speciation in soil extracts. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, (26), 13 & 14, 2051-2065.

**Puls R. W., Clark D. A., Paul C. J. and Vardy J., 1994.** Transport and transformation of hexavalent chromium through soils and into ground water. *Journal of Soil Contamination*, (3), 2, 203-224.

**Rapin F., Tessier A., Campbell P.G. C. et Carignan R., 1986.** Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. *Environmental Science and Technology*, (20), 8, 836-840.

**Refait Ph. & Génin J-M. R., 1993.** The oxidation of ferrous hydroxide in chloride-containing aqueous media and Pourbaix diagrams of green rust one. *Corrosion Science*, (34), 5, 797-819.

**Richard F. C. & Bourg A. C. M., 1991.** Aqueous geochemistry of chromium : a review. *Water Research*, (25), 7, 807-816.

**Robert M., 1996.** Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour le développement. Masson, Paris, 241 p.

**Rouessac F., 1992.** Analyse chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes. Editions Masson, Paris (France). 295 pp.

**Rubio R. & Ure A. M., 1993.** Approches to sampling and sample pretreatments for metal speciation in soils and sediments. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, (51), 205-217.

**Rubio R., Sahuquillo A., Rauret G. and Quevauviller Ph., 1992.** Determination of chromium in environmental and biological samples by atomic absorption spectroscopy: a review. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, (47), 99-128.

**Sabatini D.A., Knox R.C., Tucker E.E. and Puls R.W., septembre 1997.** Innovative measures for subsurface chromium remediation : source zone, concentrated plume and dilute plume. *Environmental Protection Agency*, 600/S-97/005.

**Salomons W. & Förstner, 1984.** Metals in the hydrocycle. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 349 pp.

**Sass & Rai, 1987.** Solubility of amorphous chromium (III)-iron (III) hydroxide solid solutions. *Inorg. Chem.*, 26, 2228-2232.

**Schroeder D.C. and Lee G.F., 1975.** *Water, Air, Soil Pollut.*, 4, 355-365.

**Schwertmann U., Gasser U. and Sticher H., 1989.** Chromium-for-iron substitution in synthetic goethites. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 53, 1293-1297.

**Schwertmann U. & Murad E., 1990.** The influence of aluminium on iron oxides : XIV. Al-substituted magnetite synthesized at ambient temperatures. *Clays and Clay Minerals*, (38), 2, 196-202.

**Schwertmann U. & Carlson L., 1994.** Aluminum influence on iron oxides : XVII. Unit-cell parameters and aluminum substitution of natural goethites. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58, 256-261.

**Sedlak D. L. & Chan P. G., 1997.** Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron. *Geochimica Cosmochimica Acta*, (61), 11, 2185-2192.

**Sheta, 1994.** Quantitative site occupation of iron within the montmorillonite lattice studied by Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interactions*, 91, 721-725.

**Shirley D. A., 1972.** *Phys. Rev.*, B5, 4709.

**Shuttleworth D., 1980.** *J. Phys. Chem.*, 84, 1629.

**Sidhu P. S., Gilkes R. J. and Posner A. M., 1978.** The synthesis and some properties of Co, Ni, Zn, Cu, Mn and Cd substituted magnetites. *J. inorg. Nucl. Chem.*, 40, 429-435.

**Sidhu P. S., Gilkes R. J. and Posner A. M., 1980.** The behavior of Co, Ni, Zn, Cu, Mn and Cr in magnetite during alteration to maghemite and hematite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 135-138.

**Sigg L., Stumm W. et Behra Ph., 1994** Chimie des milieux aquatiques. Editions Masson, Paris (France), 391pp.

**Simon L., 1998.** Réactivité des espèces du fer en milieu aqueux contenant des anions de la famille du soufre : sulfite, sulfate, thiosulfate, séléniate. Propriétés thermodynamiques et structurales de composés Fe(II)-Fe(III) de type rouille verte. Thèse de l'université Henri Poincaré, Nancy I.

**Stampfl, P.P., 1969.** *Corrosion Science*, 9, 1185-1187.

**Taylor, 1980.** *Clay Minerals*, 15, 369.

**Towe K. M. & Bradley W. F., 1967.** Mineralogical constitution of colloidal « hydrous ferric oxides ». *J. Colloid Interface Sci.*, 24, 384-392.

**Townsend H. E., Simpson T. C. and Johnson G. L., 1994.** Structure of rust on weathering steel in rural and industrial environments. *Corrosion Science*, (50), 7, 546-554.

**Trolard F, Abdelmoula M., Bourrié G., Humbert B. et Génin J-M. R., 1996.** Mise en évidence d'un constituant de type " Rouilles Vertes " dans les sols hydromorphes. Proposition de l'existence d'un nouveau minéral : la « Fougérite ». *Compte-Rendu de l'Académie des Sciences*, 323, 1015-1022.

**Trolard F, Génin J-M. R., Abdelmoula M., Bourrié G., Humbert B. and Herbillon A., 1997.** Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mössbauer and Raman spectroscopies. *Geochimica Cosmochimica Acta*, (61), 5, 1107-1111.

**Tucker M.D., Barton L.L. and Thomsom B.M., 1998.** Reduction of Cr, Mo, Se and U by *Desulfovibrio desulfuricans* immobilized in polyacrylamide gels. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 20, 13-19.

**Ure A. M., 1994.** The effects of drying on element concentrations and speciation in soils and sediments. *Quimica Analitica*, (13), [suppl 1], 64-69.

**Vitale R.G., Mussoline G.R., Rinehimer K.A., Petura J.C. and James B.R., 1997.** Extraction of sparingly soluble chromate from soils: Evaluation of methods and Eh-pH effects. *Environmental Science and Technology*, (31), 2, 390-394.

**Wang Y-T. & Shen H., 1995.** Bacterial reduction of hexavalent chromium. *Journal of Industrial Microbiology*, 14, 159-163.

**Weckhuysen B.M., Wachs I. E. and Schoonheydt R.A., 1996.** Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides. *Chem. Rev.*, 96, 3327-3349.

**Weng C.H., Huang C.P., Allen H.E., Leavens P.B. and Sanders P.F., 1996.** Chemical interactions between Cr(VI) and Hydrous concrete particles. *Environmental Science and Technology*, (30), 2, 371-376.

**Werfel F. & Brumer O., 1980.** *Phys. Scr.*, 28, 92.

**Wilson M.J., 1994.** Clay mineralogy : spectroscopic and chemical determinative methods. Chapman & Hall, London (GB), 359 pp.

**Wittbrodt P.R. & Palmer C.D., 1995.** Reduction of Cr(VI) in the presence of excess soil fulvic acid. *Environmental Science and Technology*, 29, 255-263.

**Wittbrodt P.R. & Palmer C.D., 1996.** Effect of temperature, ionic strength, background electrolytes and Fe(III) on the reduction of hexavalent chromium by soil humic substances. *Environmental Science and Technology*, 30, 2470-2477.

**Zachara J. M., Girvin D.C., Schmidt R. L. and Resch T.C., 1987.** Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions. *Environmental Science and Technology*, (21), 589-594.

**Zachara J. M., Ainsworth C.C., Cowan C.E. and Resch T.C., 1989.** Adsorption of chromate by subsurface soil horizons. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, 418-428.

**Zbik M. & Smart R.St. C., 1998.** Nanomorphology of kaolinites : comparative SEM and AFM studies. *Clays and Clay Minerals*, 46, 2, 153-160.

**Zuo J., Xu C., Hou B., Wang C , Xie Y. and Qian Y., 1996.** Raman spectra of nanophase Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Raman Spectroscopy*, 27, 921-923.

# **ANNEXES**

**Annexe A : Profils pédologiques des fosses et forages réalisés sur le site d'étude, localisation des échantillons sur les profils.**

**Annexe B : Planche photos des travaux réalisés sur le site.**

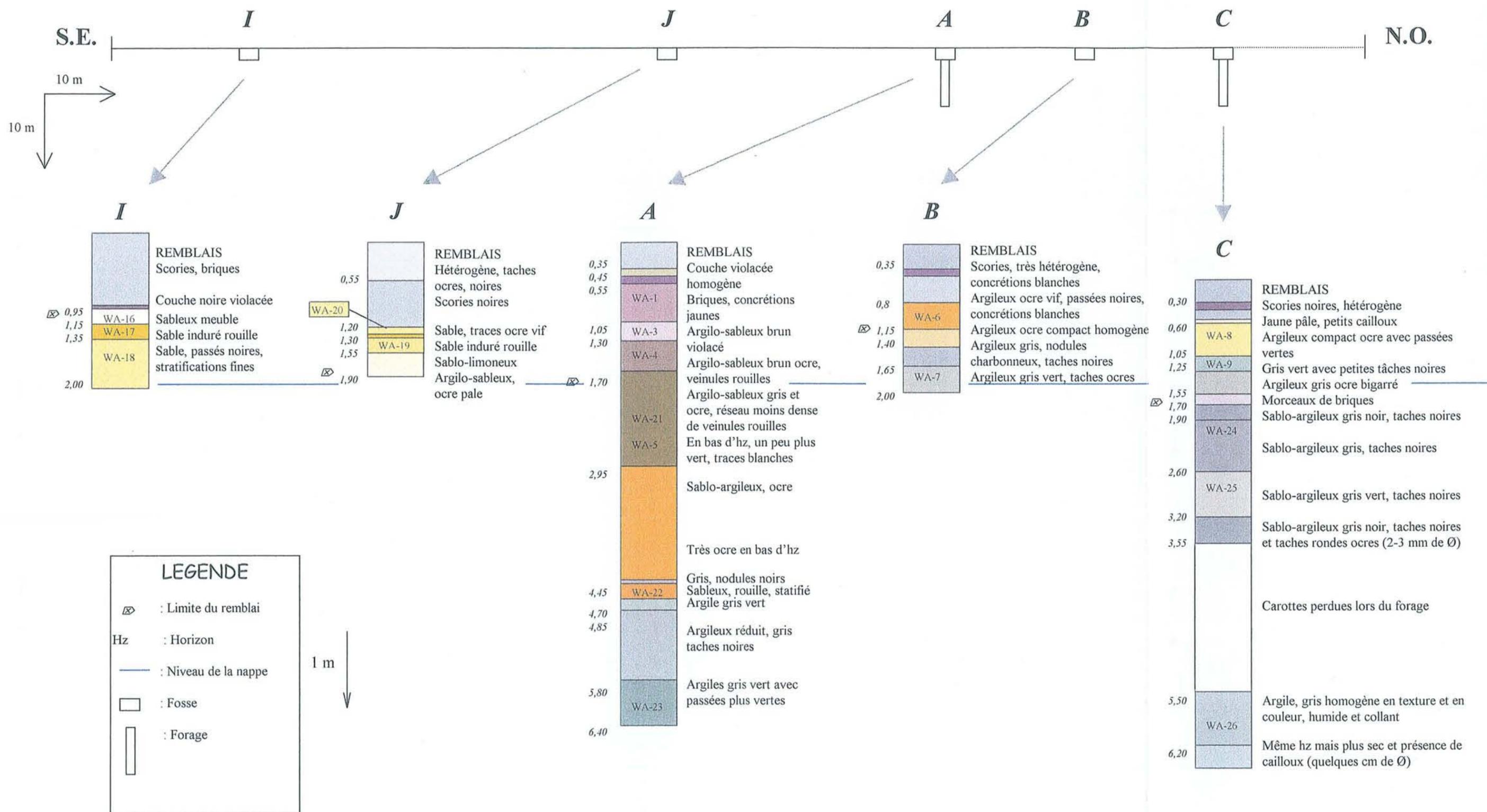
**Annexe C : Analyses des échantillons d'eaux de la nappe de surface.**

**Annexe D : Analyses des échantillons de sols.**

**Annexe E : Profils de concentration en métaux dans les sols.**

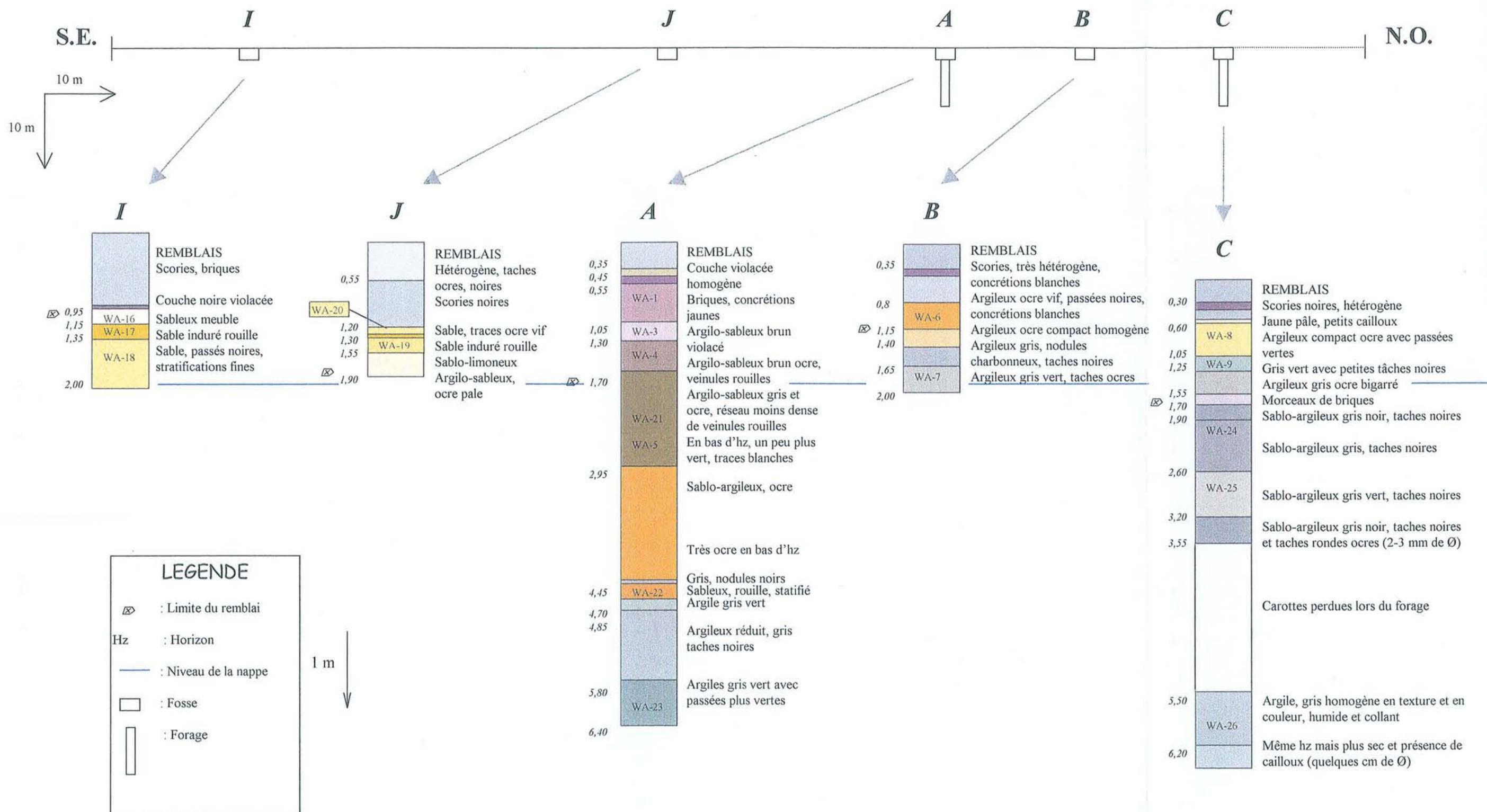
**Annexe F : Rappels sur la structure des argiles.**

# ANNEXE A



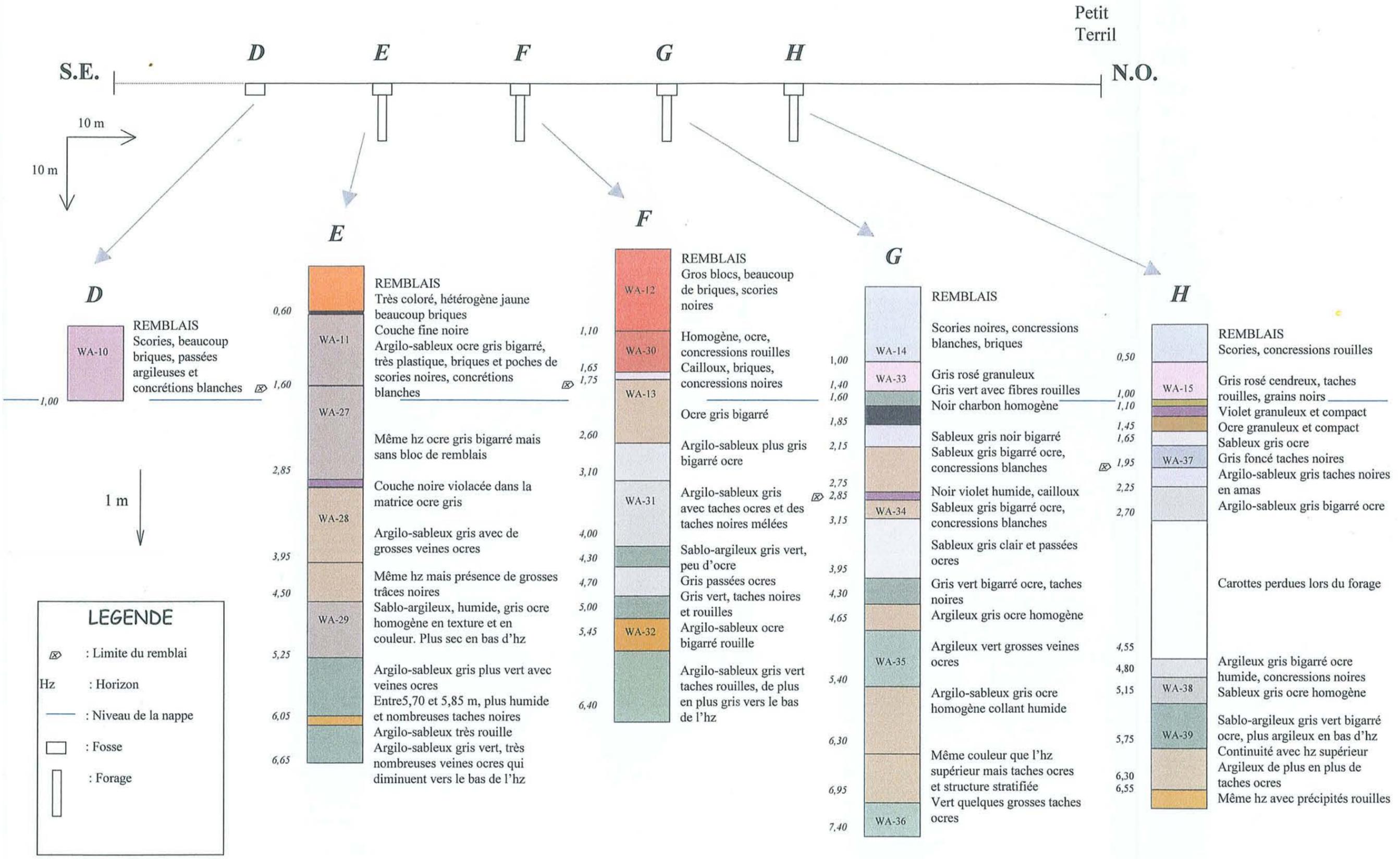
SITE INDUSTRIEL D'ETUDE

PROFILS PEDOLOGIQUES DES FOSSES ET FORAGES REALISES POUR LE PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS DE SOL



**SITE INDUSTRIEL D'ETUDE**

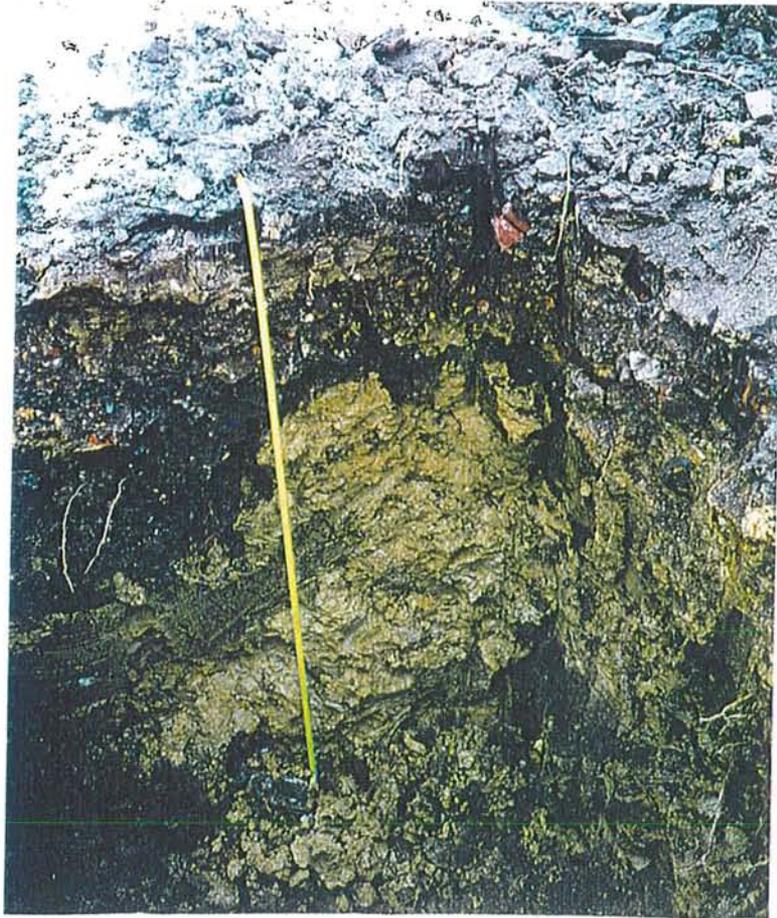
**PROFILS PEDOLOGIQUES DES FOSSES ET FORAGES REALISES POUR LE PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS DE SOL**



SITE INDUSTRIEL D'ETUDE

PROFILS PEDOLOGIQUES DES FOSSES ET FORAGES REALISES POUR LE PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS DE SOL

# **ANNEXE B**



Fosse E, remblais argileux gris ocre avec scories et briques.



Forage E, 6 carottes jusqu'à 6,65 m.

# ANNEXE C

Concentrations (en mmol/l) trouvées en éléments totaux (dosage par ICP-SEA) et en Cr(VI) dans les eaux de la nappe lors des campagnes d'échantillonnage et d'analyse (/ : pas de mesures).

Piézo	Ca total					Mg total				
	01/97	06/97	09/97	02/98	09/98	01/97	06/97	09/97	02/98	09/98
R5	3,2	4,25	5,9	2,5	5,1	0,8	1,05	1,5	0,6	1,1
R7	/	9,02	11,8	9,8	5,8	/	2,2	4,3	4,8	0,9
R9	15,3	15,0	13,9	13,6	17,1	1,5	1,5	2,03	1,1	1,8
R11	12,6	16,7	/	/	13,7	6,1	5,8	/	/	61,7

Piézo	Al total					Mn total				
	01/97	06/97	09/97	02/98	09/98	01/97	06/97	09/97	02/98	09/98
R5	< 0,2 10 <sup>-3</sup>	/	/	< 0,2 10 <sup>-3</sup>	/	0,002	0,4 10 <sup>-3</sup>	1,5 10 <sup>-3</sup>	0,2 10 <sup>-3</sup>	< 0,2 10 <sup>-3</sup>
R7	/	/	/	1,3 10 <sup>-3</sup>	< 0,2 10 <sup>-3</sup>	/	4,5 10 <sup>-3</sup>	5,7 10 <sup>-3</sup>	3,1 10 <sup>-3</sup>	0,2 10 <sup>-3</sup>
R9	3,7	/	/	6,3 10 <sup>-3</sup>	7,4 10 <sup>-3</sup>	0,06	0,07	6,9 10 <sup>-3</sup>	0,03	0,1
R11	0,7	/	/	/	118,5	0,14	0,13	/	/	2,1

Piézo	Fe total					Cu total				
	01/97	06/97	09/97	02/98	09/98	01/97	06/97	09/97	02/98	09/98
R5	< 0,4 10 <sup>-3</sup>	< 0,4 10 <sup>-3</sup>	0,5 10 <sup>-3</sup>	< 0,4 10 <sup>-3</sup>	< 0,4 10 <sup>-3</sup>	< 0,2 10 <sup>-3</sup>				
R7	/	1,1 10 <sup>-3</sup>	< 0,4 10 <sup>-3</sup>	< 0,4 10 <sup>-3</sup>	0,4 10 <sup>-3</sup>	/	< 0,2 10 <sup>-3</sup>	< 0,2 10 <sup>-3</sup>	2,4 10 <sup>-3</sup>	< 0,2 10 <sup>-3</sup>
R9	< 0,4 10 <sup>-3</sup>	0,72 10 <sup>-3</sup>	0,4 10 <sup>-3</sup>	< 0,4 10 <sup>-3</sup>	3,6 10 <sup>-3</sup>	0,016	0,014	0,013	0,010	0,013
R11	0,02	0,027	/	/	93,2	0,74	0,26	/	/	0,03

Piézo	Zn total					Pb total				
R5	0,3 10 <sup>-3</sup>	0,4 10 <sup>-3</sup>	< 0,3 10 <sup>-3</sup>	0,4 10 <sup>-3</sup>	2,0 10 <sup>-3</sup>	< 0,05 10 <sup>-3</sup>	< 0,05 10 <sup>-3</sup>	1,4 10 <sup>-3</sup>	< 0,05 10 <sup>-3</sup>	< 0,05 10 <sup>-3</sup>
R7	/	3,6 10 <sup>-3</sup>	< 0,3 10 <sup>-3</sup>	1,5 10 <sup>-3</sup>	2,4 10 <sup>-3</sup>	/	< 0,05 10 <sup>-3</sup>	< 0,05 10 <sup>-3</sup>	< 0,05 10 <sup>-3</sup>	< 0,05 10 <sup>-3</sup>
R9	0,5	0,3	0,3	0,5	0,5	< 0,05 10 <sup>-3</sup>				
R11	3,1	1,9	/	/	4,6	< 0,05 10 <sup>-3</sup>	< 0,05 10 <sup>-3</sup>	/	/	9,2 10 <sup>-3</sup>
	01/97	06/97	09/97	02/98	09/98	01/97	06/97	09/97	02/98	09/98

Piézo	Cd total					Ni total				
R5	< 0,09 10 <sup>-3</sup>	< 0,08 10 <sup>-3</sup>	< 0,08 10 <sup>-3</sup>	0,6 10 <sup>-3</sup>	0,08 10 <sup>-3</sup>	/				
R7	/	< 0,09 10 <sup>-3</sup>	< 0,09 10 <sup>-3</sup>	< 0,09 10 <sup>-3</sup>	< 0,09 10 <sup>-3</sup>	/	0,1 10 <sup>-3</sup>	3,4 10 <sup>-3</sup>	0,4 10 <sup>-3</sup>	0,8 10 <sup>-3</sup>
R9	1,8 10 <sup>-3</sup>	2,0 10 <sup>-3</sup>	2,8 10 <sup>-3</sup>	1,8 10 <sup>-3</sup>	2,7 10 <sup>-3</sup>	0,8 10 <sup>-3</sup>	1,1 10 <sup>-3</sup>	2,5 10 <sup>-3</sup>	0,8 10 <sup>-3</sup>	1,5 10 <sup>-3</sup>
R11	8,9 10 <sup>-3</sup>	7,8 10 <sup>-3</sup>	/	/	0,18	0,012	8,3 10 <sup>-3</sup>	/	/	0,08
	01/97	06/97	09/97	02/98	09/98	01/97	06/97	09/97	02/98	09/98

Piézo	Cr total					Cr (VI)				
R5	1,5 10 <sup>-3</sup>	4,6 10 <sup>-3</sup>	0,01	7,1 10 <sup>-3</sup>	5,4 10 <sup>-3</sup>	2,5 10 <sup>-3</sup>	2,5 10 <sup>-3</sup>	0,01	6,9 10 <sup>-3</sup>	5,0 10 <sup>-3</sup>
R7	/	2,8	7,3	46,0	0,92	/	2,4	6,9	36,9	0,85
R9	0,07	0,1	0,16	0,04	0,15	0,07	0,07	0,13	0,04	0,15
R11	< 0,1 10 <sup>-3</sup>	0,1 10 <sup>-3</sup>	/	/	0,1 10 <sup>-3</sup>	< 0,1 10 <sup>-3</sup>	0,1 10 <sup>-3</sup>	/	/	< 0,1 10 <sup>-3</sup>
	01/97	06/97	09/97	02/98	09/98	01/97	06/97	09/97	02/98	09/98

Test d'étalonnage et de répétabilité effectué sur une solution multi-éléments de contrôle (Perkin-Elmer®). Les concentrations sont en mg/l.

	Conc <sub>théo</sub>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Al</b>	<b>1</b>	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	1,01	1,00	1,02	1,03
<b>Cd</b>	<b>0,2</b>	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
<b>Cr</b>	<b>0,5</b>	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
<b>Cu</b>	<b>0,5</b>	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,50	0,50	0,50	0,50
<b>Ni</b>	<b>0,5</b>	0,49	0,49	0,50	0,49	0,50	0,50	0,50	0,50	0,51	0,51
<b>Pb</b>	<b>0,5</b>	0,47	0,48	0,50	0,48	0,49	0,47	0,50	0,49	0,50	0,53
<b>Zn</b>	<b>0,4</b>	0,42	0,41	0,41	0,40	0,40	0,40	0,40	0,39	0,40	0,39

	% répétabilité
<b>Al</b>	<b>4</b>
<b>Cd</b>	<b>1</b>
<b>Cr</b>	<b>1</b>
<b>Cu</b>	<b>1</b>
<b>Ni</b>	<b>2</b>
<b>Pb</b>	<b>6</b>
<b>Zn</b>	<b>3</b>

# ANNEXE D

## MESURE DU TAUX D'HUMIDITE DANS LES ECHANTILLONS DE SOL

Echantillons	1	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
% H	16	19	18	21	46	17	20	19	21	17	23	21
Echantillons	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
% H	43	25	20	28	29	19	40	21	21	23	20	19
Echantillons	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
% H	24	19	17	23	22	17	23	28	19	18	18	21
Echantillons	38	39										
% H	20	21										

## REPETABILITE SUR 20 % DES ECHANTILLONS

Echantillons	1 a	1 b	1 c	1 d	1 e	7 a	7 b	7 c	7 d	7 e	12 a	12 b	12 c	12 d	12 e
% H	16	18	16	20	17	17	18	19	22	19	23	25	26	24	
% Répétabilité	20,0					22,7					11,5				
Echantillons	22 a	22 b	22 c	22 d	22 e	28 a	28 b	28 c	28 d	28 e	33 a	33 b	33 c	33 d	33 e
% H	21	17	17	23	21	17	18	19	16	18	28	29	27		
% Répétabilité	26,1					15,8					6,9				
Echantillons	36 a	36 b	36 c	36 d	36 e	39 a	39 b	39 c	39 d	39 e					
% H	18	19	16	22	19	21	19	19	21	19					
% Répétabilité	27,3					9,5									



## Analyses des métaux dans les échantillons de sol

(en mg/Kg de sol sec)

	1	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<b>Al</b>	48160	31536	41723	11006	15678	11555	13459	17672	16270	35892	31733	15275
<b>Ca</b>	4927	4579	3615	2556	148459	1280	1969	3351	13270	45061	50360	1802
<b>Cd</b>	3,7	2,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	23,8	0,0
<b>Cr</b>	113	205	188	163	37,2	64,3	57,0	53,8	53,2	63,4	50,6	62,3
<b>Cr VI</b>	26,0	57,8	36,1	12,6	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	61,6	< 5	< 5
<b>Cu</b>	32,6	38,6	47,7	110	224	16,0	13,6	10,1	120	14,0	47,2	20,0
<b>Fe</b>	20755	16919	23167	14849	32986	20691	15979	18832	24483	17680	26787	18003
<b>Mn</b>	14	42	143	89	131	559	114	252	170	279	451	192
<b>Ni</b>	9,3	11,5	21,2	24,7	12,6	34,3	26,8	26,5	24,1	23,3	37,6	25,8
<b>P</b>	146	249	231	124	1038	134	246	109	258	260	276	61
<b>Pb</b>	126	521	40,3	13,3	6790	21,4	18,5	17,4	2430	39,8	177	30,5
<b>Zn</b>	993	332	227	187	668	69,9	105	49,8	323	50,5	4690	197

## Analyses des métaux dans les échantillons de sol

(en mg/Kg de sol sec)

	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
<b>Al</b>	49467	8665	18810	27265	22186	7588	9513	16750	29942	35319	15053	16711
<b>Ca</b>	41137	41811	24838	32920	21583	2907	128727	2527	28213	19566	2010	1963
<b>Cd</b>	0,0	72,7	0,0	19,1	11,1	0,0	14,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>Cr</b>	76,8	175	39,9	57,4	41,3	50,1	38,2	186	112	75,8	55,7	185
<b>Cr VI</b>	< 5	37,1	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	8,2	12,5	< 5	< 5	< 5
<b>Cu</b>	228	2780	184	1300	36,6	106	243	189	14,4	18,8	13,0	12,2
<b>Fe</b>	29624	12403	29935	15579	11798	12972	44991	17354	29408	22637	14965	14610
<b>Mn</b>	248	889	21	309	137	93	48	109	662	101	88	77
<b>Ni</b>	96,2	33,2	11,3	49,5	25,4	18,5	24,0	32,2	39,4	47,3	25,1	23,7
<b>P</b>	6	1649	2183	2430	1737	966	10576	226	396	133	201	179
<b>Pb</b>	970	512	18,2	27,8	22,0	25,4	2420	47,3	15,8	16,1	16,2	15,4
<b>Zn</b>	619	3110	80,3	3920	1210	118	4100	368	63,9	77,6	41,8	38,9

## Analyses des métaux dans les échantillons de sol

(en mg/Kg de sol sec)

	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
<b>Al</b>	25904	13242	29740	33149	14430	29876	17194	8951	28566	11985	15509	12028	24652	17909
<b>Ca</b>	15873	3493	50682	37378	2317	48355	2837	52486	43237	1162	2839	1503	21934	2054
<b>Cd</b>	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>Cr</b>	88,1	211	76,1	80,8	92,3	51,4	79,1	150	70,7	73,4	70,0	65,3	56,4	65,4
<b>Cr VI</b>	< 5	66,2	12,5	14,0	< 5	< 5	< 5	39,5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
<b>Cu</b>	15,8	12,3	15,1	16,5	87,8	13,7	10,9	102	58,8	13,9	14,9	54,2	15,7	11,9
<b>Fe</b>	16577	16901	20080	15329	17293	15612	27260	9572	16867	17411	15399	15686	16095	11711
<b>Mn</b>	165	417	364	256	129	441	75	856	326	47	54	134	170	52
<b>Ni</b>	27,5	30,6	27,3	26,6	25,7	27,7	34,9	23,8	25,4	28,1	32,6	26,0	22,8	23,1
<b>P</b>	317	103	328	283	123	261	368	1315	295	20	85	231	118	5
<b>Pb</b>	18,5	16,6	15,4	14,6	21,3	13,6	15,5	170	52,6	23,3	16,0	22,8	18,4	13,9
<b>Zn</b>	61,9	338	38,3	155	256	35,8	53,7	722	126	49,5	52,4	171	36,3	41,4

## Analyses des métaux en triplet dans les échantillons de sol

(en mg/Kg de sol sec)

	A1	B1	C1	% Répét	A3	B3	C3	% Répét	A4	B4	C4	% Répét	A5	B5	C5	% Répét
<b>Al</b>	51069	48160	50527	<b>5,7</b>	31536	31378	31743	<b>1,1</b>	41723	39938	41472	<b>4,3</b>	16935	11006	10230	<b>39,5</b>
<b>Ca</b>	4141	4927	4164	<b>15,9</b>	4579	4968	4637	<b>7,8</b>	3615	3281	3411	<b>9,2</b>	2776	2556	2975	<b>14,1</b>
<b>Cd</b>	4,0	3,7	4,8	<b>16,7</b>	2,9	2,8	3,0	<b>6,7</b>	0,0	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0	
<b>Cr</b>	120	113	134	<b>15,7</b>	205	208	203	<b>2,4</b>	188	180	182	<b>4,2</b>	163	163	164	<b>0,6</b>
<b>Cr VI</b>	26,4	26,0	24,8	<b>6,1</b>	57,8	58,2	64,6	<b>10,5</b>	36,1	37,4	36,4	<b>3,5</b>	13,2	12,6	14,0	<b>10,0</b>
<b>Cu</b>	34,2	32,6	34,7	<b>6,0</b>	38,6	39,5	39,5	<b>2,3</b>	47,7	44,5	44,8	<b>6,7</b>	111	110	112	<b>1,8</b>
<b>Fe</b>	22695	20755	23022	<b>9,8</b>	16919	17028	17642	<b>4,1</b>	23167	21580	22647	<b>6,8</b>	16039	14849	15774	<b>7,4</b>
<b>Mn</b>	19	14	20	<b>30,0</b>	42	39	45	<b>13,3</b>	143	120	129	<b>16,1</b>	87	89	93	<b>6,4</b>
<b>Ni</b>	9,7	9,3	9,1	<b>6,2</b>	11,5	11,5	11,5	<b>0,0</b>	21,2	21,4	21,5	<b>1,4</b>	26,8	24,7	25,1	<b>7,8</b>
<b>P</b>	202	146	175	<b>27,7</b>	249	268	288	<b>13,5</b>	231	202	209	<b>12,5</b>	151	124	170	<b>27,0</b>
<b>Pb</b>	160	126	133	<b>21,2</b>	521	524	501	<b>4,4</b>	40,3	34,5	34,6	<b>14,4</b>	14,3	13,3	15,2	<b>12,5</b>
<b>Zn</b>	1060	993	1070	<b>7,2</b>	332	326	332	<b>1,8</b>	227	200	199	<b>12,3</b>	195	187	197	<b>5,1</b>

## Analyses des métaux en triplet dans les échantillons de sol

(en mg/Kg de sol sec)

	A6	B6	C6	% Répét	A7	B7	C7	% Répét	A8	B8	C8	% Répét	A9	B9	C9	% Répét
<b>Al</b>	14410	15678	14626	<b>8,1</b>	10908	15920	11555	<b>31,5</b>	9938	15651	13459	<b>36,5</b>	9924	20837	17672	<b>52,4</b>
<b>Ca</b>	150598	148459	139950	<b>7,1</b>	1114	2805	1280	<b>60,3</b>	793	2185	1969	<b>63,5</b>	1039	3329	3351	<b>69,0</b>
<b>Cd</b>	0,0	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0	
<b>Cr</b>	38,0	37,2	38,9	<b>4,4</b>	61,7	58,0	64,3	<b>9,8</b>	54,5	47,8	57,0	<b>16,1</b>	56,3	58,6	53,8	<b>8,2</b>
<b>Cr VI</b>	< 5	< 5	< 5		< 5	< 5	< 5		< 5	< 5	< 5		< 5	< 5	< 5	
<b>Cu</b>	225	224	233	<b>3,9</b>	18,1	14,6	16,0	<b>19,3</b>	13,3	12,2	13,6	<b>10,3</b>	9,6	9,8	10,1	<b>4,9</b>
<b>Fe</b>	31505	32986	30595	<b>7,2</b>	20193	18929	20691	<b>8,5</b>	16070	12875	15979	<b>19,9</b>	18780	19351	18832	<b>2,9</b>
<b>Mn</b>	101	131	107	<b>22,9</b>	550	574	559	<b>4,2</b>	93	97	114	<b>18,4</b>	202	326	252	<b>38,0</b>
<b>Ni</b>	12,7	12,6	12,9	<b>2,3</b>	31,9	31,0	34,3	<b>9,6</b>	26,4	23,0	26,8	<b>14,2</b>	27,2	27,7	26,5	<b>4,3</b>
<b>P</b>	964	1038	952	<b>8,3</b>	170	143	134	<b>21,2</b>	198	128	246	<b>48,0</b>	112	150	109	<b>27,3</b>
<b>Pb</b>	6580	6790	7390	<b>11,0</b>	27,4	23,3	21,4	<b>21,9</b>	20,8	19,2	18,5	<b>11,0</b>	18,6	15,7	17,4	<b>15,6</b>
<b>Zn</b>	559	668	628	<b>16,3</b>	75,3	64,1	69,9	<b>14,9</b>	95,7	84,3	105	<b>19,7</b>	50,6	53,5	49,8	<b>6,9</b>

## Analyses des métaux en triplet dans les échantillons de sol

(en mg/Kg de sol sec)

	A10	B10	C10	% Répét	A11	B11	C11	% Répét	A12	B12	C12	% Répét	A13	B13	C13	% Répét
<b>Al</b>	15266	16270	17891	<b>14,7</b>	35892	31801	37397	<b>15,0</b>	30296	34128	31733	<b>11,2</b>	18124	15275	10095	<b>44,3</b>
<b>Ca</b>	12184	13270	14051	<b>13,3</b>	45061	38681	46558	<b>16,9</b>	50564	52877	50360	<b>4,7</b>	2102	1802	513	<b>75,6</b>
<b>Cd</b>	0,0	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0		27,3	26,7	23,8	<b>12,8</b>	0,0	0,0	0,0	
<b>Cr</b>	53,9	53,2	56,2	<b>5,3</b>	63,4	59,5	63,5	<b>6,3</b>	58,2	55,4	50,6	<b>13,0</b>	60,7	62,3	60,5	<b>2,9</b>
<b>Cr VI</b>	< 5	< 5	< 5		61,6	63,8	59,2	<b>7,2</b>	< 5	< 5	< 5		< 5	< 5	< 5	
<b>Cu</b>	124	120	125	<b>4,0</b>	14,0	13,8	13,4	<b>4,3</b>	51,4	46,5	47,2	<b>9,5</b>	19,6	20,0	19,2	<b>4,0</b>
<b>Fe</b>	24704	24483	24794	<b>1,2</b>	17680	16303	18367	<b>11,2</b>	26168	27844	26787	<b>6,0</b>	18506	18003	17732	<b>4,2</b>
<b>Mn</b>	172	170	172	<b>1,1</b>	279	253	301	<b>15,9</b>	489	488	451	<b>7,8</b>	205	192	142	<b>30,7</b>
<b>Ni</b>	25,7	24,1	28,1	<b>14,2</b>	23,3	24,6	24,3	<b>5,3</b>	42,6	37,2	37,6	<b>12,7</b>	25,4	25,8	24,6	<b>4,6</b>
<b>P</b>	286	258	308	<b>16,2</b>	260	266	229	<b>13,9</b>	305	302	276	<b>9,5</b>	73	61	73	<b>16,4</b>
<b>Pb</b>	2030	2430	2220	<b>16,4</b>	39,8	17,7	17,9	<b>55,5</b>	173	172	177	<b>2,8</b>	32,6	30,5	28,5	<b>12,6</b>
<b>Zn</b>	624	323	344	<b>48,2</b>	50,5	57,3	55,8	<b>11,9</b>	5360	4780	4690	<b>12,5</b>	255	197	187	<b>26,7</b>

## Analyses des métaux en triplet dans les échantillons de sol

(en mg/Kg de sol sec)

	A14	B14	C14	% Répét	A15	B15	C15	% Répét	A16	B16	C16	% Répét
<b>Al</b>	49467	45404	54439	16,6	12166	8665	6530	46,3	17458	18923	18810	7,7
<b>Ca</b>	41137	37419	40619	9,0	41888	41811	43984	4,9	25046	26512	24838	6,3
<b>Cd</b>	0,0	0,0	0,0		69,5	72,7	70,7	4,4	0,0	0,0	0,0	
<b>Cr</b>	76,8	69,0	80,7	14,5	188	175	186	6,9	40,8	39,6	39,9	2,9
<b>Cr VI</b>	< 5	< 5	< 5		40,4	37,1	37,4	8,1	< 5	< 5	< 5	
<b>Cu</b>	228	204	212	10,5	2390	2780	2300	17,3	203	175	184	13,8
<b>Fe</b>	29624	26222	30678	14,5	12475	12403	12597	1,5	30117	29276	29935	2,8
<b>Mn</b>	248	230	246	7,2	896	889	922	3,6	20	18	21	14,3
<b>Ni</b>	96,2	83,2	98,5	15,5	32,9	33,2	30,9	6,9	11,3	11,7	11,3	3,4
<b>P</b>	6	4	6	33,3	1623	1649	1544	4,9	2070	2139	2183	5,2
<b>Pb</b>	970	853	806	16,9	503	512	376	26,5	21,0	16,0	18,2	23,8
<b>Zn</b>	619	567	530	14,4	3050	3110	3230	5,6	109	80,0	80,3	26,6



## Analyses des métaux dans les échantillons de sol

### Références et contrôles

	Ref.certifiée « Soil-7 » mg/Kg sec	« Soil-7 » Valeur mesurée mg/Kg sec	Blanc de minéralisation 1 mg/l	Blanc de minéralisation 2 mg/l	Blanc de minéralisation 3 mg/l
Al	47000 [44000/51000]	44434	0,0	0,0	0,0
Ca	163000 [157000/174000]	159123	0,0	0,4	0,0
Cd	1.3 [1.1/2.7]	0	0,0	0,0	0,0
Cr	60 [49/74]	46	0,0	0,0	0,0
Cu	11 [9/13]	10	0,0	0,0	0,0
Fe	25700 [25200/26300]	22682	0,0	0,0	0,2
Mn	631 [604/650]	542	0,0	0,0	0,0
Ni	26 [21/37]	26	0,0	0,0	0,0
P	460 [460/462]	311	0,0	0,0	0,0
Pb	60 [55/71]	50	0,0	0,0	0,0
Zn	104 [101/113]	87	0,0	0,0	0,0

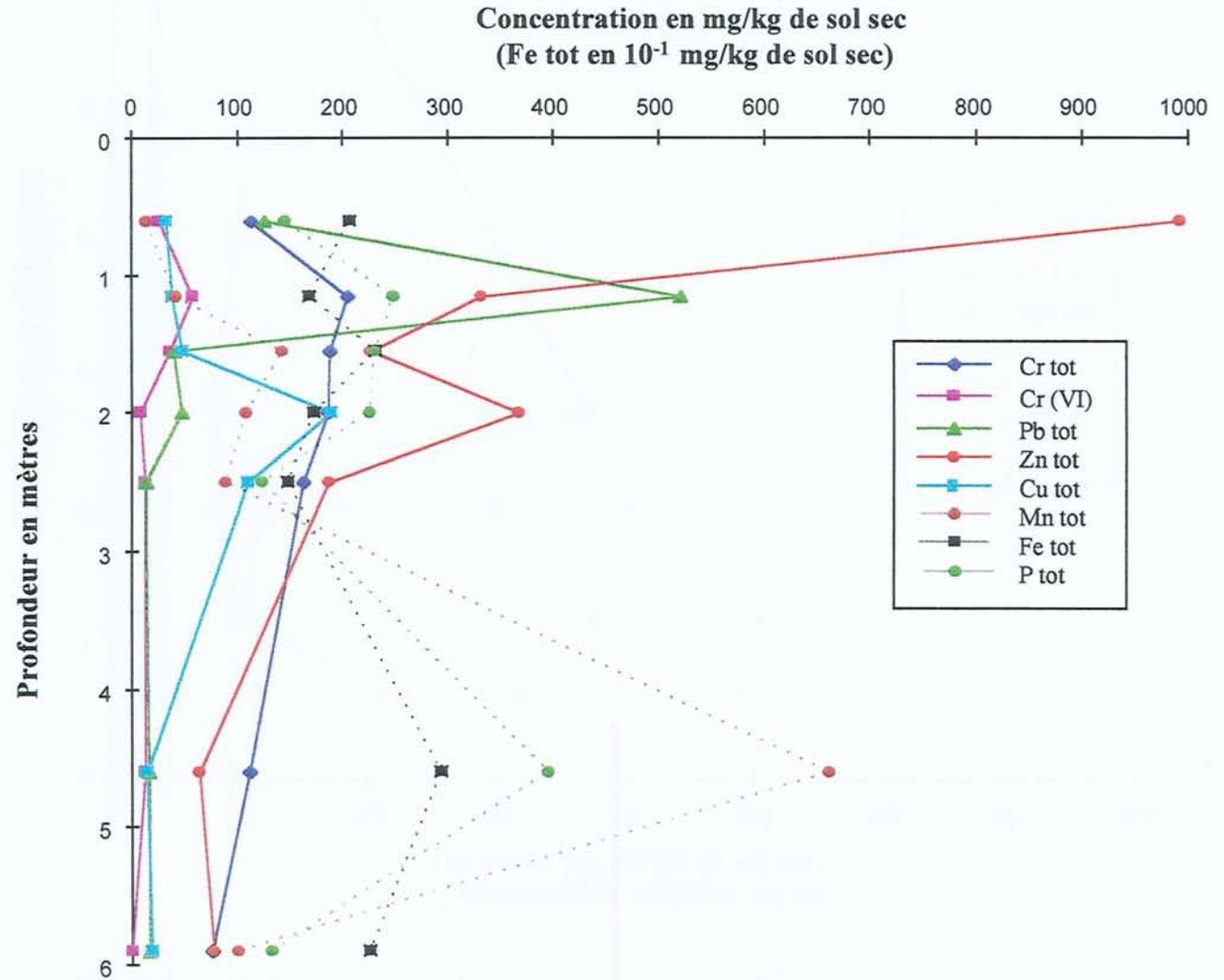
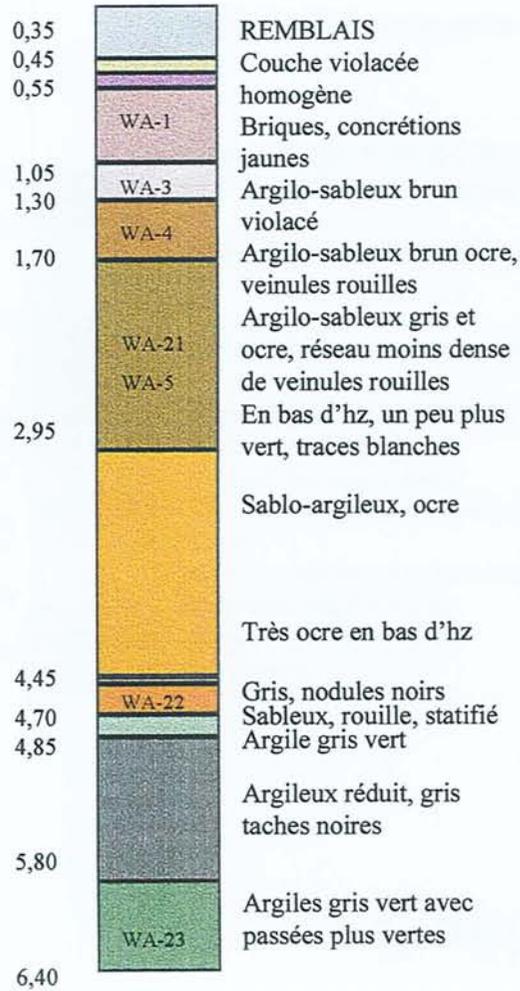
Mesures du pH et de l'Eh dans les échantillons de sol du site d'étude										
<b>Echantillons</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	
pH	7,19	6,43	5,06	4,62	5,69	6,93	7,9	7,2	7,12	
Eh (mV/ENH)	280	263	394	382	343	268	209	204	267	
<b>Echantillons</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>
pH	8,19	7,36	6,52	7,63	7,83	5,87	6,82	6,89	4,37	7,36
Eh (mV/ENH)	248	310	310	354	266	267	261	229	483	215
<b>Echantillons</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>
pH	5,69	7,6	10,27	8	8,7	8,3	7,17	8,1	8,18	7,09
Eh (mV/ENH)	358	199	210	31	108	148	127	118	114	205
<b>Echantillons</b>	<b>31</b>	<b>32</b>	<b>33</b>	<b>34</b>	<b>35</b>	<b>36</b>	<b>37</b>	<b>38</b>	<b>39</b>	
pH	7,77	8,03	7,71	8,16	7,52	8,68	7,13	8,05	8,14	
Eh (mV/ENH)	118	154	180	116	181	101	68	117	112	
<b>Témoin</b>					pH	Eh				
<b>eau distillée</b>	t = 0	t = 2 h			MnO2/Mn2+	MnO2/Mn2+				
pH	6,22	6,16			4	964,06		pH	Eh	
Eh (mV/ENH)	230	185			7	610,06		aFeOOH/F	aFeOOH/Fe2+	
					8	492,06		4	255,2	
					12	20,06		7	-275,79	
								8	-452,79	
								12	-1160,79	
					pH	Eh				
					FeOOHam/F	FeOOHam/Fe2+				
					4	530,2				
					7	-0,7847				
					8	-177,78				
					12	-885,78				

**Dosages des anions et cations solubles (extraction à l'eau) dans les échantillons de sol (en mg/kg de sol sec)**

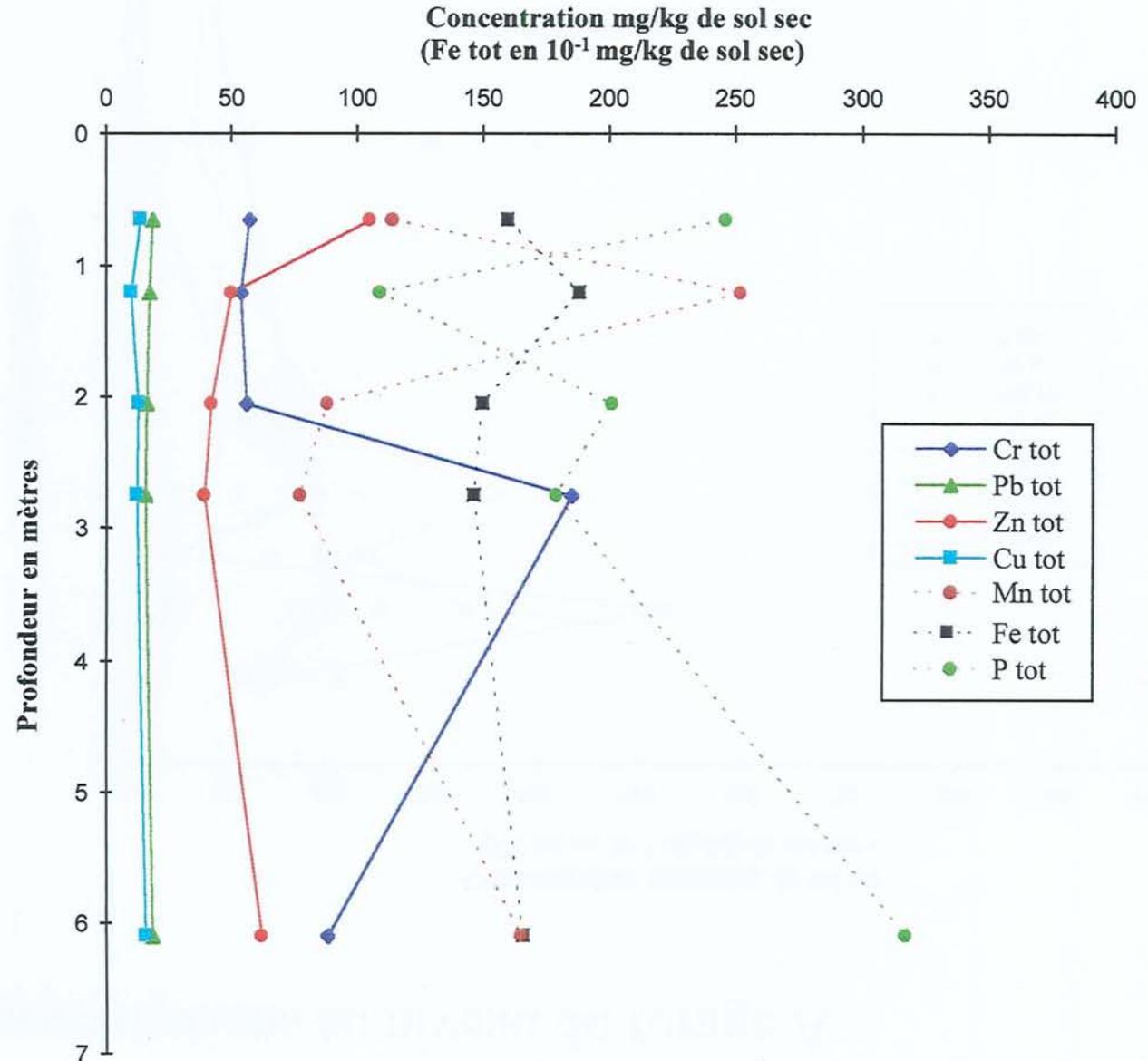
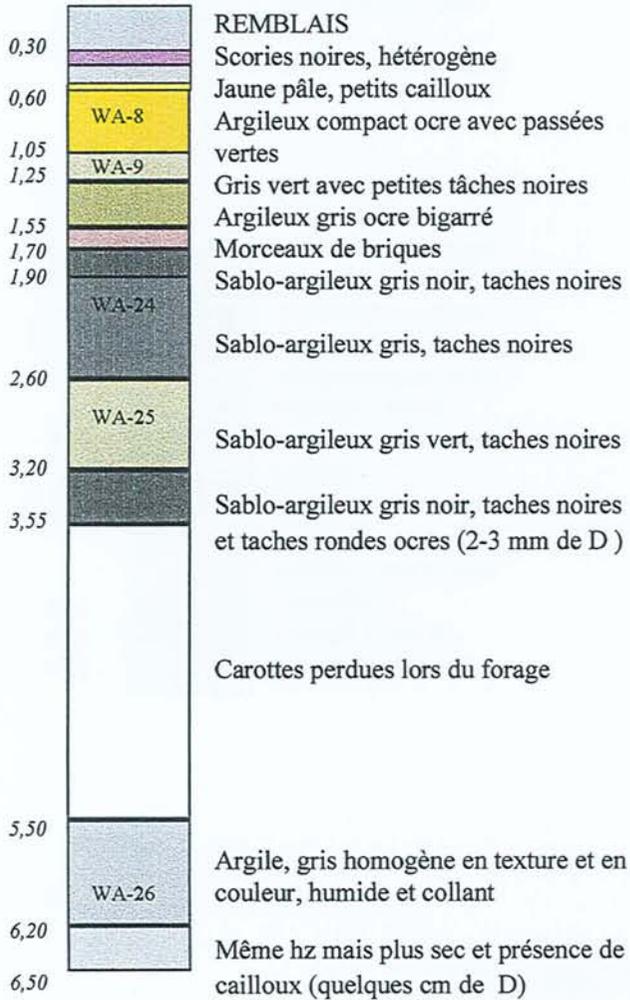
Echantillon WA-n°	Ca	Mg	K	Na	NO3	NO2	NH4	PO43	SO42	Cl
1	2170	< 1	101	18	15	< 0,5	1,2	< 1	5200	< 20
3	1540	4,9	83	17	12	< 0,5	1,2	4,6	3610	< 20
4	210	< 1	84	22	6	< 0,5	1,4	< 1	680	< 20
5	900	19	88	17	7	< 0,5	1,9	< 1	2400	< 20
6	6350	24	35	59	20	< 0,5	< 1	< 1	14200	20
7	170	32	36	95	< 5	< 0,5	12	< 1	620	30
8	29	21	45	249	< 5	< 0,5	< 1	5,5	280	40
9	76	14	26	56	< 5	< 0,5	4,5	2,5	550	60
10	6440	45	76	31	13	< 0,5	1	< 1	14000	< 20
11	143	15	19	81	< 5	< 0,5	< 1	< 1	230	< 20
12	6660	12	55	18	8	< 0,5	< 1	< 1	14000	< 20
13	64	13	28	72	< 5	< 0,5	< 1	< 1	280	< 20
14	533	34	64	648	39	< 0,5	< 1	< 1	1950	40
15	2270	93	128	480	31	0,8	< 1	1,1	5420	190
16	6440	12	94	24	9	< 0,5	1,3	550	15500	< 20
17	6750	39	84	26	< 5	< 0,5	13	39	16000	< 20
18	3040	32	77	19	< 5	< 0,5	6,3	481	7000	< 20
19	2270	38	313	13	9	< 0,5	18,4	25	5500	< 20
20	6450	33	286	44	49	< 0,5	11,9	23	16500	30
21	305	13	84	45	< 5	< 0,5	4,6	2	2620	< 20
22	970	73	41	105	< 5	< 0,5	4,6	< 1	2690	< 20
23	117	30	83	519	< 5	< 0,5	18,2	1,3	880	60
24					< 5	9,2	9,6	50	2530	160
25	128	602	280	1650	6	7	8	56	2410	160
26	109	310	31	3770	24	0,8	9,5	5,6	6270	210
27	1210	95	83	1530	< 5	1	2,3	< 1	6260	30
28	360	45	5	1700	< 5	1,1	1	< 1	4210	30
29	744	102	27	2040	8	0,7	1,8	< 1	6120	40
30	207	12	45	94	8	< 0,5	2,5	< 1	700	20
31	157	30	8	572	< 5	< 0,5	1	< 1	1040	90
32	406	67	23	915	< 5	< 0,5	< 1	1,3	2770	200
33	1860	90	150	1240	11	< 0,5	< 1	1,3	5860	320
34	814	48	< 5	3440	< 5	< 0,5	1	< 1	7800	80
35	938	172	25	7680	< 5	< 0,5	1,8	< 1	19000	260
36	126	113	75	11260	< 5	< 0,5	7,7	< 1	25500	520
37	960	79	115	2780	< 5	1,4	9,7	15	5170	370
38	1550	112	19	5360	< 5	< 0,5	1	< 1	15500	170

# **ANNEXE E**

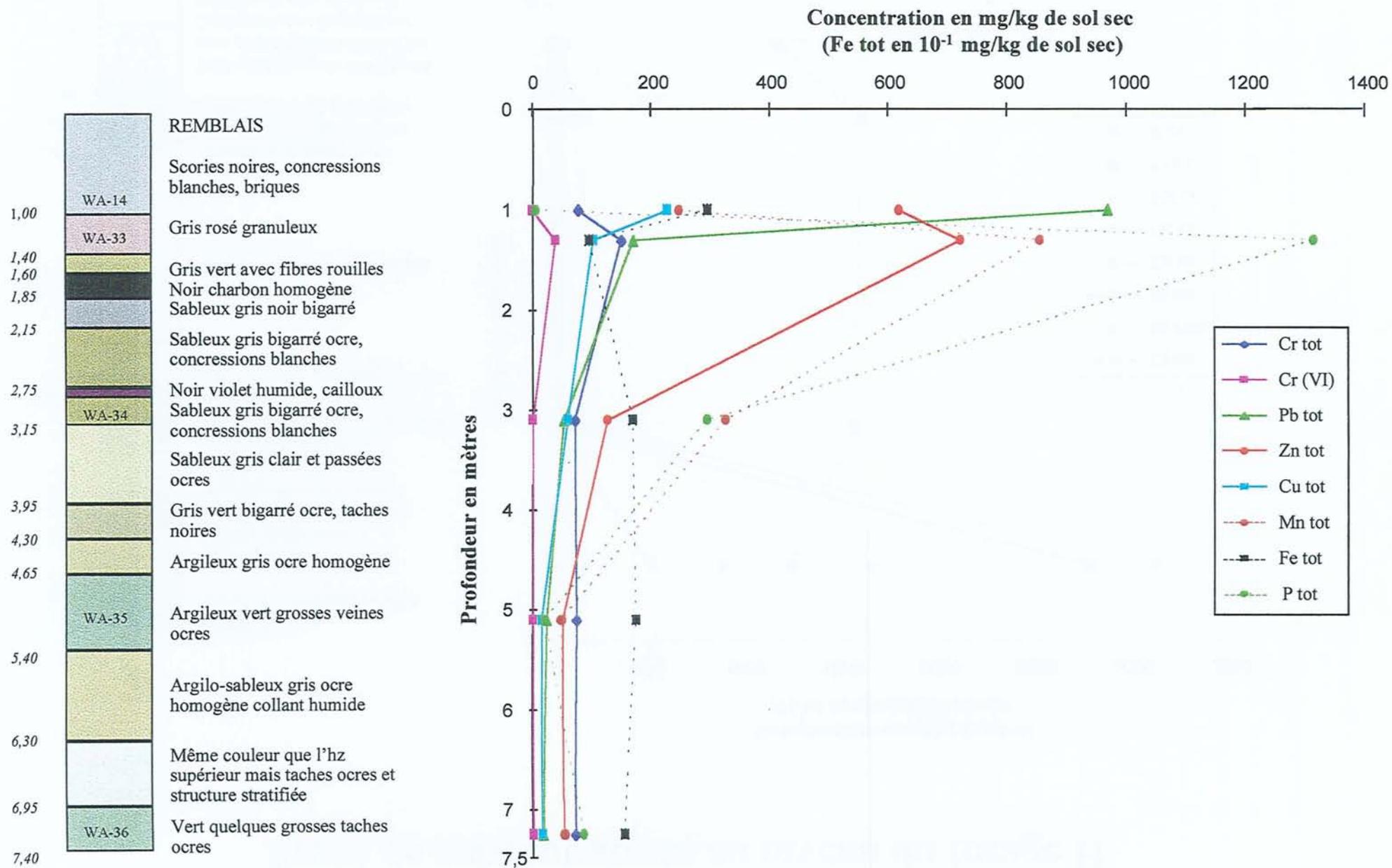
# Profil de concentrations au niveau du forage A



# Profil de concentrations au niveau du forage C



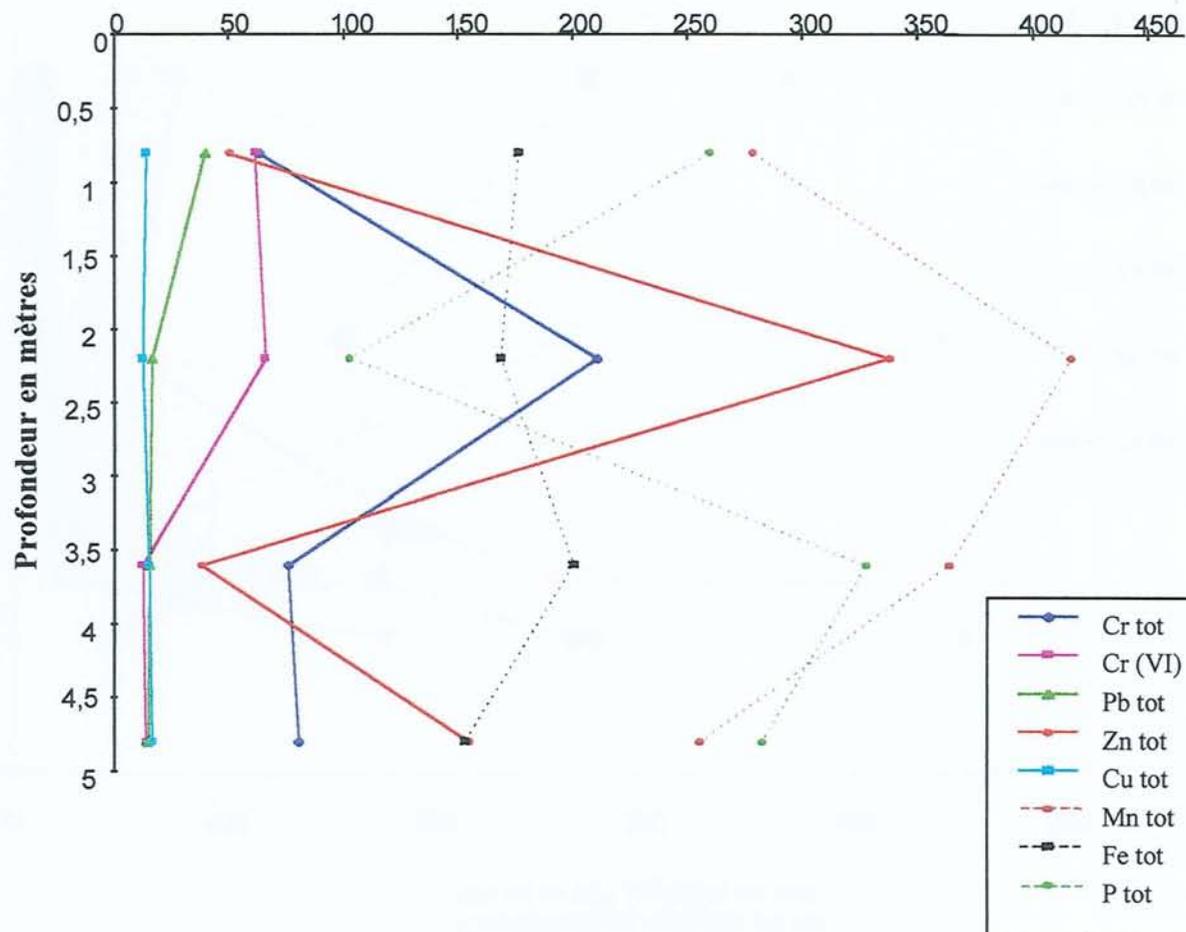
# Profil de concentrations au niveau du forage G





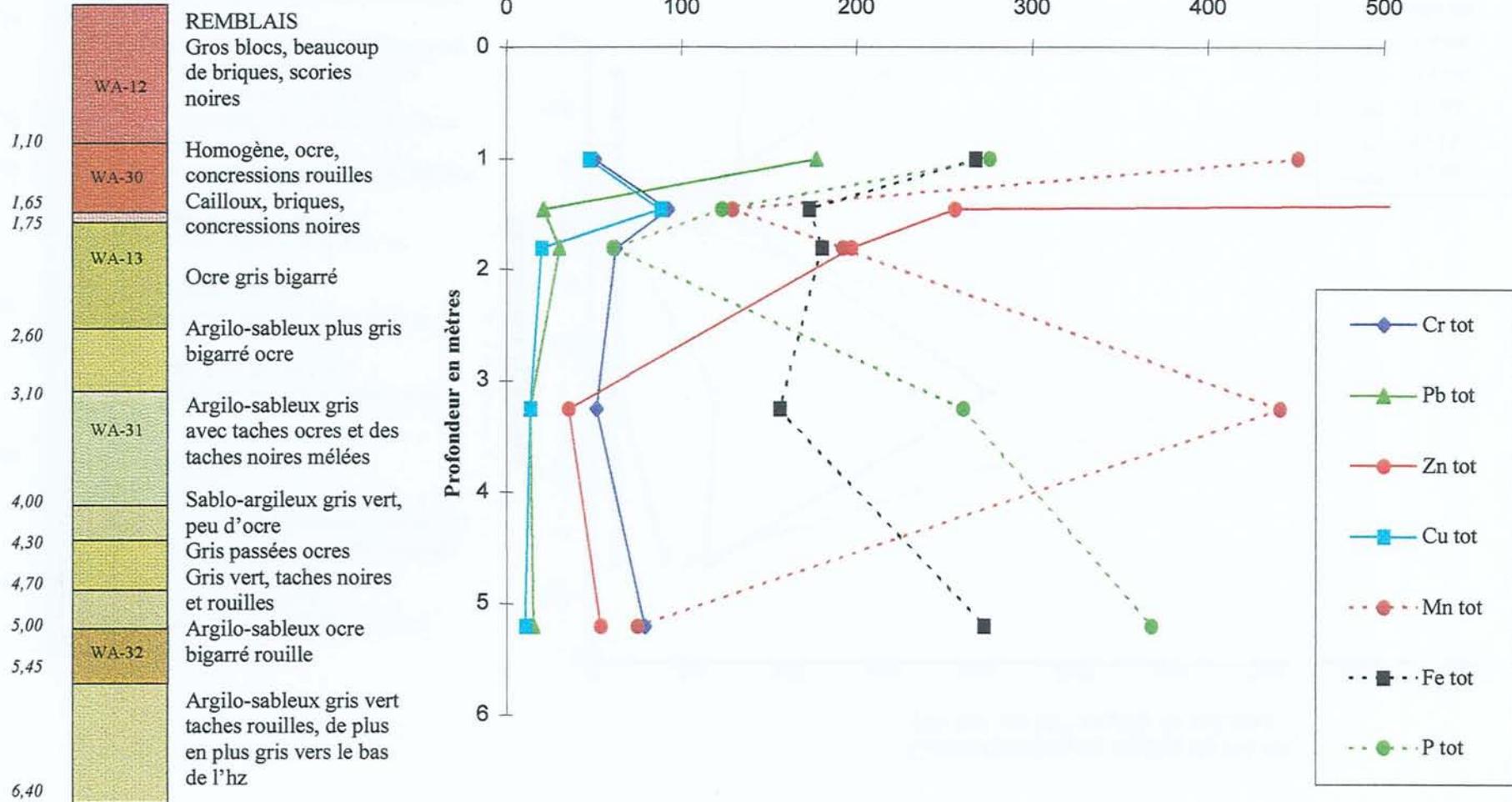
# Profil de concentrations au niveau du forage E

Concentration en mg/kg de sol sec  
(Fe tot en  $10^{-1}$  mg/kg de sol sec)



# Profil de concentrations au niveau du forage F

Concentrations mg/kg de sol sec  
(Fe tot en  $10^{-1}$  mg/kg de sol sec)



# ANNEXE F

## Rappels sur la structure des argiles.

Les argiles sont des phyllosilicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins à structure en feuillets et dont la taille est inférieure à 2  $\mu\text{m}$ . Elles proviennent de l'altération dans les sols des silicates et en particulier des feldspaths (Bariand *et al.*, 1977). La structure est dite phylliteuse c'est-à-dire en feuillets constitués de tétraèdres et d'octaèdres. Ceux-ci sont formés d'oxygène et d'hydroxyle disposés en plans parallèles. La superposition de trois atomes (oxygène ou hydroxyle) situés dans un plan avec un autre atome situé dans un autre plan forme un tétraèdre au centre duquel se place un atome de silicium. La superposition de trois atomes d'oxygène (ou OH) situés dans un plan à ceux situés dans un autre plan forme une cavité octaédrique où se loge l'atome d'aluminium. Les feuillets sont donc constitués par la superposition de tétraèdres regroupés en couche et d'octaèdres constituant la couche octaédrique. On distingue deux types de feuillets, auxquels correspondent les principaux types d'argile, formés d'une ou deux couches tétraédriques pour une couche octaédrique (argile 1/1 ou 2/1) (Robert, 1996).

La substitution d'un cation du réseau cristallin est à l'origine de l'espace entre les feuillets car le cation substitué est très généralement de valence moins importante que le cation originel ( $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$  ...) et il en résulte que le feuillet est chargé négativement. Trois cas de figure sont envisageables (Duchaufour, 1997) :

- absence totale de substitution : aucune charge ne se développe à la surface des feuillets ; les feuillets (épaisseur 7 Å) restent collés (cas de la kaolinite),
- substitutions dans les couches tétraédriques ( $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$ ) : elles engendrent des charges élevées à la surface des feuillets et des ions potassium se placent entre ces feuillets pour neutraliser les charges négatives (feuillets à 10 Å). Ces ions  $\text{K}^+$  sont fortement retenus et non échangeables, les feuillets restent accolés (cas des illites). Si une ouverture des feuillets a lieu, les ions  $\text{K}^+$  sont remplacés par des ions  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  accompagnés de molécules d'eau, l'épaisseur du feuillet est alors de 15 Å (cas des vermiculites),
- substitutions des couches octaédriques ( $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  ...) : elles engendrent des charges de surface moins élevées qui provoquent une fixation de faible énergie de cations de type  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  accompagnés de molécules d'eau, ces ions sont échangeables. Les feuillets ne sont pas accolés et leur espacement est variable, fonction de l'eau présente dans le milieu (pouvoir de gonflement en condition humide, cas des smectites).

Parmi les différents types d'argile seules la kaolinite et la montmorillonite seront décrites ici puisque ce sont les deux argiles présentes dans la fraction 2-0 µm des échantillons de sol étudiés.

#### La kaolinite

La kaolinite de formule  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$  cristallise dans le système triclinique. C'est une argile 1/1 où une couche d'octaèdres ( $\text{Al}(\text{OH})_6$ ) est associée à une seule couche de tétraèdres ( $\text{SiO}_4$ ). Deux sites octaédriques sur trois sont occupés : la kaolinite est donc une argile dioctaédrique (trois octaèdres occupés par deux cations trivalents). Les substitutions sont très limitées et les variations de teneurs sont plutôt attribuées à des impuretés (Bariand *et al.*, 1977 ; Duchaufour, 1997).

#### La montmorillonite

La montmorillonite de formule  $\text{R}_x(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{R} = \text{Na}^+$  ou  $1/2 \text{Ca}^{2+}$  cristallise dans le système monoclinique. C'est une argile 2/1 (famille des smectites, dioctaédrique) où la couche d'octaèdres est associée à deux couches de tétraèdres situées de par et d'autre. La substitution dans cette argile est caractérisée par le remplacement de Al par Mg dans les sites octaédriques. Ceci entraîne la présence d'ions  $\text{Na}^+$  et/ou  $\text{Ca}^{2+}$  dans l'espace interfoliaire. De plus, c'est une argile gonflante et plus de deux couches d'eau peuvent être présentes entre ces feuillets, l'épaisseur totale du feuillet variant de 10 à 15 Å. Des substitutions d'autre type sont possibles et donnent naissance à d'autres smectites de même structure et de même propriétés physico-chimiques que la montmorillonite. Les sites tétraédriques sont substitués en Al pour la nontronite et la beidellite. Les sites octaédriques sont substitués en Fe pour la nontronite ( $\text{K}_y(\text{Fe}_{2-x}^{3+}\text{Al}_x)(\text{Si}_{4-y}\text{Al}_y\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ) tandis qu'ils le sont en Al et Fe pour la beidellite ( $\text{Na}_{x+y}(\text{Al}_{2-x-t}\text{Fe}_t^{3+}\text{Mg}_x)(\text{Si}_{4-y}\text{Al}_y\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ). Les cations entre les feuillets sont différents. Enfin, notons que dans la littérature le terme de montmorillonite est souvent généralisé à l'ensemble des smectites présentées ici (Robert, 1996 ; Duchaufour, 1997).



Madame LOYAUX - LAWNICZAK Stéphanie

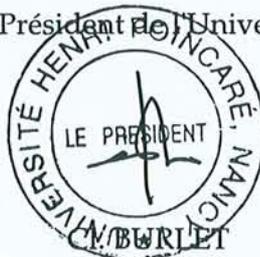
DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY-I

en CHIMIE - PHYSIQUE

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 15 novembre 1993 n° 285

Le Président de l'Université



## RESUME

Ce travail porte sur les processus chimiques régissant le transport et l'immobilisation du chrome dans les sols d'un ancien site industriel. Les travaux présentés comportent deux volets : l'étude environnementale de la localisation du polluant sur le site et une étude en laboratoire visant à mettre en évidence les mécanismes réactionnels responsables de l'immobilisation du chrome dans les sols.

L'étude de la pollution sur le site permet de montrer qu'il existe dans la nappe du sous-sol un front d'oxydoréduction permettant de stopper la migration du Cr(VI) issu du terril de résidus de minerais.

La réaction d'oxydoréduction a lieu entre les ions chromates et les ions ferreux dans la nappe, ces derniers provenant essentiellement de la dissolution oxydative de la pyrite. L'analyse des échantillons de sols révèle que le chrome s'immobilise préférentiellement dans le profil pédologique au niveau du battement de la nappe. L'étude des fractions granulométriques des échantillons de sol les plus pollués en chrome montre que celui-ci s'accumule principalement dans la fraction argileuse ( $< 2 \mu\text{m}$ ). L'analyse structurale des particules argileuses indique que le chrome pourrait être accumulé dans l'espace interfoliaire des montmorillonites naturellement riches en fer et constituant majoritairement les fractions argileuses.

Des travaux sur la réduction des ions chromates par du fer divalent sont réalisés en laboratoire afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels ayant lieu dans la nappe et de caractériser les produits finals d'oxydation. Il en ressort que les produits d'oxydation sont des oxy-hydroxydes de fer substitués chrome de structure différente, celle-ci dépendant du porteur de fer divalent utilisé lors de la réduction des chromates. Néanmoins, aucun des produits formés ne présente d'ordre à longue distance et certains sont même amorphes.

Ces produits d'oxydation pourraient servir d'indicateur de la réduction des ions chromates par du fer divalent, mais du fait de leur faible cristallinité, leur mise en évidence dans les sols du site semble difficile.

**MOTS CLES** : site industriel, sol, pollution, chrome, fer, spéciation, oxydoréduction, substitution.