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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

FACULTE DES SCIENCES & TECHNIQUES
U.F.R Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés
Ecole Doctorale SESAMES
Département de Formation Doctorale Chimie et Physico-Chimie Moléculaires

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

en Chimie et Physico-Chimie Moléculaires par

Frédéric DEMOISSON

Réactivité aux échelles micronique et submicronique de particules colloïdales : oxydation d'un sulfure de fer (pyrite) par du chrome (VI) et sorption sur un hydroxyde d'aluminium (gibbsite) d'espèces organiques.

Soutenue le lundi 9 janvier 2006

Membres du jury :

Président :	Dr. Claude Brémard	Directeur de Recherche, CNRS - LASIR, Villeneuve d'Ascq
Rapporteurs :	Dr. Claude Brémard	Directeur de Recherche, CNRS - LASIR, Villeneuve d'Ascq
	Pr. Kevin Ogle	Professeur, ENSCP – LPCS, Paris
Examinateurs :	Dr. Jean Carignan	Ingénieur de Recherche, CNRS - CRPG, Vandoeuvre-lès-Nancy
	Pr. Bernard Humbert	Professeur, UHP Nancy I – LCPME, Villers-lès-Nancy
	Dr. Martine Mullet	Maître de Conférences, UHP Nancy I – LCPME, Villers-lès-Nancy
	Dr. Christian Mustin	Chargé de Recherche, CNRS – LIMOS, Vandoeuvre-lès-Nancy

Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement
U.M.R 7564 C.N.R.S – U.H.P Nancy I
405, rue de Vandoeuvre – 54600 Villers-Lès-Nancy

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

à mon père qui est parti trop tôt ...,

à ma mère,

à mon frère et ma belle-sœur,

à ma nièce Tiffany.

REMERCIEMENTS

Je souhaite remercier le Centre National de la Recherche Scientifique ainsi que la Région Lorraine pour avoir initiés et financés ces travaux dans le cadre du projet Zone Atelier du bassin de la Moselle. Que les membres du jury, qui ont accepté de juger ce travail, acceptent mes remerciements les plus sincères.

Mon séjour au laboratoire a commencé en 2001 lors de mon stage de DEA sous la direction de Monsieur le Professeur Bernard Humbert qui m'a fait découvrir le monde de la recherche. Le Docteur Jérôme Grausem, « concepteur » du SNOM a également participé de près à mes travaux. Le démontage du SNOM sans son autorisation (cela va s'en dire …) a dû lui causer une grande inquiétude en me surprenant un fer à souder à la main et un tournevis dans l'autre … Ce fut la première personne du laboratoire à découvrir mon tempérament, je te remercie pour ta patience…. A l'issue de ce stage, j'ai rempilé pour trois années de thèse …. Je remercie également Monsieur Jean-Jacques Ehrhardt, directeur du laboratoire à l'époque de m'avoir accueilli au laboratoire.

A l'issue de ces quatre années, je souhaite exprimer une partie de ma reconnaissance envers Bernard Humbert, encadrant de DEA et directeur de thèse pour m'avoir appris le métier de spectroscopiste. Il a subi également mes sautes d'humeurs. Entre temps, je pense que beaucoup de personnes au laboratoire se sont rendu compte de « ma forte personnalité ». Il doit se souvenir d'épopées « sanglantes », notamment l'épisode de la chaise dans le double vitrage de la salle de réunion… Ce n'était pas moi !!! Mais je pense que je l'avais extrêmement énervé connaissant sa patience … indirectement j'avais une part de responsabilité. Ce fut la pire situation quoi que, … en y réfléchissant ….

… et notamment avec Martine Mullet, co-directrice de thèse alias « Grand Chef » ou C……., la personne qui a été confrontée le plus souvent mon « sal caractère de cochon » …. Un jour, j'ai reçu un coup de pied au c.. (je vous laisse deviner la suite mais en tout cas je l'avais peut être mérité ….). Souvent, on a dû mal se comprendre et je le regrette sincèrement …. Cependant il y a eu de bons moments, en tout cas, je les ai ressenti en tant que tels … comme par exemple l'invasion du minuscule cricket dans son bureau, …. la liste est longue mais ce sont des secrets. Je te remercie sincèrement pour tout et en particulier pour les multiples corrections apportées pendant la rédaction de ce mémoire. « *A présent, je me sent prés à afronter la dictée de Pivot car j'ai fais des progrets considérables en ortographe et gramaire* ».

C'est à présent au tour des personnes qui ont contribué non officiellement, de près ou de loin, au déroulement de mes travaux. Que l'ensemble du personnel du LCPME soit remercié et également Christelle pour le maintien toujours propre des locaux.

En particulier, merci à Jacques Lambert pour les analyses XPS et également pour son aide en cas de coups durs pendant les expériences. Souvent, j'ai du lui donner le tournis pendant les manips. Ces courses contre la montre (ou plutôt le chrono) perturbaient ses micro-siestes (surtout après déjeuners) pendant les acquisitions de spectres avec l'ancien XPS.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance envers Gérard Paquot (la première personne rencontrée au laboratoire tous les matins de bonne heure et de bonne humeur !), Jean Paul Moulin, Didier Loubert, Pascal Kissienne qui m'ont donné le surnom de Casse(s) Bonbon(s), en restant poli ! Je ne peux oublier de remercier toutes les autres personnes qui donnent une âme au laboratoire, Mustapha Abdelmoula, Patrick Bombardier, Cedric Carteret, Christelle Charbaut, Jérôme Cortot, Christelle Despas, Manuel Dossot, … pour la suite prendre la liste téléphonique … expliquant ainsi le classement des noms par ordre alphabétique mais le cœur y ait ! Egalement une pensée pour Marie-Rose Tempère, Arlette Marchal, Claire Louis et Cheng Deng qui, je l'espère, a oublié les expressions familières que je lui ai apprises et se porte bien.

Merci également aux anciens et actuels doctorants du laboratoire : Cyril, Hugues, Anne, Manu, Marie Camille, Sophie, Francine, Stéphanie I, Rabha, Georges, Antoine, Asfaw, Emilie, Lydie, Lucie, Etienne, Sébastien, Stéphanie II (j'espère n'avoir oublié personne). Je remercie plus particulièrement Cyril, Hugues et Anne qui m'ont aidé à affronter des moments très durs pendant ma dernière année de thèse où j'ai souvent perdu pieds … Ils ont su me sortir la tête de l'eau et me redonner du courage …

Impossible d'oublier de remercier ma famille. Je pense en particulier à mon père. J'aurais aimé qu'il assiste à ma soutenance de thèse, mais la vie en a décidé autrement il y a déjà un peu plus d'un an …. Il m'a appris beaucoup de choses et notamment l'organisation et le bricolage qui ont énormément contribué à la réussite de ma thèse. Une pensée également pour ma mère qui a trouvé de la force et du courage pendant cette année difficile. Mon frère et sa femme m'ont permis également d'avancer dans les durs moments. Je n'oublie pas ma nièce Tiffany qui est apparue comme un rayon de soleil ….

Avant-propos

Ce travail de thèse s'inscrit d'une part, dans le cadre des recherches entreprises dans l'action de la Zone Atelier du bassin de la Moselle (ZAM) incluse dans le Pôle de Recherche Scientifique et Technologique (PRST) « Ressources Environnementales » du Contrat de Plan Etat Région (CPER) Lorraine et d'autre part, dans le thème « Structure et Réactivité aux Interfaces Liquide/Solide » du LCPME.

Le principal enjeu de la ZAM, défini lors de sa création, correspond à une préoccupation primordiale de la sûreté et de la sécurité de l'approvisionnement en eau des métropoles régionales. Le bassin de la Moselle constitue une unité hydrologique intéressante à bien des points de vue. En effet, la combinaison de l'hydrologie, de la géologie, de l'histoire, de l'occupation humaine et industrielle de ce bassin rend celui-ci à la fois unique et représentatif des problèmes de ressources en eau des pays tempérés. Cette préoccupation couvre plusieurs champs et soulève des questions scientifiques, techniques et sociologiques d'intérêt général. En effet, la sûreté et la sécurité de l'approvisionnement en eau posent les problèmes de quantité d'eau disponible et utilisable. La résolution de ces problèmes concerne des disciplines extrêmement variées comme la chimie, la biologie, la géographie, la météorologie, les géosciences ou l'économie. Aucun de ces domaines ne peut prétendre fournir toutes les connaissances permettant une gestion raisonnable d'un ensemble aussi complexe et interdépendant. C'est pour cette raison que ce projet « ressource » (connaissance et protection de la ressource en eau) s'articule autour de 9 sous-thèmes :

- Inventaire des ressources en eau potable et vulnérabilité des réserves hydriques du bassin de la Moselle,
- Etude des débits et en particulier de leurs fluctuations extrêmes,
- Détermination des origines, naturelles et anthropiques, des éléments minéraux et organiques en solution et des matières en suspension,
- Etude des modes de transport des éléments minéraux et de la matière organique sous forme dissoute et colloïdale-particulaire,
- **Etude des interactions eaux - suspensions - sédiments**,
- Modélisation du cycle de l'eau dans le bassin de la Moselle,
- Surveillance de la qualité microbiologique des eaux,

- Recherche d'indicateurs biologiques révélateurs de la perturbation des biocénoses peuplant les écosystèmes en eaux douces,
- Analyse et développement des instruments juridiques et économiques.

Pour atteindre ces objectifs, les compétences de spécialistes des disciplines suivantes ont été associées : agronomes, biologistes, chimistes et géochimistes spécialistes de l'analyse des traces et de la spéciation des polluants organiques et minéraux, écotoxicologues, géographes, géomorphologues, hydrogéologues et hydrologues, pédologues, **physico-chimistes des interfaces**, bactériologistes, parasitologistes et virologistes ainsi que des juristes et socio-économistes. Ainsi cinq thématiques ont été développées dans la ZAM :

- **Hydrogéologie et chimie des eaux**
- **Transport de la matière organique naturelle**
- Ecotoxicologie et biodiversité
- Microorganismes pathogènes et indicateurs
- Socio-économie

Dans le cadre de cette étude, le thème « Structure et Réactivité aux Interfaces Liquide/Solide » du LCPME s'intègre aux deux premières thématiques de la ZAM. Le LCPME a pour mission l'étude des interactions entre des espèces en solution et différentes interfaces, dans le but de comprendre les phénomènes se produisant dans les milieux aquatiques en relation avec la chimie pour l'environnement. Concernant, par exemple, la qualité de la ressource en eau, il est établi que le transport et la biodisponibilité des polluants toxiques et des éléments nutritifs dans les environnements hydriques sont contrôlés par leur distribution entre la phase eau (fractions soluble, colloïdale et particulaire) et la fraction solide immobilisée dans le réservoir sol. A cet égard, et au-delà de l'observation des constantes de partage, les objectifs clairement identifiés des recherches entreprises au laboratoire concernent l'étude des mécanismes d'interaction à l'échelle moléculaire. Il s'agit d'établir des relations entre la structure des solides étudiés et leur réactivité, de déterminer les "actes élémentaires d'interaction" (adsorption, désorption, dissolution, précipitation, échange d'ions, oxydation, réduction, ...), de qualifier la spéciation de surface, etc ... afin de comprendre les mécanismes aux interfaces solide/solution.

Au sein de l'équipe Chimie et Spectrochimie des Interfaces, cette étude a pour objectif de préciser des mécanismes d'interactions entre polluants et phases minérales de référence en développant de nouvelles méthodologies pluridisciplinaires d'analyse des interfaces et des solutions.

ABREVIATIONS

AES	Auger Electron Spectroscopy
AFM	Atomic Force Microscopy
BET	Brunauer, Emmett, Teller (méthode de mesures d'adsorption de gaz)
CCD	Charge Coupled Device
DLD	Delay Line Detector
EDX	Energy-Dispersive X-ray micro analyser
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
GC-MS	Gas Chromatography - Mass Spectroscopy
IR	Infra Rouge
ICP-AES	Inductive Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
SDE	Spectromètre à Dispersion d'Energie
SNOM	Scanning Near Field Optical Microscopy
DRX	Diffraction des Rayons X
STM	Scanning Tunneling Microscopy
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

Sommaire

Introduction générale. **1**

Chapitre I. Pyrite et Chrome dans l'environnement. **5**

I.1. La pyrite 5

I.1.1. La pyrite dans l'environnement 5

I.1.1.1. Pyrite et autres sulfures de fer 6

- Complexité du système Fe-S 6
- Localisation et modes de formation 7

I.1.1.2. Enjeux environnementaux liés à l'oxydation de la pyrite 8

I.1.2. Propriétés physiques, cristallographiques et vibrationnelles 9

I.1.2.1. Propriétés physiques (Lowson, 1982) 9

I.1.2.2. Structure cristallographique 9

I.1.2.3. Etude vibrationnelle : les différents modes de vibration de la pyrite 10

I.1.3. Les mécanismes d'oxydation 15

I.1.3.1. Oxydation par voie bactérienne 15

I.1.3.2. Oxydation par voie chimique 16

I.1.3.3. Oxydation par voie électrochimique 24

I.1.3.4. Origines possibles de la divergence des mécanismes proposés dans la littérature 27

I.2. Le chrome 29

I.2.1. Le chrome dans l'environnement 30

I.2.1.1. Sources naturelle et anthropique 30

I.2.1.2. Toxicité 31

I.2.2. Propriétés chimiques 32

I.2.2.1. Spéciation et propriétés d'oxydoréduction 33

I.2.2.2. Processus d'oxydo-réduction 34

- Oxydation du chrome (III) 34
- Réduction du chrome (VI) 35
  - ✓ Espèces solubles (fer et soufre) 35
  - ✓ Phases minérales (oxydes et sulfures de fer) 38

I.2.2.3. Processus de précipitation/dissolution 43

I.2.2.4. Processus de sorption 44

I.3. Conclusion 46

Chapitre II. Gibbsite et molécules organiques à groupement carboxylate dans l'environnement. **49**

II.1. La gibbsite dans l'environnement 49
II.2. Structure et hétérogénéité chimique de la gibbsite 50
II.2.1. Structure cristallographique 50
II.2.2. Différence de réactivité chimique entre groupements hydroxyles 51
II.2.3. Réactivité chimique de surface 53
II.2.3.1. Notion de charges formelles 53
II.2.3.2. Modèle MUSIC 55
II.2.3.3. Caractérisation par volumétrie d'adsorption de krypton 56
II.3. Protocole de synthèse en laboratoire 58
II.3.1. Synthèse par cristallisation 58
II.3.2. Influence des conditions de synthèse 59
II.4. Mécanismes de sorption de molécules organiques sur hydroxydes d'aluminium 61
II.5. Conclusion 64
Chapitre III. Matériel et Méthodes. 65
III.1. Mode opératoire des expériences de dissolution/oxydation de la pyrite 65
III.1.1. Présentation du dispositif expérimental 65
III.1.2. Déroulement des expériences 67
III.1.3. Analyse de la solution par spectroscopie UV-visible 69
III.1.3.1. Dosage des espèces du chrome (Cr(VI) et Cr(tot)) 69
III.1.3.2. Dosage des espèces du fer (Fe(II) et Fe(tot)) 70
III.1.3.3. Dosage des espèces soufrées sous forme de sulfates 70
- Difficultés inhérentes au dosage des espèces du soufre en solution 70
- Présentation de la méthode au sulfate de baryum 73
III.1.4. Préparation des échantillons de pyrite 75
III.1.4.1. Caractéristiques morphologiques 75
III.1.4.2. Procédure de lavage 77
III.2. Synthèse des échantillons de gibbsite 79
III.2.1. Protocole adopté 80
III.2.2. Contrôle de pureté 81
III.3. Techniques d'analyse de la phase solide à différentes échelles 82
III.3.1. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) 82
III.3.1.1. Principe 83
III.3.1.2. Appareillage 86
III.3.2. Les spectroscopies d'absorption X (XANES et EXAFS) 90

III.3.2.1. Principe 90
III.3.2.2. Appareillage 94
III.3.3. La spectroscopie Raman en mode microscope confocal 95
III.3.3.1. Principe 95
III.3.3.2. Appareillage 97
➢ Le système optique dispersif 97
➢ Le détecteur et la résolution spectrale 99
➢ Le microscope confocal et la résolution spatiale 100
III.3.4. La spectroscopie en champ proche optique 102
III.3.4.1. Rappel historique 102
III.3.4.2. Description moléculaire simplifiée du champ proche optique 104
III.3.4.3. Eléments d'un microscope en champ proche 106
➢ La nanosonde 108
➢ Système de contrôle distance nanosonde-échantillon 109
➢ Dispositif de balayage 110
III.3.4.4. Présentation du dispositif optique en champ proche du LCPME 111
➢ Le microscope optique en champ proche (SNOM) 111
➢ Couplage SNOM - spectromètre Raman 116
III.3.5. La Microscopie Electronique à Transmission (MET) 117
III.3.5.1. Principe 117
III.3.5.2. Appareillage 118

Chapitre IV. Oxydation de la pyrite par le chrome (VI), influence de l'oxygène dissous. Mécanismes et hétérogénéités réactionnels. 119

IV.1. Dissolution/oxydation de la pyrite en l'absence de chrome (VI) 119
IV.1.1. Suivis au cours du temps des concentrations en espèces du fer 119
IV.1.1.1. Effet du pH ; expériences réalisées en présence ou non d'oxygène 119
IV.1.1.2. Effet de l'oxygène dissous ; expériences menées en milieu acide 122
IV.1.2. Concentration en espèces soufrées en fin de suivis 123
IV.1.3. Propriétés chimiques et structurales de la pyrite en fin de suivis 125
IV.1.3.1. Analyse par spectroscopie Raman confocal 125
IV.1.3.2. Analyse de la surface par XPS 128
➢ Spectres du niveau soufre 2p 130
➢ Spectres du niveau fer $2p_{3/2}$ 130
IV.1.4. Discussion : Réactivité en milieu acide de la pyrite en l'absence de chrome (VI) 134

IV.1.4.1. Processus de dissolution....134
IV.1.4.2. Modification chimique de la phase solide....136
IV.1.4.3. Congruence de la dissolution de la pyrite....138
IV.2. Oxydation de la pyrite par le chrome (VI)....139
IV.2.1. Expériences menées sous barbotage d'argon....139
IV.2.1.1. Suivis des concentrations en espèces métalliques au cours du temps....140
IV.2.1.2. Influence de paramètres physico-chimiques sur l'élimination du chrome (VI)....147
➢ Le pH....148
➢ La concentration initiale de chrome (VI)....149
➢ La teneur en pyrite....150
➢ La nature de l'électrolyte....151
IV.2.1.3. Concentrations en espèces soufrées en fin de suivis....152
IV.2.1.4. Propriétés chimiques et structurales des phases superficielles en fin de suivis....153
➢ Analyse par spectroscopie Raman confocal....154
➢ Analyse de la surface par XPS....160
➢ Analyse par spectroscopies d'absorption X (XANES et EXAFS)....164
IV.2.2. Expériences menées sous barbotage d'air synthétique....168
IV.2.2.1. Suivis des concentrations en espèces métalliques en fonction du temps....168
IV.2.2.2. Concentrations en espèces soufrées en fin de suivis....173
IV.2.2.3. Propriétés chimiques et structurales des phases superficielles en fin de suivis....174
➢ Analyse par spectroscopie Raman confocal....175
➢ Analyse de la surface par XPS....181
IV.3. Discussion : Mécanismes réactionnels d'oxydation de la pyrite....183
IV.3.1. Elimination incomplète du chrome (VI)....183
IV.3.2. Elimination totale du chrome (VI)....189
IV.3.3. Bilan : couplage des processus réactionnels entre la phase liquide et l'interface solide/liquide....191
IV.4. Perspectives....195
Chapitre V. Hétérogénéité des sites réactionnels d'un échantillon de gibbsite à l'échelle submicronique....197
V.1. Mode opératoire des expériences de sorption sur gibbsite....197
V.1.1. Présentation de la molécule sonde : l'anion 2,4 dinitrobenzoate....197

V.1.2. Conditionnement échantillon gibbsite - anion 2,4 dinitrobenzoate....199
V.2. Analyse par spectroscopie Raman en mode microscope confocal....199
V.3. Analyse par microscopie de force....201
V.3.1. Fixation de l'échantillon sur la platine du SNOM....201
V.3.2. Morphologie de la gibbsite synthétisée : localisation à l'échelle submicronique des différentes faces cristallines....202
V.4. Analyse par spectroscopie en champ proche optique....203
V.4.1. Corrélation faces cristallines et spectres en champ proche....203
V.4.2. Discussion sur les spectres en champ proche....209
V.5. Conclusion....212
Conclusion générale et Perspectives....215
Références bibliographiques....221
Table des illustrations....235
Annexes....243
A.1. Vue en coupe du système d'agitation « fait maison » pour les expériences de dissolution /oxydation de la pyrite....243
A.2. Dosage des espèces du chrome (Cr(VI) et Cr(tot)) : méthode spectrométrique par la diphénylcarbazide....244
A.2.1. Protocole de dosage....244
A.2.2. Exemple de droite d'étalonnage....245
A.2.3. Dosage des espèces du chrome au cours de l'oxydation de la pyrite....246
A.3. Dosage des espèces du fer (Fe(II) et Fe(tot)) : méthode spectrométrique par la phénanthroline....247
A.3.1. Protocole de dosage....247
A.3.2. Exemple de droite d'étalonnage....248
A.3.3. Dosage des espèces du fer au cours de l'oxydation de la pyrite....249
A.4. Chimie des principales espèces du soufre....250
A.5. Dosage des sulfates, adaptation de la méthode au sulfate de baryum : méthode spectrométrique par la diphénylcarbazide....252
A.5.1. Protocole de dosage....252
A.5.2. Exemple de droite d'étalonnage....254
A.5.3. Dosage des espèces soufrées sous forme de sulfate en fin d'expérience....254
A.6. Protocole de lavage de la pyrite....255
A.6.1. Intérêt....255

A.6.2. Présentation du flacon de lavage « fait maison » 255
A.6.3. Procédure de lavage 256
A.7. Spectres Raman de références d'(oxyhydr)oxydes de fer 257
A.7.1. Hématite 257
A.7.2. Magnétite 257
A.7.3. Goethite 258
A.7.4. Lepidocrocite 258
A.8. Analyse des spectres EXAFS 259
A.8.1. Extraction des oscillations EXAFS 259
A.8.2. Transformée de Fourier 261
A.8.3. Extraction des contributions EXAFS individuelles : filtrage 263
A.8.4. Simulation des oscillations EXAFS 264
A.9. Etude cinétique de l'élimination du chrome (VI) par la pyrite 267
A.9.1. Ordre initial de réaction du chrome (VI) 268
A.9.2. Ordre initial de réaction de la pyrite 269
A.9.3. Ordre initial partiel de H_3O^+ 270
A.9.4. Bilan 271
A.10. Schéma d'un réacteur sous atmosphère contrôlée pour le suivi *in situ* de l'oxydation de la pyrite en phase aqueuse par spectroscopie Raman confocal 272
A.10.1. Vue d'ensemble du réacteur 272
A.10.2. Partie inférieure du réacteur 273
A.10.3. Piston inférieur du réacteur 274
A.10.4. Support filtre du réacteur 275
A.10.5. Partie médiane du réacteur 276
A.10.6. Couvercle du réacteur 277
A.11. Article dans la revue ES&T 279

Introduction générale

Dans les milieux naturels, la pollution dérivant des activités humaines se décline à différents niveaux de complexité : d'une libération directe d'un polluant chimique soluble en milieu aqueux à la perturbation d'un ensemble d'équilibres d'un écosystème par une action inhabituelle ou hors du contexte naturel. Cette complexité peut s'appréhender par deux approches à priori très différentes. La première, globale et empirique, ne déterminera que des lois moyennes reposant sur des paramètres simples et faciles à mesurer à l'échelle macroscopique. Cette approche a l'avantage, dans un système dynamique résultant d'un ensemble complexe d'équilibres, de décrire le comportement moyen d'un système mais l'inconvénient est de ne pas prédire les conséquences d'un événement rare qui est susceptible de relever d'un grand intérêt environnemental. L'autre approche, souvent considérée comme utopique, est d'étudier une multitude de systèmes de référence, d'en établir les comportements collectifs en synergie, définissant ainsi un système complexe, afin de se rapprocher au mieux des phénomènes naturels. Cette seconde approche s'accompagne d'une démarche expérimentale, où le comportement de chaque système de référence est étudié par l'observation de réponses à un ensemble de perturbations programmées. Ce type d'approche s'inscrit dans la démarche du chimiste à l'échelle spatiale et temporelle du laboratoire. La complexité de l'écosystème se définit par des interactions entre les particules minérales provenant des sols et des sédiments, la matière organique, les eaux naturelles et le vivant. L'espace dans lequel prennent place la majorité de ces interactions entre particules d'oxydes, hydroxydes, … et la solution définit une interface et l'impact des minéraux sur les mécanismes réactionnels se traduit par des changements de la distribution des éléments de la phase aqueuse, de l'état d'agrégation et du transport de particules. De manière à mieux comprendre les mécanismes réactionnels prépondérants, il est nécessaire de définir la réactivité de ces particules à différentes échelles, d'une dizaine de microns à une centaine de nanomètres, sur les systèmes de références étudiés. Préalablement, il est indispensable de comprendre et maîtriser les processus au sein de chaque phase. Du coté solide, il s'agit autant de décrire la structure, la nature et la diversité des édifices présents dans le volume que d'identifier ce que génère la brisure due à la surface en terme de nouvelle structure, de déficit d'atomes et d'électrons, de stabilité des groupements de surface et de relaxation des contraintes "volumiques" sur les liaisons chimiques en surface. Du coté solution aqueuse, les espèces solubles sont à décrire

autant du point de vue structural que du point de vue équilibres réactionnels. L'interface entre les deux phases devient alors la zone de perturbation générant des processus dynamiques, à l'équilibre ou hors équilibre, d'échanges et de transformations de la matière : transport, échange de proton et autres cations, sorption, oxydo-réduction, complexation, ... La réactivité aux interfaces entre les particules et la solution aqueuse peut être étroitement liée à des mécanismes spécifiques à la structure chimique des groupements de surface du solide. Ainsi, l'identification, la définition et l'évolution des sites superficiels peuvent être obtenues à l'aide de molécules sondes et d'outils de caractérisation à l'échelle micronique voire submicronique. Dans l'absolu, les spectroscopies sont les outils privilégiés pour identifier et caractériser les sites réactionnels et leurs modifications. Cependant, leur sensibilité et leur limite de détection ne permettent pas toujours de les utiliser telles qu'elles sont développées actuellement.

Dans ce travail, le choix des phases minérales a été guidé par la volonté d'aborder des processus d'oxydo-réduction, d'acido-basicité et de sorption de surface. Deux systèmes de référence ont été choisis : (i) des échantillons représentatifs de la famille des sulfures de fer, la pyrite (FeS_2), en contact d'un polluant métallique à pouvoir oxydant, le chrome (VI) en solution aqueuse et (ii) des échantillons de gibbsite (α-$Al(OH)_3$), hydroxyde d'aluminium le plus stable, soumis à la sorption d'une espèce organique, l'acide 2,4 dinitrobenzoïque. L'étude du premier système a vocation d'appréhender le mécanisme d'oxydation de la pyrite, sujet encore débattu à ce jour, à l'aide de la sonde chrome (VI), utilisé dans de nombreux domaines industriels. Le second système a pour objectif de confirmer une différence de réactivité entre faces latérales et basales d'une structure lamellaire d'un hydroxyde d'aluminium à partir de l'étude de la sorption d'une sonde moléculaire organique. Ce second système a permis de valider un développement spectroscopique pour l'étude structurale localisée d'espèces en surface à l'échelle submicronique.

Les deux premiers chapitres sont consacrés à une synthèse bibliographique sur les systèmes étudiés. Le premier présente la pyrite et le chrome dans les milieux naturels. La localisation, le mode de formation, les propriétés physico-chimiques de la

pyrite sont abordés afin de mieux appréhender les mécanismes d'oxydation par voies chimique et électrochimique proposés dans la littérature. La toxicité, les sources naturelles et anthropiques ainsi que les propriétés chimiques du chrome sont rappelées. Les processus d'oxydo-réduction par des espèces solubles et différentes phases minérales, de précipitation/dissolution et de sorption de cet élément sont énoncés avant de conclure sur l'intérêt de l'étude du système pyrite/chrome (VI). Le second chapitre situe la gibbsite dans l'environnement, donne son hétérogénéité chimique et sa différence de réactivité de surface. Le protocole de synthèse en laboratoire adopté ainsi que les mécanismes de sorption de molécules organiques sur hydroxydes d'aluminium sont également présentés.

Le troisième chapitre décrit le mode opératoire des expériences de dissolution/ oxydation de la pyrite. Le dispositif expérimental spécialement développé pour l'étude de ce système ainsi que les protocoles de dosage par spectroscopie UV-visible établis pour les espèces solubles du fer, du chrome et du soufre total sont présentés. Les caractéristiques morphologiques et chimiques des deux phases minérales avant expériences sont précisées, c'est-à-dire après procédure de lavage des échantillons de pyrite et après synthèse au laboratoire des échantillons de gibbsite. Enfin, la présentation des techniques d'analyse des phases solides terminera ce chapitre. Les outils de caractérisation sont classés en fonction de leur échelle d'analyse : d'une dizaine de microns à des valeurs submicroniques. La complémentarité des spectroscopies de photoélectron X (XPS), d'absorption X (XANES et EXAFS), de diffusion Raman en microscopie confocale et inélastique de champ proche optique (SNOM) ainsi que la microscopie électronique en transmission (MET) ont été choisies afin d'obtenir une description complète des propriétés physico-chimiques de la pyrite et de la gibbsite.

L'avant dernier chapitre est consacré à l'étude de la réactivité de la pyrite vis-à-vis du chrome (VI). Des expériences de dissolution/oxydation en présence ou non de chrome (VI) sont présentées. En particulier, l'influence du pH, de la concentration initiale en chrome (VI), de la teneur en pyrite, de la nature de l'électrolyte et de l'oxygène dissous sur la quantité de chrome (VI) éliminé est précisée. Des suivis de concentrations en espèces métalliques au cours du temps et le dosage des espèces

soufrées ont été effectués. Une hétérogénéité du mécanisme réactionnel est abordée par l'analyse de la phase solide par spectroscopie Raman, XPS, EXAFS et XANES. Le couplage des processus entre la phase liquide et l'interface solide/liquide permet de proposer des étapes réactionnelles dans le processus d'oxydation de la pyrite.

Enfin, le SNOM a été utilisé pour l'étude de la réactivité de surface à l'échelle submicronique entre les différents types de face cristalline de la phase gibbsite dans le dernier chapitre. Le mode opératoire des expériences de sorption de l'espèce 2,4 dinitrobenzoate sur gibbsite est détaillé après avoir précisé l'intérêt de cette sonde moléculaire. Des images topographiques obtenues par microscopie de force ont permis de localiser à l'échelle submicronique les différentes faces cristallines de la gibbsite. Des corrélations entre faces cristallines et spectres en champ proche indiquent remarquablement une différence de réactivité de surface entre les faces cristallines latérales et basales.

CHAPITRE I

Pyrite et Chrome dans l'environnement.

Chapitre I. Pyrite et Chrome dans l'environnement. 5
I.1. La pyrite 5
I.1.1. La pyrite dans l'environnement 5
I.1.1.1. Pyrite et autres sulfures de fer 6
➢ Complexité du système Fe-S 6
➢ Localisation et modes de formation 7
I.1.1.2. Enjeux environmentaux liés à l'oxydation de la pyrite 8
I.1.2. Propriétés physiques, cristallographiques et vibrationnelles 9
I.1.2.1. Propriétés physiques (Lowson, 1982) 9
I.1.2.2. Structure cristallographique 9
I.1.2.3. Etude vibrationnelle : les différents modes de vibration de la pyrite 10
I.1.3. Les mécanismes d'oxydation 15
I.1.3.1. Oxydation par voie bactérienne 15
I.1.3.2. Oxydation par voie chimique 16
I.1.3.3. Oxydation par voie électrochimique 24
I.1.3.4. Origines possibles de la divergence des mécanismes proposés dans la littérature 27
I.2. Le chrome 29
I.2.1. Le chrome dans l'environnement 30
I.2.1.1. Sources naturelle et anthropique 30
I.2.1.2. Toxicité 31
I.2.2. Propriétés chimiques 32
I.2.2.1. Spéciation et propriétés d'oxydoréduction 33
I.2.2.2. Processus d'oxydo-réduction 34
➢ Oxydation du chrome (III) 34
➢ Réduction du chrome (VI) 35
✓ Espèces solubles (fer et soufre) 35
✓ Phases minérales (oxydes et sulfures de fer) 38
I.2.2.3. Processus de précipitation/dissolution 43
I.2.2.4. Processus de sorption 44
I.3. Conclusion 46

Chapitre I. Pyrite et Chrome dans l'environnement.

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter la pyrite et le chrome dans leur contexte naturel, notamment leur localisation géologique et leur impact sur l'écosystème. Les propriétés physico-chimiques de la pyrite et du chrome seront abordées afin de mieux appréhender leur interaction, mais également leur réactivité respective vis-à-vis d'autres constituants de l'écorce terrestre. Une synthèse bibliographique sur les principaux mécanismes d'oxydation de la pyrite en milieu aqueux et sur les processus d'oxydation/réduction, de précipitation/dissolution et d'adsorption /désorption du chrome sous sa forme hexavalente et trivalente est établie.

I.1. La pyrite

Le but de cette première partie est de présenter la pyrite dans les milieux naturels et plus particulièrement, sa localisation, ses modes de formation et d'évoquer les effets néfastes liés à son oxydation dans l'environnement. Ses propriétés physiques, cristallographiques et vibrationnelles seront abordées afin de mieux comprendre les processus intervenant dans son oxydation. Une étude bibliographique sur les mécanismes d'oxydation de la pyrite par voies chimique et électrochimique terminera cette partie.

I.1.1. La pyrite dans l'environnement

La pyrite (FeS_2) est le sulfure de fer le plus abondant et le plus stable dans l'écorce terrestre (Vaughan et Lennie, 1991). Le Tableau I-A regroupe l'ensemble des sulfures de fer, chaque minéral étant décrit par sa composition, sa structure cristallographique, sa stabilité en fonction de la température ainsi que sa localisation géologique.

Nom et composition	Structure cristallographique, groupe d'espace et paramètres de maille	Stabilité; T° max. de stabilité	Localisation géologique
Pyrite (FeS_2)	Cubique Pa3; a=5,42 Å	Stable 742°C	Roches ignées, sédimentaires (incluant les charbons), métamorphiques; mines. Sulfure de fer le plus abondant.
Marcasite (FeS_2)	Orthorhombique Pnnm; a=4,44 Å, b=5,41 Å, c=3,38Å	Métastable	Certains sédiments, dépôts hydrothermaux.
Pyrrhotite (~Fe_7S_8)	Monoclinique F2/d; a=11,9 Å, b=6,86Å, c=22,79 Å, β=90°26'	Stable (?) ~254°C	Origine magmatique, roches mafiques et ultramafiques; dépôts hydrothermaux.
Pyrrhotite intermédiaire (Fe_9S_{10})	Hexagonale; a=6,88 Å, c=28,70 Å	Stable (?) ~100°C (?)	Origine magmatique, roches mafiques et ultramafiques; dépôts hydrothermaux.
Pyrrhotite intermédiaire ($Fe_{10}S_{11}$)	Orthorhombique Cmca ou C2Ca; a=6,89 Å, b=11,95 Å, c=63,18 Å	Stable (?) ~100°C (?)	Origine magmatique, roches mafiques et ultramafiques; dépôts hydrothermaux.
Pyrrhotite intermédiaire ($Fe_{11}S_{12}$)	Hexagonale a=6,89 Å, c=34,48 Å	Stable (?) ~100°C (?)	Origine magmatique, roches mafiques et ultramafiques; dépôts hydrothermaux.
Pyrrhotite (~Fe_9S_{10}-$Fe_{11}S_{12}$)	Orthorhombique ou monoclinique; a=6,89 Å, b=11,95Å, c variable	Stable (?) ~220°C (?)	Origine magmatique, roches mafiques et ultramafiques; dépôts hydrothermaux.
Greigite (Fe_3S_4)	Cubique, de type spinelle inverse (?)Fd3m; a=9,88 Å	Métastable	Sédiments récents, dépôts hydrothermaux; rare à l'état naturel.
Smythite (~Fe_9S_{11}?)	Pseudorhombohédrique ?; a=3,47Å; c=34,4 Å	Stable (?) ~75°C	Roches magmatiques, dépôts hydrothermaux.
Troilite (FeS)	Hexagonale $P\bar{6}2c$; a=5,97Å, c=11,75Å	Stable 138°C	Météorites et roches lunaires, rare sur terre mais trouvé néanmoins dans les roches ultramafiques.
Mackinawite ($Fe_{1+x}S$) (x=0,01-0,08)	Tétraédrique P4/nmm; a=3,60 Å, c=5,03 Å	Métastable	Sédiments récents; associée à d'autres sulfures de fer dans divers environnements.
$Fe_{1+x}S$ cubique (x=0,03-0,10)	Cubique $F\bar{4}3m$; a=5,42Å	Métastable	Produit de synthèse jusqu'à présent; associé à d'autres sulfures.

Tableau I-A : Les sulfures de fer : structure cristallographique, stabilité et localisation géologique (Vaughan et Lennie, 1991).

I.1.1.1. Pyrite et autres sulfures de fer

- Complexité du système Fe-S

Le Tableau I-A souligne la complexité et la diversité des minéraux du système Fe-S aux températures de stabilité inférieures à 250°C. Par exemple, Vaughan et Lennie

(1991) ont décrit en détail la structure cristallographique lacunaire en fer des différentes pyrrhotites; les lacunes peuvent s'ordonner de manière différente, conduisant ainsi à la formation de plusieurs surstructures, la plus connue étant la pyrrhotite monoclinique de composition Fe_7S_8. Toutefois, la plupart de ces phases est rarement observée à l'état naturel. La complexité peut également être abordée en terme de stabilité thermodynamique (Tableau I-A) : de nombreux sulfures de fer sont métastables, notamment la mackinawite, la greigite et la marcasite; des incertitudes demeurent également quant à la stabilité des pyrrhotites. La pyrite est thermodynamiquement le plus stable des sulfures de fer. Enfin, il est important de souligner que certains minéraux restent encore très mal caractérisés du point de vue de la structure ou de la composition, comme par exemple la smythite.

➢ Localisation et modes de formation

Les sulfures de fer sont généralement situés dans les filons hydrothermaux anciens ou au sein de dépôts sédimentaires plus récents (sédiments marins) (Tableau I-A). Ils sont associés à diverses roches ou à d'autres sulfures de fer. Par exemple, les différentes pyrrhotites sont localisées au sein des roches mafiques et ultramafiques tandis que la mackinawite est souvent agrégée à la chalcopyrite ($CuFeS_2$) ou à la pyrrhotite (Fe_7S_8). La pyrite est quant à elle située au sein des roches ignées, métamorphiques ou sédimentaires incluant les charbons (mines).

La localisation des sulfures de fer dans les sédiments marins et au sein des dépôts hydrothermaux (Tableau I-A) trouve respectivement son origine dans des procédés biologiques ou lors d'une activité hydrothermale :

- Dans les sédiments marins (sédiments récents) où l'oxygène est exclu, la formation par voie biologique des sulfures de fer s'explique par la présence en quantité non négligeable d'ions sulfates, d'oxydes de fer et de bactéries (Berner, 1972). Les bactéries réduisent les ions sulfate (S(VI)) en sulfure d'hydrogène (S(-II)) et en soufre élémentaire (S(0)), réduction couplée à l'oxydation de matière organique de faible poids moléculaire (lactate, acétate, ...) (Richard, 1969 ; Herbert et *coll.*, 1998). Dans ces conditions anoxiques, le fer (III) des oxydes de fer présent également dans le milieu est réduit en fer (II) par les bactéries. La réaction entre le fer (II) ainsi libéré et le

soufre (-II) conduit à la formation d'une phase amorphe FeS et par cristallisation à la mackinawite ($Fe_{1+x}S$, $0,01<x<0,08$). La pyrite est le produit ultime et stable formé par réaction couplée entre la mackinawite et le soufre élémentaire.

- Dans les dépôts hydrothermaux, la formation des sulfures de fer a lieu au niveau des failles océaniques où des sources chaudes actives ont été découvertes. Ces fluides, dont les températures sont supérieures à 350°C, entrent en contact avec la lave et le magma basaltiques se trouvant dans les failles océaniques. Ces roches sont alors dissoutes dans les fluides hydrothermaux dont l'expulsion entraîne la précipitation directe de sulfures de fer (Vaughan et Lennie, 1991).

Quel que soit le mode de formation, il apparaît que le premier sulfure de fer formé est en général la mackinawite avec comme précurseur un composé amorphe de formule FeS. La pyrite est le produit final des réactions impliquant la mackinawite ainsi que la greigite, la marcasite et la pyrrhotite (Lennie et Vaughan, 1996). Néanmoins, le détail des chemins réactionnels est encore sujet à de nombreuses controverses liées notamment au caractère métastable de certains sulfures de fer.

I.1.1.2. Enjeux environnementaux liés à l'oxydation de la pyrite

Du Moyen Age jusqu'au 19ème siècle, la pyrite fut exploitée comme principale source d'acide sulfurique. Le développement de nouveaux procédés de fabrication de cet acide et la présence fréquente de pyrite dans de nombreux charbons destinés à la combustion ont progressivement diminué l'attrait de son extraction occasionnant l'abandon de stocks de résidus sulfurés jusqu'à nos jours.

Néanmoins, au cours de ces dernières années, l'intérêt porté à la pyrite s'est à nouveau accru en raison de sa potentialité à neutraliser des polluants organiques (CCl_4, Davis et *coll.*, 2003) et inorganiques (Ni(II) (Hacquard, 1997), Pd(II) (Hyland et Bancroft, 1990), Cu(II) (Wang, 1989), Hg(II) (Gissinger, 1997), Cr(VI) (Zouboulis et *coll.*, 1995; Patterson et *coll.*, 1997 ; Benincasa et *coll.*, 2002)) mais également de sa responsabilité dans l'acidification de l'eau des lacs et des rivières par production d'acide sulfurique (Lowson, 1982 ; Moses et Herman, 1991 ; Sasaki et *coll.*, 1995) sous l'effet combiné de deux oxydants naturels, les ions ferriques et l'oxygène dissous. Ainsi,

l'altération des pyrites laissées à l'abandon dans les anciennes mines de charbons dans le nord de la France conduit à la dégradation de la qualité de l'eau non seulement par une forte acidité locale (pH 1 à 4) mais également par la libération de métaux présents en impuretés dans la pyrite (As, Au, Pb, ...) en quantités largement supérieures aux normes européennes de qualité (> 1 $g.L^{-1}$). Des enjeux environnementaux et économiques importants découlent donc de l'oxydation de la pyrite dans les milieux naturels.

I.1.2. Propriétés physiques, cristallographiques et vibrationnelles

I.1.2.1. Propriétés physiques (Lowson, 1982)

La couleur de la pyrite, couramment jaune laiton avec un vif éclat métallique ("l'or des fous"), varie selon sa localisation géologique du fait de la présence de différentes impuretés (As, Au, Pb, Cr, Cu, ...) et de sa morphologie (cubique, dodécaédrique pentagonal, framboidale). Sa dureté varie de 6 à 6,5 sur l'échelle de Mohr et sa densité est comprise entre 4,6 et 5,2 $g.cm^{-3}$, la densité du minéral pur étant de 5,02 $g.cm^{-3}$. La susceptibilité magnétique de la pyrite est très faiblement positive, elle ne possède pas de moment magnétique mais une légère composante paramagnétique fonction de la température. Les propriétés semi-conductrices de la pyrite sont variables et dépendent de la teneur et de la nature des impuretés métalliques. Un excès de cations métalliques (fer et / ou impuretés) confère au minéral une semi-conductivité de type p et un défaut d'atomes de fer, une semi-conductivité de type n. Les pyrites sédimentaires sont de type n et les pyrites hydrothermales, plutôt de type p. Les impuretés ou défauts métalliques créent une anisotropie optique observée sur un grand nombre de pyrite.

I.1.2.2. Structure cristallographique

La pyrite cristallise dans le système cubique (groupe d'espace Pa3, de type NaCl) et présente une hémiédrie centrée (Figure I-A (a)). La maille élémentaire, de paramètre a_0 = 5,407 Å et de volume V = 159×10^{-24} cm^3, est formée de quatre entités FeS_2. Les atomes de fer occupent les sommets du cube et le centre des six faces (Cubique Faces

Centrées). Les atomes de soufre sont associés en doublets disulfures (S_2^{2-}) et sont situés au milieu des arêtes. La liaison S-S (2,177 Å, Brostigen, 1969) est une liaison covalente (Vaughan, 1978) alors que la liaison S-Fe, légèrement plus longue (2,262 Å), possède un léger caractère ionique. Chaque atome de fer est entouré de six dimères de soufre dans une configuration octaédrique déformée (Figure I-A (b)). Chaque atome de soufre possède comme plus proches voisins trois atomes de fer et un atome de soufre, dans une configuration tétraédrique déformée (Figure I-A (c)).

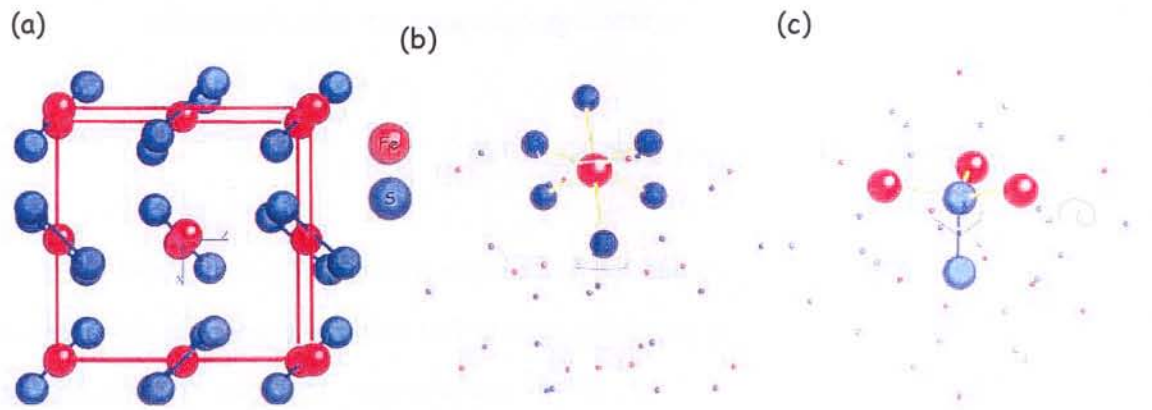


Figure I-A : (a) Structure cristallographique de la pyrite (Pa3, a = b = c = 5,407 Å), (b) Coordination de l'atome Fe (configuration octaédrique déformée), (c) Coordination de l'atome S (configuration tétraédrique déformée).

I.1.2.3. Etude vibrationnelle : les différents modes de vibration de la pyrite

Dans l'approximation dite de "phonon nul", seuls les modes de vibration dénombrés dans la maille élémentaire sont utiles en spectroscopies vibrationnelles optiques (IR et Raman).

Dans cette étude, le groupe ponctuel de la pyrite correspond au groupe de symétrie T_h (Tables des caractères) qui est une combinaison des opérations de symétrie du groupe T avec les opérations de symétrie du groupe C_i. Dans ce groupe (Tableau I-B), les opérations de symétrie sont les suivantes : l'identité (E), 8 rotations d'ordre 3 (C_3), 3 rotations d'ordre 2 (C_2), l'inversion (i), 8 rotation-réflexions (S_6) et 3 réflexions (σ) soit un total de 24 opérations de symétrie.

Pour faciliter le dénombrement des modes de vibration de la pyrite, le cristal peut être considéré comme étant constitué de petites unités moléculaires -Fe-(S-S)- s'enchaînant le long des directions parallèles aux axes C_3. La structure ayant une unité moléculaire suivant chaque axe C_3 et possédant quatre axes de symétrie C_3 par maille, quatre unités par maille sont ainsi présentes soit 4 atomes de fer et 8 atomes de soufre. En Figure I-B, ces quatre unités moléculaires sont indicées en fonction de leur orientation. Ainsi, le doublet disulfure 1-2 est présent sur l'axe a, les doublets 7-8, 3-4 et 5-6 sont respectivement parallèles aux axes b, c et d.

$\mathcal{T}_h$	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	i	$4S_6$	$4S_6^5$	3σ		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx}+\alpha_{yy}+\alpha_{zz}$
E_g	1	ε	ε^*	1	1	ε^*	ε	1		$(\alpha_{xx}+\alpha_{yy}-2\alpha_{zz},$
	1	ε^*	ε	1	1	ε	ε^*	1		$\alpha_{xx}-\alpha_{yy})$
$T_g \equiv F_g$	3	0	0	−1	3	0	0	−1	R	$(\alpha_{xy},\alpha_{yz},\alpha_{zx})$
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
E_u	1	ε	ε^*	1	−1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	−1		
	1	ε^*	ε	1	−1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	−1		
$T_u \equiv F_u$	3	0	0	−1	−3	0	0	1	T	

Tableau I-B : Table de caractères du groupe T_h.

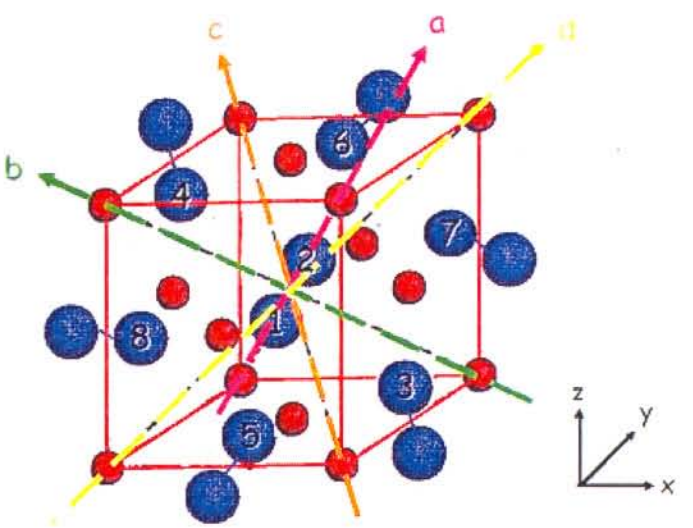


Figure I-B : Maille élémentaire de la pyrite indiquant l'orientation des axes a, b, c et d.

Les opérations de symétrie du groupe T_h sont ensuite appliquées aux axes a, b, c et d. Les opérations de symétrie rotation-inversion S_6 correspondent à une opération de

rotation C_3 suivie d'une inversion i. Les réflexions par le plan σ sont décomposées en une rotation par un axe C_2 suivie d'une inversion i (opérations indiquées en Tableau I-C).

E	C_3 (a)	C_2 (x)	i	S_6 (a) = C_3 . i	σ (yz) = C_2 . i
a → a	a → a	a → -b	a → -a	a → -a	a → b
b → b	b → d	b → -a	b → -b	b → -d	b → a
c → c	c → -b	c → -d	c → -c	c → b	c → d
d → d	d → -c	d → -c	d → -d	d → c	d → c

Tableau I-C : Opérations de symétrie du groupe T_h appliquées aux axes a, b, c et d de la maille élémentaire de la pyrite (Figure I-B).

Les modes de vibration sont alors dénombrés (Tableau I-D) en appliquant les règles suivantes :

- les positions des deux atomes de soufre et de l'atome de fer restent inchangées par l'opération de symétrie lorsque l'axe est conservé par cette opération,
- les deux atomes de soufre échangent leur position et l'atome de fer conserve la sienne par l'opération de symétrie lorsque le signe de l'axe est inversé par cette opération. En effet, prenons l'exemple de l'axe a lors de l'opération d'inversion : l'unique atome de fer situé sur cet axe à un sommet du cube (position 0, 1, 0) se retrouve à un autre sommet du cube (position 1, 0, 1) après inversion. La position de l'atome de fer est inchangée puisqu'il s'agit d'une position équivalente dans la maille,
- aucune position ne sera conservée lorsque l'axe n'est pas conservé par l'opération de symétrie.

T_h	E	4 C_3	4 C_3^2	3 C_2	i	4 S_6	4 S_6^5	3 σ
Γ_{Fe}	4	1	1	0	4	1	1	0
Γ_S	8	2	2	0	0	0	0	0
Γ_{atomes}	12	3	3	0	4	1	1	0
$\Gamma_{trans} = \Gamma_{Tu}$	3	0	0	-1	-3	0	0	1
Γ_{total}	36	0	0	0	-12	0	0	0

Tableau I-D : Dénombrement des modes de vibration de la pyrite.

A l'aide de la table des caractères (Tableau I-B), la représentation irréductible Γ_{total} contenant les 3 modes acoustiques et $\Gamma_{vibration}$ est déterminée par :

$$\begin{cases} \Gamma_{total} = A_g \oplus E_g \oplus 3\,T_g \oplus 2\,A_u \oplus 2\,E_u \oplus 6\,T_u \\ \Gamma_{vibration} = \Gamma_{total} \ominus \Gamma_{translation} = \Gamma_{total} \ominus T_u \\ \Gamma_{vibration} = \underbrace{\mathbf{A_g \oplus E_g \oplus 3\,T_g}}_{\text{Raman}} \oplus 2\,A_u \oplus 2\,E_u \oplus \underbrace{5\,T_u}_{\text{IR}} \end{cases}$$

Parmi les 14 modes de vibrations, seuls 5 modes sont actifs en Raman (Ag, Eg, 3 Tg), 5 autres sont actifs en infrarouge (5 Tu, dégénérescence d'ordre 3) et 4 sont inactifs (2 Au, 2 Eu).

Pour mieux identifier la nature de ces modes de vibration (élongation S-S, déformation d'angle), les modes de vibration Raman sont représentés dans une base de coordonnées internes sur l'axe a précédemment cité (Figure I-C).

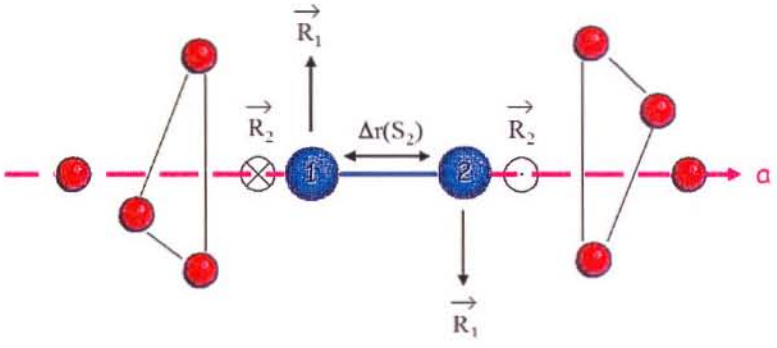


Figure I-C : Représentation des coordonnées internes pour les modes de vibration Raman où $\Delta r(S_2)$ correspond à une élongation de la liaison S-S et R_1 et R_2 sont des rotations du groupe S_2 par rapport à l'axe C_3.

En appliquant les opérations de symétrie du groupe T_h à ces coordonnées internes (dénombrement donné dans le Tableau I-E) et à l'aide de la table des caractères (Tableau I-B), les représentations irréductibles sont déterminées dans cette base par :

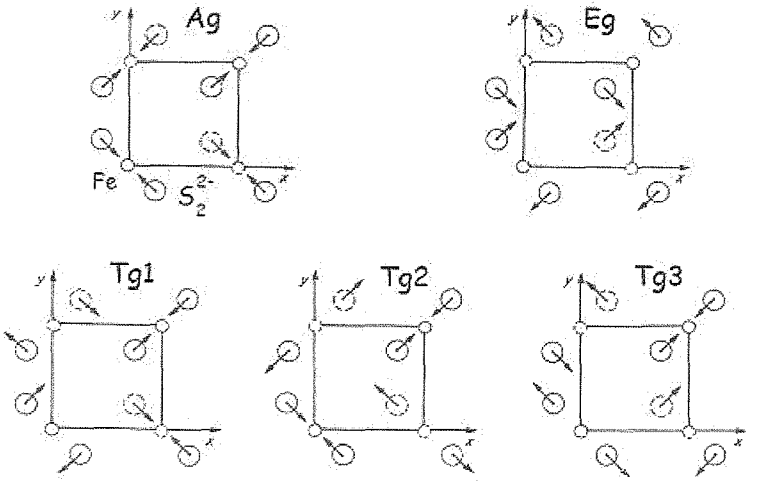
$$\begin{cases} \Gamma_{\Delta r}(S_2) = A_g \oplus T_g \\ \Gamma_R = E_g \oplus 2\,T_g \end{cases}$$

Les 5 modes de vibration actifs en Raman sont présents, ce qui permet de conclure que la spectrométrie Raman contient l'essentiel des informations sur la liaison chimique du doublet disulfure et que les différentes combinaisons d'élongation du doublet disulfure sont contenues dans les modes A_g et T_g.

T_h	E	4 C_3	4 C_3^2	3 C_2	i	4 S_6	4 S_6^5	3 σ
$\Gamma_{\Delta r}(S_2)$	4	1	1	0	4	1	1	0
Γ_R	8	-1	-1	0	8	-1	-1	0

Tableau I-E : Dénombrement des modes de vibration de la pyrite à partir des coordonnées internes.

Par ailleurs, Sourisseau et *coll.* (1990) ont dénombré les modes de vibration de la pyrite dans une base de coordonnée interne définie par quatre angles de déformation entre les atomes de fer et les atomes de soufre. Ils ont également déterminé théoriquement les fréquences de vibration des modes actifs en Raman et IR, à partir d'un modèle de champ de force, en utilisant les constantes de liaison Fe-Fe, S-S et Fe-S proposées par Lutz et *coll.* (1976). Les fréquences théoriques ainsi obtenues sont en accord avec les fréquences expérimentales. Une représentation des 5 modes de vibration actifs en Raman est proposée dans le plan xy de la maille élémentaire (Figure I-D).



Mode de vibration	déplacement Raman (cm^{-1})
E_g	343
T_{g1}	350
T_{g2}	377
A_g	379
T_{g3}	430

Figure I-D : Représentation des 5 modes de vibration de la pyrite (Sourisseau et *coll.*, 1990) et tableau des valeurs de déplacement Raman correspondant.

La description des propriétés physiques, cristallographiques et vibrationnelles de la pyrite est nécessaire pour mieux appréhender les modifications structurales et chimiques que peut subir la pyrite au cours de son oxydation.

I.1.3. Les mécanismes d'oxydation

L'oxydation de la pyrite est généralement reconnue comme étant un processus complexe dans lequel des réactions d'oxydation/réduction, de complexation/dissociation et de précipitation/dissolution sont susceptibles d'intervenir. Très souvent traitée comme un phénomène global, l'oxydation serait en réalité localisée sur les sites à très haute énergie de surface tels que les joints de grains, les clivages, les fractures et autres défauts liés à l'histoire de la croissance du minéral (Mc Kibben et Barnes, 1986). Outre la nature des défauts cristallins, elle dépendrait également de la taille des particules, des conditions de température, de pression et du pH du milieu réactionnel (Lowson, 1982). En milieu aqueux, le processus d'oxydation de la pyrite peut avoir lieu par voie bactérienne, chimique ou électrochimique. Dans le contexte de cette étude, l'oxydation par voie bactérienne est abordée de manière anecdotique.

I.1.3.1. Oxydation par voie bactérienne

Ce processus, appelé biolixiviation, est lié à la capacité d'une population bactérienne, souvent les Thiobacillus ferroxidans, à oxyder directement le fer (Fe^{2+}) et le soufre (S_2^{2-}) de la pyrite en ions ferriques et sulfates (Figure I-E) ou indirectement, en oxydant les ions ferreux issus de l'oxydation chimique de la pyrite par les ions ferriques (Partie I.1.3.2.). L'oxydation directe des ions ferreux par les bactéries crée un cycle oxydatif qui amplifie progressivement l'oxydation de la pyrite par voie chimique. D'autres populations bactériennes, comme par exemple les Leptospirillum, peuvent également intervenir dans le cycle biogéochimique de la pyrite (Figure I-E).

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

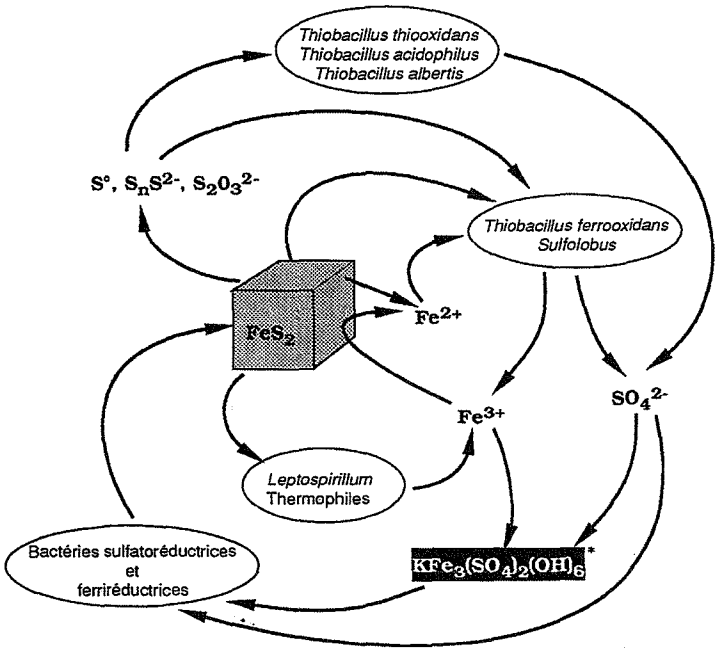


Figure I-E : Cycle biogéochimique du fer et du soufre : rôle des bactéries dans les processus de dissolution et de formation de la pyrite. Au cours de l'oxydation biologique et chimique de la pyrite, de nombreuses espèces oxydées du fer et du soufre apparaissent : les polysulfures, le soufre élémentaire, les thiosulfates, les sulfates, les sels ferreux ou encore ferriques comme les jarosites (*) (Mustin, thèse 1992).

L'oxydation de la pyrite par voie bactérienne n'est pas détaillée car elle dépasse le contexte de cette étude. Les travaux de Mustin et *coll.* (1992), Nyavor et *coll.* (1996), Sasaki et *coll.* (1996), Tonazzio et *coll.* (1998) et Edwards et *coll.* (2000) apportent des informations complètes sur ce type de processus d'oxydation.

I.1.3.2. Oxydation par voie chimique

Dans les systèmes aquatiques naturels, les principaux oxydants chimiques de la pyrite sont l'oxygène dissous et les ions ferriques. Parmi les modèles les plus anciens pour décrire l'oxydation de la pyrite en milieu acide (pH = 2) et en présence d'oxygène, on peut citer Mc Kay et *coll.* (1958) qui ont émis l'hypothèse d'une oxydation par l'oxygène adsorbé en surface de la pyrite selon le mécanisme suivant :

Eq. I-1 $\quad FeS_2 + 2O_2 = FeS_2, 2(O_2)_{ads.} = Fe^{2+} + SO_4^{2-} + S_0$

Les espèces soufrées produites seraient des sulfates et du soufre élémentaire dans un rapport stœchiométrie identique. Toutefois, ce mécanisme (Eq. I-1) ne rend pas compte de la présence des ions ferriques généralement observés en solution.

Contrairement à Mc Kay et *coll.* (1958), Garrels et *coll.* (1960) ont décrit le processus d'oxydation de la pyrite en milieu acide (0 < pH < 2) et en présence d'ions ferriques et d'oxygène par la réaction suivante :

Eq. I-2 $FeS_2 + 8H_2O + 14Fe^{3+} = 15\ Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$

La pyrite serait ainsi préférentiellement oxydée par les ions ferriques et les produits de la reaction seraient des ions ferreux et des sulfates.

Ces deux études indiquent que la nature de l'oxydant de la pyrite est controversée (O_2 ou Fe^{3+}) et les réactions proposées impliquent vraisemblablement plusieurs étapes intermédiaires.

A partir des années 70, les études se sont approfondies d'une part, en prenant en considération l'effet combiné de l'oxygène dissous et des ions ferriques et d'autre part, en faisant appel à des intermédiaires réactionnels afin de décrire le mécanisme d'oxydation de la pyrite.

En particulier, les travaux de Singer et Stumm (1970) avaient comme objectif de mieux comprendre et prévenir le drainage acide consécutif à l'oxydation de la pyrite en contexte minier. L'effet simultané des ions ferriques et de l'oxygène dissous sont pris en compte. En milieu acide (pH < 3), le mécanisme suivant en trois étapes est proposé :

- oxydation de la pyrite par l'oxygène dissous. Au cours de cette étape, seul le soufre est oxydé en sulfate ; le fer est solubilisé sous forme d'ions ferreux :

Eq. I-3 $2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 2Fe^{2+} + 4SO_4^{2-} + 4H^+$

- oxydation des ions ferreux issus de Eq. I-3 en ions ferriques par l'oxygène :

Eq. I-4 $2Fe^{2+} + 1/2O_2 + 2H^+ = 2Fe^{3+} + H_2O$

Cette réaction est l'étape déterminante de la cinétique globale d'oxydation de la pyrite. Elle est particulièrement lente en milieu sulfurique pour des pH inférieurs à 2 en raison de la faible pression partielle en oxygène dissous.

- enfin, oxydation de la pyrite par les ions ferriques précédemment formés ; la réaction est analogue à celle précédemment proposée par Garrels et *coll.* (1960) :

Eq. I-2 $FeS_2 + 8H_2O + 14Fe^{3+} = 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$

Singer et Stumm (1970) ont montré que la cinétique d'oxydation de la pyrite est plus rapide en présence d'ions ferriques que d'oxygène dissous. L'étape cinétiquement déterminante (Eq. I-4) perturberait le cycle entre les ions ferriques et ferreux (Eq. I-2 et Eq. I-4) lorsque la teneur en oxygène est insuffisante puisque la réaction est limitée par la disponibilité de celui-ci. L'ion ferrique apparaît donc être un oxydant cinétiquement plus réactif que l'oxygène. Enfin, d'après Singer et Stumm (1970), le caractère oxydant de l'ion ferrique diminuerait à mesure que le milieu devient alcalin puisque la solubilité du fer (III) diminue fortement au-delà de pH = 3.

L'étude de Taylor et *coll.* (1984a, 1984b) a été consacrée à la détermination de la contribution de chaque oxydant (Fe(III) et O_2) par suivis isotopiques de l'oxygène des sulfates produits lors de l'oxydation de la pyrite en milieu naturel. Les signatures isotopiques différentes de l'oxygène dissous et des eaux météoriques ont été suivies. Le fractionnement isotopique de l'oxygène des sulfates a permis d'évaluer la contribution de chaque oxydant à partir des réactions Eq. I-3 et Eq. I-2 dans lesquelles l'eau intervient mais dans des stœchiométries différentes. En effet, l'oxydation d'une entité FeS_2 par les ions ferriques consomme huit molécules d'eau (Eq. I-2) contre une seule par l'oxygène (Eq. I-3). Ainsi, l'oxydation de la pyrite par les ions ferriques a été évaluée à 94% confirmant ainsi que l'ion ferrique est un oxydant cinétiquement plus réactif que l'oxygène dissous (Singer et Stumm, 1970). Cependant, les travaux de Taylor et *coll.* (1984a, 1984b) présentent toutefois une vision globale de l'oxydation de la pyrite mais ne permettent pas de formuler une réponse discriminante quant au rôle de chaque oxydant dans des étapes réactionnelles intermédiaires.

Les travaux de Taylor et *coll.* (1984a, 1984b) ainsi que les études précédentes ne mentionnent jamais la formation de sulfoxyanions de degré inférieur à +VI dans le processus d'oxydation de la pyrite. Les mécanismes proposés font essentiellement intervenir les sulfates (S(VI)) comme produit d'oxydation des disulfures (S(-I)). Or, d'après une étude réalisée par Basolo et Pierson (1958), toute réaction chimique élémentaire est limitée au maximum par le transfert de deux électrons. L'oxydation du soufre (-I) en SO_4^{2-} fait intervenir sept électrons. L'oxydation de la pyrite a donc lieu en plusieurs étapes réactionnelles dans lesquelles différentes espèces du soufre de degré d'oxydation inférieur à + VI participent. L'observation de tels composés ($S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, SO_3^{2-}, ...) est dépendante des conditions physico-chimiques qui influencent le temps de vie de chaque espèce ainsi que des performances des techniques analytiques mises en œuvre. Seuls les quelques travaux suivants rapportent la formation possible de sulfoxyanions tels que les ions thiosulfates ($S_2O_3^{2-}$).

En particulier, d'après les travaux de Goldhaber (1983), l'oxydation de la pyrite par l'oxygène dissous pour des valeurs de pH comprises entre 6 et 9 aurait lieu selon les trois étapes suivantes :

- protonation des disulfures en surface de la pyrite :

Eq. I-5 $$FeS_2 + 2H^+ = FeS_2, 2(H^+)_{ads} = Fe(S\text{-}H^+)_2$$

- adsorption de l'oxygène sur les sites thiols (S-H) pour former le composé S_2OH^- (le soufre est au degré d'oxydation 0) :

Eq. I-6 $$Fe(S\text{-}H^+)_2 + 1/2O_2 = Fe(S\text{-}H^+)_2, 1/2(O_2)_{ads} = Fe^{2+} + S_2OH^- + H^+$$

- oxydation des espèces S_2OH^- libérées en solution par l'oxygène en thiosulfates :

Eq. I-7 $$S_2OH^- + O_2 = S_2O_3^{2-} + H^+$$

Par ailleurs, le mécanisme décrit par Mc Kibben et Barnes (1986) fait également appel à l'adsorption d'oxygène à la surface du minéral en milieu acide. Cependant, d'autres intermédiaires tels que le peroxyde d'hydrogène et les ions thiosulfates sont proposés :

- réduction de l'oxygène adsorbé en surface de la pyrite par les molécules d'eau, produisant ainsi de l'eau oxygénée :

Eq. I-8 $H_2O + 1/2O_2 = H_2O_2$

- transfert de 2 électrons du peroxyde d'hydrogène vers les atomes de soufre de la pyrite pour former de l'eau et une espèce intermédiaire métastable :

Eq. I-9 $FeS_2 + H_2O_2 = Fe\text{-}S\text{-}S\text{-}O: + H_2O$

- réaction entre l'espèce intermédiaire et le peroxyde d'hydrogène conduisant à la formation des thiosulfates :

Eq. I-10 $Fe\text{-}S\text{-}S\text{-}O: + H_2O_2 + 5/2O_2 = Fe^{3+} + S_2O_3^{2-} + OH^- + 2H_2O$

Pour des valeurs de pH < 4, les ions thiosulfates sont instables et sont oxydés rapidement en sulfates.

Selon Moses et *coll.* (1987), l'oxydation directe de la pyrite par l'oxygène est improbable en raison des propriétés magnétiques différentes des deux composés. En effet, l'oxygène est paramagnétique alors que la pyrite est diamagnétique. L'ion ferrique serait alors l'agent principal de l'oxydation de la pyrite. Les vitesses d'oxydation de la pyrite essentiellement en présence d'oxygène, de fer (III) puis des deux oxydants ont été mesurées sur une gamme de pH comprise entre 2 et 9. La vitesse d'oxydation est plus importante en milieu saturé en fer (III). L'ion ferrique serait un oxydant direct de la pyrite tant en milieu anaérobique qu'en milieu aérobique. De plus, il serait un oxydant plus fort que l'oxygène dissous, même en faible concentration ($\sim 10^{-5}$ M) et pour des valeurs de pH supérieures à 3 pour lesquelles, le fer (III) précipite sous forme d'hydroxydes de fer. Par ailleurs, Moses et *coll.* (1987) ont proposé une extension du modèle de Singer et Stumm (1970) jusqu'à pH = 9 en complétant le mécanisme présenté par une étape préliminaire à la réaction Eq. I-2. Cette étape supplémentaire serait le transfert d'un radical hydroxyle provenant de la sphère d'hydratation du fer (III) vers un atome de soufre à la surface de la pyrite. Une série de réactions de déshydratation et de transfert de radicaux hydroxyles affaiblirait peu à peu la liaison Fe-S jusqu'à libérer du thiosulfate, plus stable en solution qu'à la surface du minéral. Ce modèle considère que la liaison Fe-S se rompt plus facilement que la liaison S-S.

Pour affiner le modèle précédent et préciser le rôle de l'oxygène dissous et des ions ferriques dans l'oxydation de la pyrite, Moses et Herman (1991) ont étudié l'oxydation de la pyrite à des valeurs de pH proches de la neutralité en conditions

oxiques et avec un excès initial de fer (II) en solution. Une diminution importante de la concentration en fer (II), dans les stades initiaux de l'oxydation, jusqu'à sa disparition totale a été observée. La vitesse d'oxydation du fer (II) en fer (III) est plus faible que la vitesse de disparition du fer (II) en présence de pyrite. Le fer ferreux serait adsorbé à la surface du minéral, bloquant ainsi les sites de surface au niveau desquels le fer (III) et l'oxygène oxydent la pyrite. Cette hypothèse laisse supposer que tout transfert d'électrons entre la pyrite et l'oxydant se produirait via le fer (II). Ainsi, le fer (II), adsorbé à la surface de la pyrite, serait cycliquement oxydé et réduit en échangeant un électron avec l'oxygène puis en acceptant un électron de la pyrite (Figure I-F). Le soufre de la pyrite serait enrichi en oxygène provenant d'une molécule d'eau de la sphère d'hydratation de fer (II) jusqu'à ce que le thiosulfate soit désorbé de la surface.

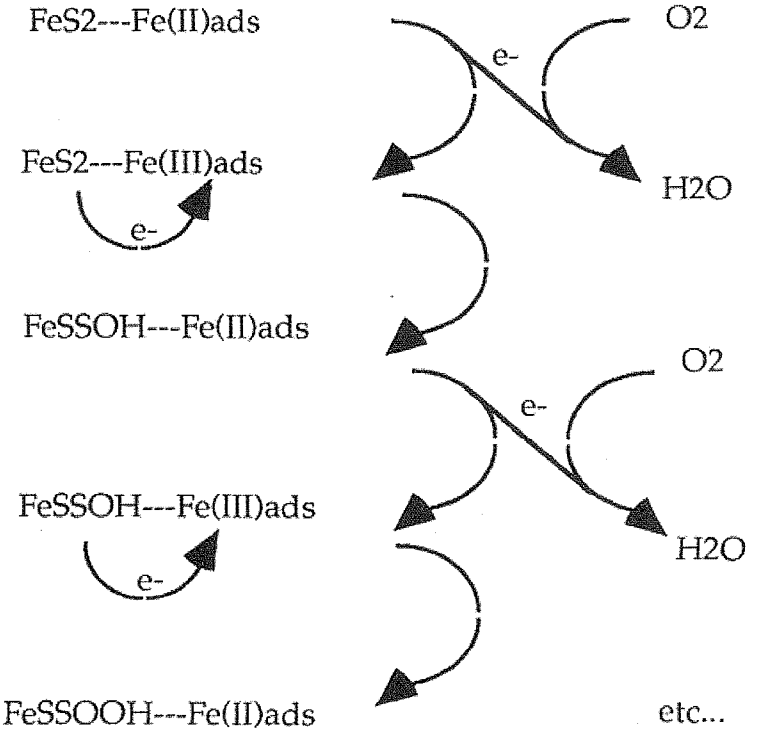


Figure I-F : Séquence réactionnelle de l'oxydation de la pyrite selon Moses et Herman (1991).

Plus récemment, Rimstidt et Vaughan (2003) ont proposé un mécanisme d'oxydation de la pyrite par l'oxygène dissous et les ions ferriques en tenant compte des

propriétés semi-conductrices de la pyrite et en considérant des sites anodiques et cathodiques à la surface du minéral. Le mécanisme est décomposé en plusieurs réactions chimiques élémentaires (Basolo et Pierson, 1958). Le processus réactionnel, illustré en Figure I-G, est décrit en trois étapes (a), (b) et (c) :

- (a) au niveau des sites cathodiques, un transfert d'électrons se produit des atomes de fer (II) en surface de la pyrite vers l'oxydant Fe^{3+} (Eq. I-11) ou O_2 (Eq. I-12) adsorbé :

Eq. I-11 $Fe^{2+}_{(surf.)} + Fe^{3+}(H_2O)_6 = Fe^{3+}_{(surf.)} + Fe^{2+}(H_2O)_6$

Eq. I-12
$$Fe^{2+}_{(surf.)} + O_2 = Fe^{3+}_{(surf.)} + \mathbf{O_2^-}$$
$$Fe^{3+}_{(surf.)} + \mathbf{O_2^-} + H^+ = Fe^{3+}_{(surf.)} + \mathbf{O_2H}$$
$$Fe^{2+}_{(surf.)} + \mathbf{O_2H} = Fe^{3+}_{(surf.)} + O_2H^-$$
$$\mathbf{O_2H^-} + H^+ = \mathbf{H_2O_2}$$

- (b) un transfert de charges se crée des sites anodiques vers les sites cathodiques (Figure I-G) grâce aux propriétés semi-conductrices de la pyrite. Cette étape rétablit le degré d'oxydation des atomes de fer en surface à + II (sites cathodiques) au cours de l'étape (a).

- (c) au niveau des sites anodiques, les atomes d'oxygène de l'eau interagissent avec les atomes de soufre de la pyrite en surface pour fournir les électrons nécessaires à l'étape (b), ce qui conduit à la formation d'espèces soufrées hydroxylées (Eq. I-13) :

Eq. I-13
$$S\text{-}S_{(surf.)} = \mathbf{S\text{-}S^+_{(surf.)}} + e^-$$
$$\mathbf{S\text{-}S^+_{(surf.)}} + H_2O = \mathbf{S\text{-}S_{(surf.)}\text{-}OH} + H^+$$
$$\mathbf{S\text{-}S_{(surf.)}\text{-}OH} = \mathbf{S\text{-}S_{(surf.)}\text{-}O} + H^+ + e^-$$
$$\mathbf{S\text{-}S_{(surf.)}\text{-}O} + H_2O = \mathbf{S\text{-}S_{(surf.)}\text{-}O_2} + 2H^+ + 2e^-$$
$$\mathbf{S\text{-}S_{(surf.)}\text{-}O_2} + H_2O = \mathbf{S\text{-}S_{(surf.)}\text{-}O_3} + 2H^+ + 2e^- \quad (\alpha)$$
$$\mathbf{S\text{-}S_{(surf.)}\text{-}O_3} + H_2O = S_{(surf.)} + \mathbf{SO_4^{2-}} + 2H^+ + 2e^- \quad (\beta)$$

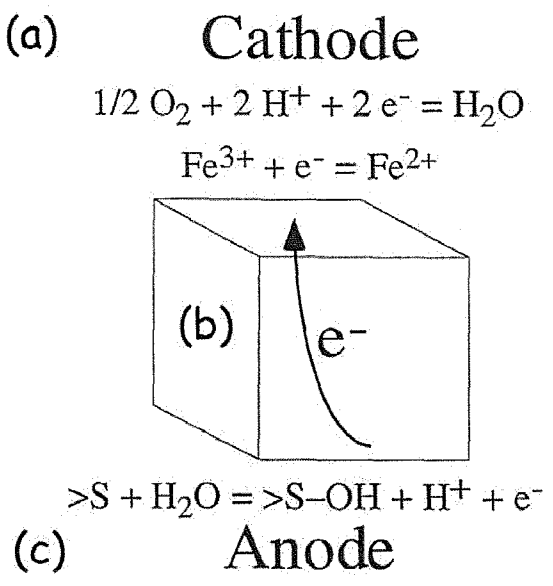


Figure I-G : Processus d'oxydation de la pyrite en trois étapes : (a) au niveau de sites cathodiques, transfert d'électrons de la surface de la pyrite vers Fe^{3+} ou O_2 (oxydants), (b) transfert de charges des sites anodiques vers les sites cathodiques de la pyrite, (c) au niveau de sites anodiques, les atomes d'oxygène de H_2O interagissent avec les atomes de soufre en surface de la pyrite pour former des espèces S-OH et fournir les électrons à l'étape (b) (Rimstidt et Vaughan, 2003).

L'étape finale du processus d'oxydation du soufre aux niveaux des sites anodiques dépend du pH : à valeur de pH élevée, des thiosulfates sont libérés en solution (Eq. I-13(α)) tandis qu'à faible valeur de pH, les sulfates sont les produits finals (Eq. I-13(β)).

Dernièrement, l'oxydation de la pyrite par l'oxygène dissous pour des valeurs de pH comprises entre 1,5 et 3 a été examinée par Descotes et *coll.* (2004). Dans cette étude, les ions ferreux et les sulfates, seules espèces solubles du fer et du soufre en solution ont été dosées et le rapport $R = [S]_{tot}/[Fe]_{tot}$ au cours du temps a été déterminé. Les valeurs de R de 1,25 (pH = 1,5) à 1,6 (pH = 3) ont suggéré une dissolution non congruente de la pyrite ($R < 2$) résultant d'un déficit en soufre libéré. De plus, la valeur relativement constante de R de 1,6 a permis de proposer un mécanisme d'oxydation en trois étapes :

- oxydation de la pyrite par l'oxygène en thiosulfate :

Eq. I-14 $FeS_2 + 1{,}5\ O_2 = Fe^{2+} + S_2O_3^{2-}$

- dismutation des thiosulfates en soufre élémentaire et tétrathionates :

Eq. I-15 $S_2O_3^{2-} + 1{,}2\ H^+ = 0{,}4\ S(0) + 0{,}4\ S_4O_6^{2-} + 0{,}6\ H_2O$

- oxydation des tétrathionates par l'oxygène en sulfates :

Eq. I-16 $S_4O_6^{2-} + 3{,}5\ O_2 + 3\ H_2O = 4\ SO_4^{2-} + 6\ H^+$

La réaction globale suivante est obtenue en combinant les équations Eq. I-14 à Eq. I-16 :

Eq. I-17 $FeS_2 + 2{,}9\ O_2 + 0{,}6\ H_2O = Fe^{2+} + 0{,}4\ S(0) + \mathbf{1{,}6}\ SO_4^{2-} + 1{,}2\ H^+$

D'après Descotes et *coll.* (2004), du dioxyde de soufre gazeux serait préférentiellement formé avant l'oxydation du tétrathionate en sulfate (Eq. I-16) en milieu très acide (pH = 1,5), justifiant ainsi la valeur expérimentale de R inférieure à 1,6. En effet, l'étude a été menée en réacteur ouvert (dégazage de SO_2 possible). En accord avec les travaux de Rimstidt et Vaughan (2003), les premiers produits d'oxydation de la pyrite en milieu acide seraient les thiosulfates ; ceux-ci instables en milieu acide se dismuteraient alors en tétrathionates (pH ≥ 2) puis seraient oxydés en sulfates.

I.1.3.3. Oxydation par voie électrochimique

L'étude de l'oxydation de la pyrite par voie électrochimique a permis de mettre en évidence la présence de soufre élémentaire en surface du minéral. Bailey et Peters (1976), Hamilton et Woods (1981), Leclerc et Bauer (1990), Sasaki et *coll.* (1995) ont proposé la formation en conditions modérément oxydantes d'une couche enrichie en soufre de type rhomboédrique (S_8 de degré d'oxydation 0) et en sulfates selon le formalisme suivant:

Eq. I-18 $FeS_2 + (0{,}5 + 1{,}5y + 0{,}25x)\ O_2 + (2 + x - 2y)\ H^+$

$= (1\text{-}x)\ Fe^{2+} + x\ Fe^{3+} + (2\text{-}y) + S(0) + y\ SO_4^{2-} + (1 - y - 0{,}5x)\ H_2O$

où x et y correspondent à l'avancement de l'oxydation respective du fer et du soufre, le coefficient y augmentant avec le pH.

D'après ces études, l'oxydation électrochimique de la pyrite conduirait aux espèces Fe^{3+}, S(0) et SO_4^{2-} en milieu fortement acide. La formation de soufre élémentaire est

favorisée à bas potentiels et le sulfate, à potentiels élevés. Aucune espèce du soufre de degré d'oxydation intermédiaire entre S(0) et SO_4^{2-} n'a été détectée.

En particulier, d'après les travaux de Sasaki et *coll.* (1995), menés en milieu ferrique ($[FeCl_3] = 15.10^{-3}$ M) et à pH = 2, un enrichissement en soufre se produit en surface de la pyrite après 72 heures d'oxydation. En effet, l'analyse par spectroscopie Raman a révélé la présence de soufre élémentaire. Une oxydation non congruente de la pyrite par une dissolution préférentielle du fer est proposée. Toutefois, d'après Luther (1997), le soufre élémentaire observé dans cette étude ne serait pas un produit direct de l'oxydation de la pyrite, mais proviendrait de la dismutation des thiosulfates, en soufre élémentaire et hydrogénosulfite suivant la réaction :

Eq. I-19 $8S_2O_3^{2-} + 8H^+ = S_8 + HSO_3^-$

Par conséquent, selon Luther (1997), le soufre élémentaire observé par Sasaki et *coll.* (1995) résulterait de la précipitation de soufre élémentaire à la surface du minéral, plutôt que d'un processus de dissolution non congruent de la pyrite.

Par ailleurs, l'absence de formation d'espèces soufrées de degré d'oxydation intermédiaires entre S(0) et SO_4^{2-} au cours de l'oxydation électrochimique de la pyrite est également contestée par Mishra et Osseo-Assare (1988) et Kelsall et *coll.* (1999) :

En effet, Mishra et Osseo-Assare (1988) ont étudié l'oxydation électrochimique de la pyrite en milieux perchlorique et sulfurique de concentration 1 M par voltammétrie cyclique, EDX (microanalyse X) et AES. Un mécanisme d'oxydation en quatre étapes faisant intervenir des thiosulfates est proposé :

- interaction entre les molécules d'eau et les atomes de fer à la surface de l'électrode de pyrite :

Eq. I-20 $FeS_2 + H_2O = Fe(OH)S_2 + H^+ + e^-$

- transfert des groupements hydroxyles des atomes de Fe vers les atomes de S :

Eq. I-21 $Fe(OH)S_2 = FeS_2(OH)$

- oxydation électrochimique de S_2^{2-} en $S_2O_3^{2-}$ selon la réaction globale :

Eq. I-22 $FeS_2(OH) + 2H_2O = Fe^{2+} + S_2O_3^{2-} + 5H^+ + 5e^-$

- oxydation électrochimique du thiosulfate en sulfate (Eq. I-23) ou décomposition chimique du thiosulfate en soufre élémentaire et hydrogénosulfites (Eq. I-19) :

Eq. I-23 $S_2O_3^{2-} + 5\ H_2O = 2\ SO_4^{2-} + 10\ H^+ + 8\ e^-$

Eq. I-19 $8S_2O_3^{2-} + 8H^+ = S_8 + HSO_3^-$

Les réactions de la dernière étape (Eq. I-23, Eq. I-19) sont fortement dépendantes du pH et de la température. La formation de soufre élémentaire est indépendante du potentiel contrairement à celle de sulfate qui est favorisée à potentiel élevé. La présence de S(0) et de SO_4^{2-} en fin d'expérience est en accord avec les travaux précédemment cités (Bailey et Peters (1976), Hamilton et Woods (1981), Leclerc et Bauer (1990), Sasaki et *coll.* (1995)).

Par ailleurs, Kelsall et *coll.* (1999) ont également mis en évidence la formation de S(0), $S_2O_3^{2-}$ et SO_4^{2-} par voltampérométrie cyclique en étudiant l'oxydation d'une électrode massive de pyrite. La spéciation du soufre en solution est déterminée par chromatographie ionique et l'état de surface de l'électrode est suivi par XPS et par spectroscopie IR. La spéciation du soufre en solution est fonction du potentiel appliqué et est décrite sur la base d'un mécanisme en trois étapes :

- enrichissement en oxygène au niveau des atomes de soufre en surface de la pyrite, en accord avec les travaux précédemment cités, jusqu'à la dissolution de thiosulfates selon la réaction électrochimique :

Eq. I-24 $FeS_2 + 3H_2O = Fe^{2+} + S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 6e^-$

- dismutation des thiosulfates, instables en milieu acide, en soufre élémentaire et sulfite :

Eq. I-25 $S_2O_3^{2-} + 2H^+ = S(0) + H_2SO_3$

- oxydation électrochimique du soufre élémentaire (Eq. I-26) et des sulfites (Eq. I-27) en sulfates :

Eq. I-26 $S(0) + 4H_2O = HSO_4^- + 7H^+ + 6e^-$

Eq. I-27 $H_2SO_3 + H_2O = HSO_4^- + 3H^+ + 2e^-$

Lorsque le potentiel appliqué est inférieur à 0,7 V (/SCE), les réactions Eq. I-24, Eq. I-26 et Eq. I-27 sont cinétiquement lentes puisqu'elles dépendent du potentiel. Par conséquent, le soufre est partiellement oxydé en sulfate. La réaction Eq. I-24, étant lente, la formation des thiosulfates aurait lieu à des points de défauts localisés à la surface de la pyrite. Ainsi les atomes de soufre provenant de la décomposition des thiosulfates ne formeraient pas de couche de soufre élémentaire stable à la surface du minéral détectable en XPS, même en milieu acide et pour une durée supérieure à 100 heures.

Lorsque le potentiel est supérieur à 0,7 V (/SCE), les réactions électrochimiques Eq. I-26 et Eq. I-27 sont beaucoup plus rapides alors que la vitesse de la réaction chimique Eq. I-25 demeure lente. Dans ces conditions, une quantité importante du soufre formé à partir de la réaction Eq. I-25 est oxydé en sulfate. Toutefois, la vitesse de la réaction Eq. I-24 augmente et du thiosulfate est formé sur toute la surface de la pyrite. Le soufre peut donc s'accumuler pour former une couche de S(0), par décomposition du thiosulfate (Eq. I-25) avant libération en solution, expliquant ainsi sa détection par XPS. Les thiosulfates plus stables en milieu plus alcalin sont détectés plus aisément par XPS. Kelsall et *coll.* (1999) ont donc confirmé que le thiosulfate est le précurseur de l'oxydation de la pyrite en sulfate.

Les différentes études électrochimiques présentées mettent en évidence que le soufre passe d'un état réduit (S(-I)) à un état très oxydé sous forme sulfatée (S(VI)) par l'intermédiaire d'étapes réactionnelles faisant intervenir au moins deux composés du soufre (S(0), $S_2O_3^{2-}$) clairement identifiés dans les deux dernières études (Mishra et Osseo-Assare, 1988 ; Kelsall et *coll.*, 1999).

I.1.3.4. Origines possibles de la divergence des mécanismes proposés dans la littérature

Cette étude bibliographique non exhaustive de l'oxydation de la pyrite par voies chimique et électrochimique illustre bien la divergence des mécanismes proposés et encore débattus à ce jour. Cette divergence est liée principalement à la spéciation des

espèces du soufre en solution et au couplage analyse phase liquide / phase solide rarement abordés dans les études les moins récentes. Par ailleurs, on peut s'interroger sur l'état de surface des échantillons de pyrite avant expériences d'oxydation et son origine (nature et teneur des impuretés) dans ces travaux.

En effet, les premières études ont tenté d'appréhender le processus réactionnel d'oxydation de la pyrite en ne déterminant que les concentrations des espèces sulfatées (Mc Kay et *coll.*, 1959 ; Garrels et *coll.*, 1960 ; Singer et Stumm, 1970). Cependant, les sulfates ne rendent pas compte de l'oxydation directe du soufre car ils peuvent résulter de l'oxydation d'espèces intermédiaires ($S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, ...). Toutefois, à partir des années 80, Golhaber (1983), Mc Kibben et Barnes (1986), Mishra et Osseo-Assare (1988), Moses et Hermann (1991), Kelsall et *coll.* (1999), Rimstidt et Vaughan (2003) et Descotes et coll. (2004) s'accordent sur le fait que le thiosulfate est l'un des précurseurs du sulfate dans le mécanisme d'oxydation de la pyrite. Mais, le processus de formation de cette espèce n'est pas encore clairement établi.

Par ailleurs, les premiers mécanismes proposés n'ont pas pris en considération les modifications structurales et chimiques de la phase minérale (Mc Kay et *coll.*, 1959 ; Garrels et *coll.*, 1960 ; Singer et Stumm, 1970). Or, dans les études suivantes, le couplage de la caractérisation du minéral à l'analyse de la phase liquide a lancé le débat sur la congruence de la dissolution de la pyrite. La plupart des mécanismes d'oxydation présentés dans les deux paragraphes précédents indique que l'oxydation de la pyrite est un processus complexe de dissolution pas toujours congruente, c'est-à-dire que la stœchiométrie de 1 atome de fer pour 2 atomes de soufre ne serait pas conservée. Cette non congruence se traduirait par une hétérogénéité de surface par des zones enrichies en soufre ou en fer. La nature des couches superficielles, fonction du mécanisme proposé, fait l'objet de controverses dans la littérature :

- dans l'hypothèse d'une solubilisation préférentielle d'espèces oxydées du soufre, la surface serait recouverte par une couche d'oxydes et d'hydroxydes de fer de type $Fe(OH)_2$, FeOOH, Fe_2O_3 détectés par XPS ou spectroscopie Raman (Brion et *coll.*, 1980 ; Hiskey et *coll.*, 1982 ; Mc Kibben et Barnes, 1986 ; Buckley et Woods, 1987 ; Moses et *coll.*, 1987 ; Moses et Herman, 1991 ; Mustin et *coll.*, 1992 ; Zhu et *coll.*, 1993 ; Karthe et *coll.*, 1993 ; Tonazzio et *coll.*, 1998).

- dans l'hypothèse d'une solubilisation préférentielle des espèces oxydées du fer, la surface serait enrichie en soufre plus ou moins bien structuré de type polysulfures S_n^-, S(0), $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, SO_4^2, ces espèces ayant été détectées par réponse électrochimique, XPS ou spectroscopie Raman (Brion et *coll.*, 1980 ; Mc Kibben et Barnes, 1986 ; Hamilton et Woods, 1987 ; Microft et *coll.*, 1990 ; Mustin et *coll.*, 1992 ; Zhu et *coll.*, 1993 ; Nesbitt et Muir, 1994 ; Sasaki et *coll.*, 1995 ; Tonazzio et *coll.*, 1998 ; Kelsall et *coll.*, 1999).

Enfin, la pyrite est réactive vis-à-vis de l'oxygène de l'air. Buckley et Woods (1987) ont analysé par XPS la surface de plaquettes de pyrite obtenues par clivage en fonction de leur temps d'exposition à l'air. Les produits majoritairement formés après quelques minutes étaient du sulfate et des oxydes de fer, résultats similaires obtenus par Karthe et *coll.* (1993). Il est alors difficile d'appréhender le mécanisme d'oxydation de la pyrite si la surface du minéral a subit préalablement une oxydation. L'une des illustrations de cette réactivité est l'incohérence des résultats concernant la détermination du point de charge nul de la pyrite. Le point isoélectrique de la pyrite est inférieur à 1,5 (Bonnisel-Gissinger, 1998) et sans précaution vis-à-vis de l'oxygène, cette grandeur peut atteindre 9,5 (Bebie et *coll.*, 1998), valeur proche de celle des (oxyhydr)oxydes ferriques et ferreux. Les études les plus anciennes ne mentionnent pas de protocoles de préparation des échantillons de pyrite avant expériences d'oxydation. Par ailleurs, des impuretés métalliques, souvent présentes dans les pyrites natives, comme par exemple l'arsenic (de Donato et *coll.*, 1993), peuvent interférer dans les processus réactionnels de l'oxydation de la pyrite.

I.2. Le chrome

Cette seconde partie a pour objectif principal d'apporter quelques données essentielles relatives à la chimie du chrome sur lesquelles s'appuie notre étude sur la détermination d'étapes réactionnelles dans le mécanisme d'oxydation de la pyrite. Le premier paragraphe a pour but de localiser le chrome dans les milieux naturels et le second de présenter les principaux facteurs contrôlant sa distribution dans l'environnement. Il s'agit des processus d'oxydation/réduction, de précipitation

/dissolution et d'adsorption/désorption mis en jeu avec les espèces solubles du fer et du soufre mais également avec les phases minérales notamment les sulfures de fer.

I.2.1. Le chrome dans l'environnement

Quelques informations relatives à l'abondance et l'origine du chrome sont présentées ainsi que sa toxicité.

I.2.1.1. Sources naturelle et anthropique

Par son abondance, le chrome est classé 21ème élément de l'écorce terrestre avec une concentration moyenne de 100 mg/kg de roche où il est présent majoritairement sous sa forme trivalente Cr(III) (Alloway, 1995). Par exemple, il est rencontré dans les roches ignées (jusqu'à 3400 mg/kg) par substitution du fer (III) ou encore dans les tourmalines, les grenats ou les micas par substitution du fer (III) et de l'aluminium (III). De plus, le chrome est souvent associé aux roches mafiques et ultramafiques sous la forme de chromite, oxyde mixte de type $FeCr_2O_4$, minerai le plus couramment extrait pour son usage industriel. Le Tableau I-F donne quelques valeurs de concentration en chrome rencontrées dans des échantillons référencés de roches et de minéraux. Par ailleurs, présent en trace, le chrome est à l'origine de la couleur de certains minéraux : le rouge du rubis ou le vert de l'émeraude.

Minéraux/Roches	Péridots	Basalts	Argiles	Micas	Feldspaths	Quartz
[Cr] (ppm)	3200/2900	400/300	200/150	50	25/5	5

Tableau I-F: Concentrations moyennes en chrome dans différents minéraux et roches (Govindaraju, 1984).

L'altération et l'érosion de l'ensemble de ces roches et minéraux sont des sources de libération du chrome dans l'environnement mais, la plus importante est celle résultant de diverses activités industrielles. En effet, les applications industrielles exploitant les propriétés chimiques du chrome sont très nombreuses. L'industrie sidérurgique utilise le

chrome dans la fabrication de divers alliages (augmentation de la dureté et de la résistance à hautes températures des métaux) et le chromage des métaux (traitements métalliques contre la corrosion et autres attaques oxydantes) (Alloway, 1995). Les industries chimiques le mettent en oeuvre comme catalyseur dans les synthèses organiques (Palmer et Wittbrodt, 1991), agent colorant pour les peintures, les industries textiles, comme agent de tannage du cuir (Weckhuysen et *coll.*, 1996), l'industrie du bois comme agent conservateur, ... (Barnhart, 1997).

L'utilisation massive de chrome dans ces industries et son stockage inadapté (structures défaillantes) ont entraîné un rejet considérable de résidus à base de chrome (Kimbrough et *coll.*, 1999). Les composés du chrome, observés de manière significative dans l'environnement, sont les composés trivalents et hexavalent (Cr(III) et Cr(VI)). Ils peuvent être rejetés dans l'atmosphère, sous forme de fines particules de poussière transportées par le vent qui se déposent progressivement sur les sols et les surfaces aquatiques (Alloway, 1995) ou encore, par voie fluviale, en raison de l'implantation d'usines à proximité de cours d'eau comme par exemple les industries chimiques de chromage. Les composés du chrome (III) sont généralement peu solubles dans les milieux naturels, contrairement à ceux du chrome (VI).

I.2.1.2. Toxicité

L'accumulation en forte concentration de résidus de chrome (III) et de chrome (VI) dans l'environnement a des effets néfastes aussi bien pour l'homme que pour la faune et la flore. Toutefois, la toxicité du chrome est généralement attribuée à la forme hexavalente : le chrome (III) est un oligo-élément essentiel à la vie alors que le chrome (VI) est plus particulièrement toxique, cancérigène et mutagène.

Plusieurs études ont établi que le chrome (III) détenait un rôle fondamental dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline. Un complément alimentaire en chrome (III) administré à des diabétiques souffrant d'une insuffisance peut conduire à une amélioration de l'intolérance au glucose. Par ailleurs, une relation entre carence en chrome (III) et des problèmes cardio-vasculaires a déjà été mise en évidence (Norseth, 1981). Dans les régions où les sols contiennent des niveaux importants en chrome (III),

le taux de mortalité par accidents cardio-vasculaires est faible. Le chrome (III) est donc un élément essentiel puisqu'il influence le métabolisme glucidique, protéinique et lipidique chez l'homme et l'animal (Travacio et *coll.*, 2000).

Contrairement aux effets bénéfiques du chrome (III), le chrome (VI) a des effets néfastes sur le métabolisme qui se manifestent de différentes manières :

- allergies : la présence de traces de chrome dans les poudres à lessiver ou l'eau de Javel est mise en cause dans les réactions allergiques cutanées (principalement eczéma) ; chez les personnes hypersensibles, l'ingestion de sels de chrome entraîne une inflammation massive du tube digestif suivie d'une nécrose, entraînant la mort par collapsus circulatoire.
- cancers : l'inhalation prolongée par des salariés d'une usine de production de sel de dichromate et de pigments de coloration est supposé être à l'origine des cancers broncho-pulmonaires ; l'exposition aux chromates pourrait également favoriser des cancers localisés dans la cavité nasale, le larynx ou l'estomac.
- mutations génétiques : contrairement au chrome (III), le chrome (VI) peut pénétrer facilement dans les membranes cellulaires de différents types de cellule, au sein desquelles il est réduit rapidement en chrome (III). Le chrome réduit peut alors former des complexes étroitement liés à l'ADN et entraîner un blocage dans la réplication de celui-ci.

Une description plus complète et détaillée des effets du chrome est accessible dans la littérature (Norseth, 1981 ; de Flora et Wetterhahn, 1989 ; Ottabbong, 1990 ; Alloway, 1995 ; James, 1996 ; Lytle *et coll.*, 1998 ; Ineris, 2000 ;Travacio et coll., 2000).

I.2.2. Propriétés chimiques

Un bilan des connaissances sur les propriétés chimiques du chrome, les différents processus d'oxydo-réduction, de précipitation/dissolution et de sorption contrôlant sa distribution dans les systèmes naturels est présenté.

I.2.2.1. Spéciation et propriétés d'oxydoréduction

Le chrome existe à des degrés d'oxydation variant de 0 pour l'espèce métallique à +VI pour la forme la plus oxydée. Toutefois, seul le chrome aux degrés d'oxydation +III et +VI est observé dans l'environnement, le chrome (III) correspondant à la forme la plus stable.

La Figure I-H présente un diagramme Eh-pH des espèces du chrome établi pour une activité totale de 10^{-4}M à partir des données de Sass et Rai (1987) et Beverskog et Puigdomenech (1997). Aux potentiels élevés et pour un pH inférieur à 6,51, le chrome (VI) est sous la forme prépondérante $HCrO_4^-$; il est sous la forme CrO_4^{2-} pour un pH supérieur à 6,51. Pour des pH inférieurs à 3,57 et des potentiels moins élevés, la forme trivalente prédominante en solution aqueuse est l'ion Cr^{3+}; quand le pH augmente, le Cr(III) s'hydrolyse et forme les espèces $Cr(OH)^{2+}$, $Cr(OH)_2^+$, $Cr(OH)_3$ et $Cr(OH)_4^-$.

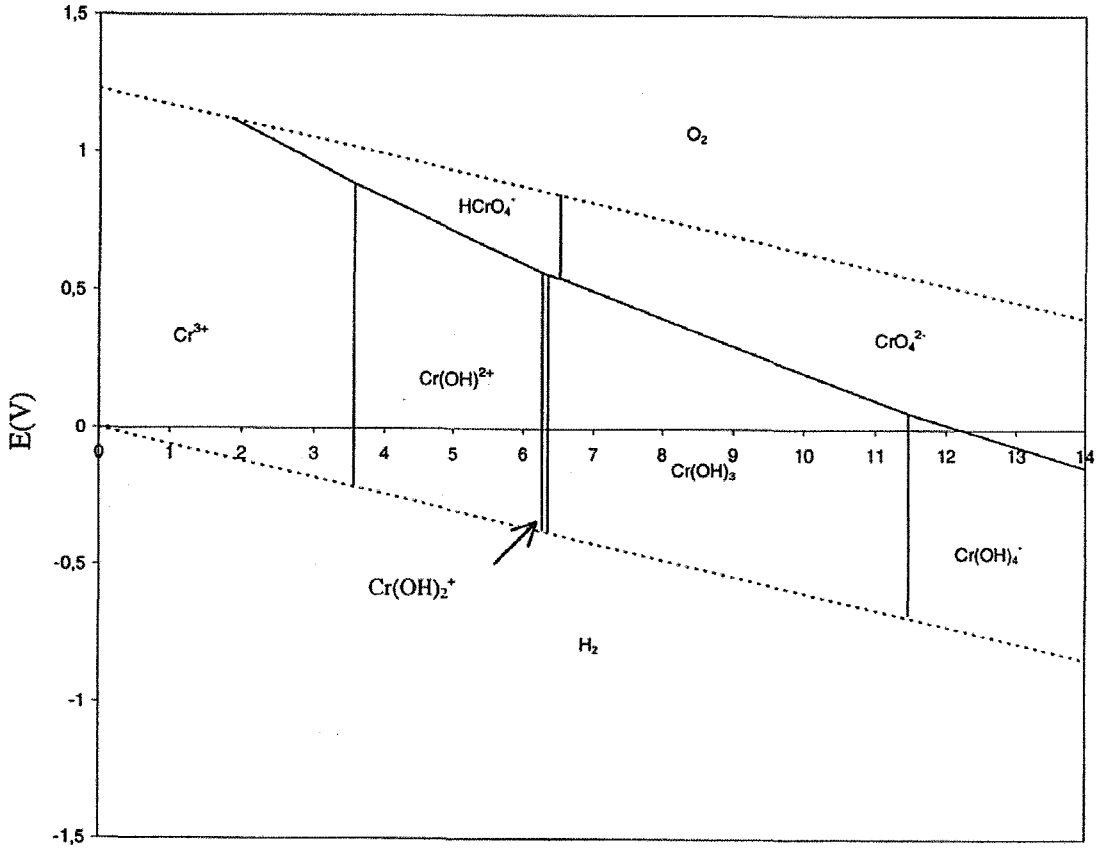


Figure I-H: Diagramme Eh-pH du système Cr-H_2O pour une activité totale en espèces du chrome de 1.10^{-4}M.

A des concentrations inférieures ou égales à 1.10^{-4}M : le chrome (VI) existe sous les formes $HCrO_4^-$ (pH<6,51) et CrO_4^{2-} (pH>6,51) donnant une couleur jaune à la solution, le chrome (III) est présent sous formes Cr^{3+} (pH<3,57), $Cr(OH)^{2+}$ (3,57<pH<6,27), $Cr(OH)_2^+$ (6,27<pH<6,35), $Cr(OH)_3$ (6,35<pH<11,43) et $Cr(OH)_4^-$ (pH>11,43).

A plus forte concentration : $HCrO_4^-$ se dimérise pour former le dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ (Eq. I-28), la solution devient orange ; les espèces du Cr(III) donnent une couleur verte à la solution.

Eq. I-28 $HCrO_4^- + HCrO_4^- = Cr_2O_7^{2-} + H_2O$

I.2.2.2. Processus d'oxydo-réduction

La spéciation du chrome en solution est étroitement liée aux conditions physico-chimiques du milieu (Eh et pH) illustrées par la Figure I-H. L'oxydation des ions chromiques est rarement observée dans les milieux naturels tandis que les processus de réduction des ions chromates sont nombreux par des espèces solubles du fer et du soufre et également par des phases minérales.

- Oxydation du chrome (III)

Les ions chromiques ne semblent être oxydés que par les oxydes de manganèse et l'oxygène dissous (Palmer et Wittbrodt, 1991). Cependant, l'oxydation du chrome (III) par l'oxygène est décrite comme un processus lent et limité. En effet, Eary et Rai (1987) ont constaté que le chrome (III) en solution de concentration $1,9x10^{-5}$M n'était par oxydée par l'oxygène dissous (8ppm) sur une gamme de pH comprise entre 4 et 12 et sur une période de 24 heures. Au contraire, après deux semaines de réaction, Schroeder et Lee (1975) ont observé du chrome (VI) en solution pour une concentration initiale en chrome (III) de $2,4x10^{-6}$M et dans des milieux tamponnés (pH = 5 et 9,9). Le pourcentage de chrome (III) oxydé était cependant très faible, de l'ordre de 2 à 3%. Il semble donc que l'oxygène dissous ait un rôle mineur dans les mécanismes d'oxydation du chrome (III). Dans les milieux naturels, les oxydes de manganèse seraient alors les

principaux oxydants du chrome (III). Bartlett et James (1979) ont proposé l'oxydation du chrome (III) par l'oxyde de manganèse MnO_2 selon la réaction globale suivante :

Eq. I-29 $Cr(OH)^{2+} + 3/2\ MnO_2 = HCrO_4^- + 3/2\ Mn^{2+}$

Cette réaction suivrait un mécanisme en trois étapes :

- adsorption du Cr(III) en surface de l'oxyde de Mn(IV),
- oxydation du Cr(III) en Cr(VI) par Mn(IV),
- désorption des produits de réactions (Cr(VI) et Mn(II)).

Plusieurs auteurs (Eary et Rai, 1987 ; Fendorf et Zasoski, 1992) s'accordent sur le fait que différents paramètres comme le pH et le rapport aire spécifique de l'oxyde de manganèse (MnO_2) sur volume de la solution sont à prendre en compte dans le mécanisme réactionnel. Banerjee et Nesbitt (1999) ont également mis en évidence la formation d'espèces intermédiaires Cr(IV), Cr(V) et Mn(III) à la surface de MnO_2 par XPS.

➢ Réduction du chrome (VI)

La réduction du chrome (VI) est envisageable par les ions ferreux et les composés soufrés réducteurs en solution ainsi que par les phases minérales contenant du fer (II) et/ou du soufre (-I ou -II). Elle peut également avoir lieu en présence de composés organiques tels que les acides fulviques et humiques (Alloway, 1995 ; Wittbrodt et Palmer, 1996), par voie photochimique (Kleber et Helz, 1992 ; Hug et *coll.*, 1997) et par voie microbiologique (Wang et Shen, 1995 ; Tucker et *coll.*, 1998). Cependant, ces trois derniers modes de réduction ne sont pas abordés car ils dépassent le contexte de cette étude.

✓ *Espèces solubles (fer et soufre)*

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin
54601 Villers-lès-NANCY Cedex

La réduction du chrome (VI) par le fer (II) en solution est décrite par la réaction générale suivante :

Eq. I-30 $Cr(VI) + 3Fe(II) = Cr(III) + 3Fe(III)$

De nombreuses études cinétiques ont été réalisées et ont demontré que la vitesse de réaction est très rapide : totale de quelques secondes à quelques heures (Schlautman et Han, 2001 ; Fendorf et Li, 1996). L'influence de paramètres physico-chimiques comme le pH, la force ionique et la température (Buerge et Hug, 1997 ; Pettine et *coll.*, 1998a) ainsi que la présence ou non d'oxygène (Eary et Rai, 1988) dans le milieu réactionnel sont à prendre en compte sur la cinétique de réaction. Toutefois, plusieurs lois de vitesse sont rapportées dans la littérature. Par exemple, d'après l'étude réalisée par Buerge et Hug (1997), la réduction du chrome (VI) par le fer (II) suit une cinétique d'ordre global égale à deux avec une loi de vitesse pour une gamme de pH comprise entre 4,4 et 7,2 du type :

Eq. I-31 $$V = -\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = k_{obs}\,[Cr(VI)]^1[Fe(II)]^1 \quad (mol\cdot L^{-1}.s^{-1})$$

La constante de vitesse observée k_{obs} à 25°C dépend du pH selon :

$$k_{obs} = a + b[OH^-]^1 + c[OH^-]^2$$

avec $a = 0,34 \pm 0,47\ M^{-1}.s^{-1}$

$b = (3,29 \pm 0,66) \times 10^9\ M^{-2}.s^{-1}$

$c = (4,82 \pm 1,53) \times 10^{16}\ M^{-3}.s^{-1}$

Les travaux de Pettine et *coll.* (1998) ont pris en compte l'influence de la force ionique et de la température. L'existence de deux domaines de pH conduisant à des expressions distinctes de la constante de vitesse est proposée. Pour une gamme de pH comprise entre 1,5 et 4,5, la constante de vitesse dépend uniquement du pH et de la température (T en Kelvin) :

Eq. I-32 $\log(k_{obs}) = 6,74 - 1,01 \times pH - 188,5/T$

Pour une gamme de pH comprise entre 5 et 8,7, la force ionique I (M) intervient également :

Eq. I-33 $\log(k_{obs}) = 11,93 + 0,95xpH - 4260,1/T - 1,06xI^{0,5}$

Ainsi, pour une valeur de pH égale à 7, l'expression de la constante de vitesse proposée par Buerge et Hug (1997) mène à un $\log(k_{obs})$ de 2,91 tandis que celle de Pettine et *coll.* (1998) conduit à un $\log(k_{obs})$ de 4,13 (I = 0 M). Ces résultats mettent en évidence l'importante divergence des valeurs de la constante de vitesse pour la réaction Eq. I-30. Celle-ci s'explique très probablement par des conditions expérimentales différentes (rapport initial [Fe(II)]/[Cr(VI)], force ionique, température, présence ou non d'oxygène dissous) d'une étude à l'autre.

Un autre aspect intéressant des études consacrées à la cinétique de réduction du chrome (VI) par le fer (II) concerne l'influence de l'oxygène dissous. Les travaux de Eary et Rai (1988) ont montré aucune influence significative de l'oxygène sur la cinétique de réduction du Cr(VI) pour des valeurs de pH inférieures à 10. En effet, le rapport du nombre de mole de fer (II) oxydé sur le nombre de mole de chrome (VI) réduit est égal à 3, en accord avec la stoechiométrie de la réaction Eq. I-30. En revanche, pour des valeurs de pH supérieures à 10, ce même rapport est supérieur à 3, indiquant que le fer (II) est également oxydé par l'oxygène.

En ce qui concerne la réduction du chrome (VI) par les espèces soufrées, elle n'a été que très peu étudiée en raison probablement du caractère métastable du soufre. Seules quelques études ont été consacrées à la réduction du chrome (VI) par le sulfure d'hydrogène (H_2S) et les sulfites (SO_3^{2-}).

Le sulfure d'hydrogène est l'un des réducteurs du chrome (VI) le plus rencontré dans les milieux naturels. D'après l'étude réalisée par Pettine *et coll.* (1994), le mécanisme réactionnel serait le suivant :

Eq. I-34 $8CrO_4^{2-} + 3H_2S + 4H_20 = 8Cr(OH)_{3(s)} + 3SO_4^{2-}$

Les produits majoritaires de la réaction seraient les ions sulfates et l'hydroxyde de chrome (III). Toutefois, les concentrations en sulfates mesurées sont généralement supérieures à celles attendues par la stœchiométrie de réaction (Eq. I-34), suggérant ainsi que le sulfure d'hydrogène est également oxydé par l'oxygène dissous présent dans

le milieu réactionnel. De plus, les sulfates pourraient également résulter de l'oxydation d'une espèce réactionnelle métastable du soufre. Au contraire, Kim et *coll.* (2001) ont proposé que H_2S soit oxydé en soufre élémentaire suivant la réaction :

Eq. I-35 $2CrO_4^{2-} + 3H_2S + 4H^+ = 2Cr(OH)_{3(s)} + 3S_{(s)} + 2H_2O$

Dans cette étude, le soufre élémentaire a été clairement identifié par MET, de plus, le rapport expérimental $[H_2S]_{oxydé}$ / $[CrO_4^{2-}]_{réduit}$ obtenu était proche de 1,5 en accord avec la stœchiométrie de réaction (Eq. I-35).

Par ailleurs, la réduction du chrome (VI) par les sulfites a été décrite en terme de deux réactions en compétition par Wawrzenczyk et Cyfert (1994) pour des valeurs de pH inférieures à 1,5 :

Eq. I-36 $2HCrO_4^- + 4HSO_3^- + 6H^+ = 2Cr^{3+} + 2SO_4^{2-} + S_2O_6^{2-} + 6H_2O$

Eq. I-37 $2HCrO_4^- + 3HSO_3^- + 5H^+ = 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 5H_2O$

La première réaction (Eq. I-36) serait favorisée aux faibles concentrations en $HCrO_4^-$ (< $8,6x10^{-4}$M) alors que la deuxième (Eq. I-37) serait davantage observée en présence d'un excès de chrome (VI) en solution.

Ainsi, s'il est clairement établi que le chrome (VI) est réduit en chrome (III) par les espèces du soufre, ces différentes études montrent une divergence quant à l'espèce soufrée mise en jeu dans le mécanisme.

✓ *Phases minérales (oxydes et sulfures de fer)*

Une des préoccupations majeures dans l'étude de la réduction du chrome (VI) par une phase minérale consiste à déterminer si la réaction a lieu en solution au cours de la dissolution du minéral (espèces ferreuses et/ou soufrées) ou directement en surface. La plupart des phases minérales étudiées dans la littérature sont les oxydes de fer contenant du fer (II) dans la structure cristallographique ou en impureté : la magnétite

(Fe_3O_4), l'hématite (Fe_2O_3), la biotite ($K(Fe,Mg)_3AlSi_3O_{10}(F,OH)_2$), les rouilles vertes chlorurées ($[Fe_3^{(II)}Fe^{(III)}(OH)_8][Cl,4H_2O]$), sulfatées ($[Fe_4^{(II)}Fe_2^{(III)}(OH)_{12}][SO_4,nH_2O]$) et carbonatées ($[Fe_4^{(II)}Fe_2^{(III)}(OH)_{12}][CO_3,nH_2O]$) ($2<n<4$) ainsi que les sulfures de fer : la mackinawite ($Fe_{1+x}S$, $0,01<x<0,08$) et la pyrite (FeS_2).

D'après les travaux réalisés par Peterson *et coll.* (1997) et Kendelewicz *et coll.* (2000), la réduction du chrome (VI) par la magnétite pour des valeurs de pH comprises entre 6 et 8,5 aurait lieu selon un mécanisme en surface, au niveau des atomes de fer (II) qui seraient oxydés en fer (III) selon la réaction suivante :

Eq. I-38 $6Fe_3O_4 + 2Na_2CrO_4 + 4H^+ = 9\ \gamma\text{-}Fe_2O_3 + 2CrOOH + 4Na^+ + H_2O$

La réaction serait alors limitée par la formation de la maghémite (γ-Fe_2O_3) et d'un oxyhydroxyde de chrome (III) (*CrOOH*) qui passiverait progressivement la surface, rendant ainsi indisponibles les sites de fer (II). Ce mécanisme semble être privilégié à une réaction en solution avec dissolution préalable de la magnétite en ions ferreux (Deng et *coll.*, 1996 ; Peterson et *coll.*, 1997).

Au contraire, Eary et Rai (1989) ont émis l'hypothèse d'un mécanisme réactionnel en solution pour la réduction du chrome (VI) par l'hématite et la biotite. Le chrome (VI) réagirait avec les ions ferreux issus de la dissolution des phases minérales selon la réaction Eq. I-30. La dissolution, influencée par le pH, serait le facteur limitant la cinétique de réduction du chrome (VI). La loi de vitesse suivante est proposée :

Eq. I-39 $$V_{dissolution} = V_{réduction(Cr(VI))} = k_{obs}\,[H_3O^+]^n \quad (mol\,.L^{-1}.s^{-1})$$

Cette loi serait valable pour une gamme de pH comprise entre 3 et 5 pour la biotite ($n = 0,96 \pm 0,12$) et entre 3,5 et 5 pour l'hématite ($n = 0,76 \pm 0,05$). La présence d'anions complexant les ions ferreux comme les sulfates et les chlorures ainsi qu'un rapport élevé surface/volume augmenteraient également la cinétique de réaction.

Une étude cinétique sur la réduction du chrome (VI) par la rouille verte carbonatée réalisée par Williams et *coll.* (2001) met en évidence une réduction hétérogène par les atomes de Fe(II) incorporés dans la structure. La vitesse de réduction V du chrome (VI) serait proportionnelle à la teneur en rouille verte $\{RV\}$ et à la concentration en chrome (VI). La loi de vitesse proposée dans cette étude est la suivante :

Eq. I-40
$$V = -\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = k_{obs}\,[Cr(VI)]^1\,\{RV\}^1 \quad (mol\,.L^{-1}.s^{-1})$$

avec $\{RV\} = [RV] \times A \quad (m^2.L^{-1}) \quad ([RV], g.L^{-1}; A, m^2.g^{-1})$

Cette loi a été vérifiée pour une gamme de pH comprise entre 5 et 9, une concentration initiale en chromate inférieure à 200 µM et des teneurs en rouille verte comprises entre 5,9 et 23,5 $m^2.L^{-1}$. De plus, le pH n'affecte que faiblement la vitesse de réduction qui diminue d'un facteur 5 lorsque la valeur du pH augmente de 5 à 9. Pour des concentrations en chromate supérieures à 200 µM, cette loi de vitesse n'est plus valable car la vitesse de réduction atteint une valeur stationnaire. Une saturation des sites réactifs (Fe(II)) en surface du minéral en serait à l'origine.

Bond et *coll.* (2003) ont réalisé une étude cinétique de réduction du chrome (VI) par trois types de rouilles vertes (chlorurée, sulfatée, carbonatée) ainsi qu'une analyse de la phase solide par spectroscopie d'absorption X (XANES). Pour une concentration initiale en chromate de 192 µM et à pH = 7, la loi cinétique établie est analogue à celle proposée par Williams et *coll.* (2001) (Eq. I-40). Le type de rouille verte influence la vitesse de réduction du chrome (VI) mais ne modifierait pas la nature du produit d'oxydation à la surface du minéral (magnétite, lépidocrocite, ferrihydrite avec substitution atomique partielle de Fe(III) en Cr(III)).

En ce qui concerne l'étude de la réactivité des sulfures de fer vis-à-vis du chrome (VI), celle-ci a été rarement abordée dans la littérature. On peut principalement citer les travaux de Zouboulis et *coll.* (1995), Patterson et *coll.* (1997), Blowes et *coll.* (1997), Benincasa et *coll.* (2002), Boursiquot et *coll.* (2002) et Mullet et *coll.* (2004). Cependant,

les résultats sont difficilement comparables en vue des conditions expérimentales très différentes.

Zouboulis et *coll.* (1995) ont mis en évidence la réduction du chrome (VI) en chrome (III) par la pyrite (5 à 20 $g.L^{-1}$) pour des concentrations initiales en chrome (VI) comprises entre 0 et 0,6 $g.L^{-1}$ et en milieu acide ($1 < pH < 6$). La quantité de chrome (VI) réduit est d'autant plus importante que le pH et la concentration initiale en chrome (VI) diminuent et la teneur en pyrite augmente. Ainsi, 10 mg de chrome (VI) sont en moyenne éliminé par 1 g de pyrite. Le mécanisme de la réaction n'a pas été établi mais des mesures de mobilité électrophorétique ont suggéré la formation d'un hydroxyde de chrome (III) ($Cr(OH)_3$) en surface de la pyrite.

Patterson et *coll.* (1997) ont étudié la réactivité d'un monosulfure de fer amorphe FeS vis-à-vis de chrome (VI) pour des valeurs de pH de 5, 7 et 8 et des concentrations en chrome (VI) comprises entre $5x10^{-6}M$ et $5x10^{-3}M$. Les analyses de la solution et de la phase solide après réaction ont permis de distinguer deux mécanismes réactionnels en fonction du pH :

- à pH = 5, la réaction aurait lieu en solution, les ions ferreux issus de la dissolution du minéral réagiraient avec le chrome (VI) pour donner un hydroxyde mixte de Cr(III) et Fe(III) (analyse MET) avec un rapport Fe/Cr de 3 selon la réaction suivante :

Eq. I-41 $3Fe^{2+} + HCrO_4^- + 8H_2O = 4Cr_{0,25}Fe_{0,75}(OH)_3 + 5H^+$

- à pH = 7 et 8, la réaction aurait lieu majoritairement à la surface du minéral, le produit de la réaction serait également un hydroxyde de Cr(III) et Fe(III) avec cependant un rapport Fe/Cr de 1/3 et les espèces du soufre seraient principalement oxydées en thiosulfates selon la réaction suivante :

Eq. I-42 $3CrO_4^- + 2FeS + 9H_2O = 4Cr_{0,75}Fe_{0,25}(OH)_3 + Fe^{2+} + S_2O_3^{2-} + 6OH^-$

Cette réaction permettrait d'incorporer plus de chrome dans l'hydroxyde formé puisque le Cr(VI) est réduit à la fois par le Fe(II) et le S(-II). Cependant, le mécanisme réactionnel n'a pas été totalement élucidé. En effet, si les thiosulfates ont été les

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

principales espèces du soufre observées en solution après réaction, les sulfites et les sulfates étaient également présents et attestent de la complexité du mécanisme mis en jeu.

Une étude a été consacrée à l'efficacité de réduction du chrome (VI) par la pyrite en réacteur fermé et en colonne par Blowes et *coll.* (1997). La vitesse de réduction n'est pas constante au cours du temps. En effet, une disparition de 50% de Cr(VI) ($[Cr(VI)]_0$ = 18 $mg.L^{-1}$, rapport masse de pyrite / volume de la solution = 1/10) a été observée en une heure et une disparition totale, au bout de 4 heures. Néanmoins, les mécanismes réactionnels et la caractérisation de la phase solide n'ont pas été abordés dans cette étude.

Benincasa et *coll.* (2002) ont étudié l'oxydation de pyrite par du chrome (VI) sur une période de 42 jours pour une valeur de pH initiale comprise entre 1,2 et 12,6, une concentration en chrome (VI) entre $1x10^{-3}$ et $3x10^{-1}M$ et une teneur en pyrite fixée à 36 $g.L^{-1}$. Les expériences ont été menées à l'abri de l'oxygène et sans réajustement de pH au cours de la réaction. La phase liquide a été analysée par ICP-AES pour les espèces du chrome et du fer et par chromatographie pour les sulfates. La phase solide a été caractérisée par MET couplée à un SDE et par AFM. En milieu acide, l'oxydation de la pyrite a conduit à une modification de l'état de surface et l'analyse en solution a révélé que les concentrations en sulfate, en fer total et en chrome (III) étaient d'autant plus importantes que le pH diminuait. La réaction suivante est proposée pour des valeurs de pH inférieures à 2,3 :

Eq. I-43 $2FeS_2 + 5Cr_2O_7^{2-} + 32H^+ = 2Fe(OH)_3 + 4SO_4^{2-} + 10Cr^{3+} + 13H_2O$

Le chrome (VI) serait réduit en chrome (III) par les espèces du fer et du soufre en surface de la pyrite pour former des sulfates et une phase $Fe(OH)_3$. En milieu alcalin, la réduction du chrome (VI) est très lente et un précipité de type $FeCrO_4$ serait formé en surface de la pyrite. Enfin, en milieu basique, des oxydes de fer de types FeO et Fe_3O_4 ont été détectés à la surface de la pyrite, inhibant ainsi la réduction du chrome (VI).

Boursiquot et *coll.* (2002) et Mullet et *coll.* (2004) ont étudié la réduction du chrome (VI) par des suspensions de mackinawite ($Fe_{1+x}S$; $0,01<x<0,08$) à 0,6 $g.L^{-1}$ et 1,2

$g.L^{-1}$ à pH = 5 et 7 et pour des concentrations initiales en chrome (VI) comprises entre $5x10^{-4}M$ et $6x10^{-3}M$. L'ensemble des résultats obtenus a suggéré que le mécanisme avait lieu en solution, la première étape étant la dissolution de la mackinawite selon l'équilibre :

Eq. I-44 $FeS = Fe(II) + S(-II)$

Dans une seconde étape, le chrome (VI) serait réduit par les espèces du fer (II) et du soufre (-II) selon les équations très générales :

Eq. I-45 $3Fe(III) + Cr(VI) = 3\ Fe(III) + Cr(III)$

Eq. I-46 $3S(-II) + 2Cr(VI) = 3S(0) + 2Cr(III)$

Les produits de la réaction précipiteraient alors sous la forme d'une phase riche en fer et en chrome ((oxyhydr)oxyde de chrome (III) et de fer (III)) et de soufre élémentaire. La précipitation des produits formés pourrait diminuer la dissolution (Eq. I-44) et ainsi constituer le facteur limitant la réduction du chrome (VI) par la mackinawite.

I.2.2.3. Processus de précipitation/dissolution

Les composés du chrome (VI) sont généralement très solubles quelque soit la valeur du pH. Toutefois, en présence d'ions Ba^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} et Cu^{2+}, la formation de produits peu solubles tels que $PbCrO_4$, $CaCrO_4$, $BaCrO_4$, ... a été rapportée (Palmer et Puls, 1994). Les vitesses de précipitation et de dissolution entre le chrome (VI) et ces différents cations dépendent fortement du pH (Kimbrough et *coll.*, 1999). Par exemple, la vitesse de dissolution augmente lorsque le pH diminue.

Par contre, les concentrations en Cr(III) en solution dans les milieux naturels sont généralement limitées entre pH = 6 et 12 par la formation d'hydroxyde de Cr(III) peu soluble (Rai et *coll.*, 1989). La nature exacte de la phase précipitée reste incertaine

mais elle est toutefois très souvent attribuée à $Cr(OH)_3$ amorphe (Rai et *coll.*, 1989 ; Fendorf, 1995). Plusieurs études suggèrent qu'en présence de fer (III), la précipitation du chrome (III) pourrait avoir lieu sous la forme $Cr_xFe_{1-x}(OH)_3$ ($0<x<1$) plutôt que sous la forme $Cr(OH)_3$. En effet, la formation de $Cr_{0,25}Fe_{0,75}(OH)_3$, en accord avec l'oxydation de trois moles de fer (III) pour une mole de chrome (VI) réduit, a été rapportée par Eary et Rai (1988, 1989) et Buerge et Hug (1997). Toutefois, les travaux de Loyaux-Lawniczak (2000) sur la réduction du chrome (VI) par les ions ferreux en solution sont en désaccord avec la formation d'un composé mixte de type $Cr_xFe_{1-x}(OH)_3$. L'analyse par spectroscopie Raman du produit de réaction a suggéré plutôt la présence d'un mélange de deux phases, l'une riche en chrome (Cr_2O_3) et l'autre en fer (probablement la ferrihydrite δ-FeOOH).

Il apparaît donc clairement au travers de ces quelques études que la phase solide issue de la réaction entre le chrome (VI) et le fer (II) n'est pas clairement identifiée, probablement en raison de sa faible cristallinité.

I.2.2.4. Processus de sorption

Des mécanismes de sorption du chrome (III) et (VI) sur des minéraux dans les sols et les milieux aquatiques sans modification de la valence de l'élément sont exposés. Le terme de sorption est employé au sens large et regroupe les phénomènes de rétention à la surface des solides : mécanismes d'échange d'ions et complexation de surface.

La majorité des études a été consacrée à la sorption du chrome (VI) sur les (oxyhydr)oxydes de fer en utilisant le modèle de complexation triple couche qui prend en compte de manière satisfaisante l'effet du pH. Music et *coll.* (1986) ont notamment montré une adsorption de chrome (VI) sur la ferrihydrite amorphe (Fe_2O_3, H_2O) et sur l'hématite (α-Fe_2O_3) plus importante lorsque le milieu est acide. La charge de surface positive de l'oxyde faciliterait la sorption des composés du chrome (VI) présents uniquement sous forme anionique. De plus, l'existence d'une gamme de pH, pour laquelle l'adsorption est maximale, est rapportée. A valeur de pH plus élevée, les ions OH^- seraient en compétition avec les anions chromates sur les sites de sorption. Par

exemple, l'adsorption est maximale lorsque le pH est compris entre 4,5 et 6,1 pour la ferrihydrite amorphe. Enfin, Music et *coll.* (1986) ont également mis en évidence que l'adsorption de chrome (VI) était plus importante sur la ferrihydrite amorphe que sur l'hématite (α-Fe_2O_3), le nombre de site de sorption étant moins important pour cette dernière. D'autre part, la présence d'anions dans le milieu réactionnel est un facteur important à prendre en compte dans l'adsorption du chrome (VI) sur les minéraux. Par exemple, en présence de sulfate, l'adsorption de chrome (VI) peut être diminuée jusqu'à 80% de sa valeur initiale du fait de la compétitivité entre les sulfates et les chromates sur les sites d'adsorption.

Par ailleurs, plusieurs études ont tenté de déterminer la nature du complexe formé à la surface des oxydes à partir de modèles de complexation. Music et *coll.* (1986) ont postulé sur l'existence de complexes bidentates et hydratés dans le cas de la ferrihydrite amorphe alors que Zacchara et *coll.* (1989) ont rapporté plutôt l'existence de complexes à sphère externe monodentate. Seule l'étude EXAFS de Fendorf (1995), relative à l'adsorption de chrome (VI) sur la goethite (α-FeOOH), a montré que le chrome (VI) pouvait former trois types de complexes de sphère interne en fonction du taux de recouvrement. Aux faibles taux de recouvrement, le complexe formé serait monodentate monomoléculaire (Figure I-I (a)), aux forts taux, les complexes présents seraient bidentate monomoléculaire et bidentate bimoléculaire (Figure I-I (b) et (c)) et enfin, aux taux intermédiaires, il s'agirait à la fois de complexes monodentate et bidentate monomoléculaires (Figure I-I (a) et (b)).

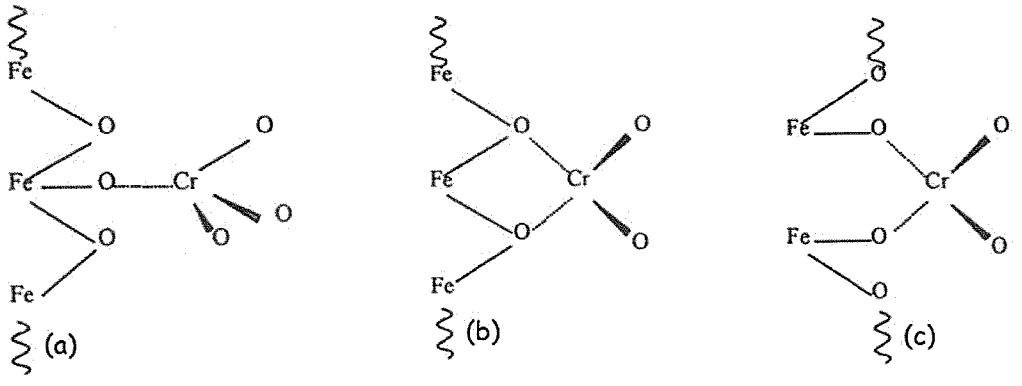


Figure I-I : Représentation schématique des complexes de surface liant les chromates aux sites d'adsorption de la goethite : (a) complexe monodentate monomoléculaire, (b) complexe bidentate monomoléculaire, (c) complexe bidentate bimoléculaire.

De même, des études de sorption de chrome (III) à la surface de solides chargés négativement, comme des silicates, ont été menées. Les travaux de Chakir et *coll.* (2002) consacrés à la sorption de chrome (III) sur de la bentonite et de la perlite ont montré que la quantité de chrome (III) sorbée augmentait avec le pH du milieu. Manceau et *coll.* (1992) ont également étudié la sorption du chrome (III) sur la goethite. Selon ces auteurs, le phénomène de rétention peut avoir lieu selon deux mécanismes différents : le premier serait la formation de complexe de surface sur les atomes de fer (III) et le second, l'hydrolyse simultanée du fer (III) et du chrome (III), comme dans un procédé de co-précipitation.

I.3. Conclusion

Il apparaît au travers de cette étude bibliographique que le mécanisme d'oxydation de la pyrite par voie chimique ou électrochimique est loin d'être élucidé. En effet, les processus d'oxydoréduction, de précipitation/dissolution et de sorption, intervenant dans le processus d'oxydation de la pyrite, sont encore discutés à ce jour. Ce débat est notamment lié à la diversité des espèces soufrées mises en jeu dont le degré d'oxydation peut varier de -II à +VI et à leur caractère métastable. Dans le mécanisme global d'oxydation de la pyrite, il est communément admis que le soufre passe d'un état réduit (S(-I)) à un état très oxydé sous forme sulfatée (S(VI)). Toutefois, les étapes réactionnelles intermédiaires conduisant à la formation des sulfates comme produit final stable de l'oxydation font intervenir plusieurs composés intermédiaires du soufre (S(0), SO_3^{2-},$S_2O_3^{2-}$,...) encore mal identifiés. Cependant, les études récentes s'accordent sur le fait que le thiosulfate serait l'une de ces espèces intermédiaires. L'observation de tels composés est fonction des performances des techniques d'analyses mises en œuvre, notamment vis-à-vis de la durée de vie de ces espèces qui dépendent des conditions physico-chimiques du milieu. De plus, la complexité de la chimie du soufre en solution est certainement à l'origine du débat sur la dissolution non congruente de la pyrite. En effet, la plupart des mécanismes d'oxydation indique que la stœchiométrie 1 atome de fer pour 2 atomes de soufre n'est pas conservée. Cette non congruence se traduirait par une hétérogénéité de surface avec des zones enrichies en soufre ou en

fer. La nature des couches superficielles fait l'objet de controverses dans la littérature en fonction du mécanisme réactionnel proposé. De plus, la modification chimique de surface ne permet pas d'affirmer qu'une étape du mécanisme d'oxydation ait lieu à la surface du minéral car les couches superficielles peuvent résulter d'un processus de précipitation consécutif à une réaction d'oxydoréduction en solution.

Concernant les effets néfastes du chrome dans l'environnement, la synthèse bibliographique établit que le chrome hexavalent est la forme la plus toxique et soluble contrairement à la forme trivalente. La réduction du chrome (VI) en chrome (III) fait également apparaître de nombreuses incertitudes. On peut citer comme exemple le cas de la réduction du chrome (VI) par les phases minérales pour lesquelles le mécanisme de la réduction en solution ou en surface du minéral n'est pas définitivement établi. Par ailleurs très peu de travaux ont porté sur la réduction du chrome (VI) par les sulfures de fer et plus particulièrement par la pyrite. De même, des résultats contradictoires sont rapportés sur la nature de la phase précipitée lorsque du fer (III) est présent dans le milieu. En effet, la formation d'une phase de type $Cr_xFe_{1-x}(OH)_3$ avec x compris entre 0 et 1 plutôt que la formation de deux phases distinctes oxyde de chrome (III) et oxyde de fer (III) a été rapportée mais ne fait pas l'unanimité.

Au vu de ces nombreuses incertitudes, notamment sur la nature des espèces du soufre formées et des phases précipitées, une étude approfondie de l'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) s'avère pleinement justifiée. Pour mener à bien ce travail, le système doit être étudié en couplant l'analyse de la phase liquide par le dosage des espèces métalliques et soufrées à la caractérisation de la phase solide par des techniques d'analyse complémentaires et à différentes échelles tels que les spectroscopies de photoélectrons X (XPS), d'absorption X (EXAFS et XANES) et de diffusion Raman en mode microscope confocal.

CHAPITRE II

Gibbsite et molécules organiques à groupement carboxylate dans l'environnement.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

Chapitre II. Gibbsite et molécules organiques à groupement carboxylate dans l'environnement.49
II.1. La gibbsite dans l'environnement 49
II.2. Structure et hétérogénéité chimique de la gibbsite 50
II.2.1. Structure cristallographique 50
II.2.2. Différence de réactivité chimique entre groupements hydroxyles 51
II.2.3. Réactivité chimique de surface 53
II.2.3.1. Notion de charges formelles 53
II.2.3.2. Modèle MUSIC 55
II.2.3.3. Caractérisation par volumétrie d'adsorption de krypton 56
II.3. Protocole de synthèse en laboratoire 58
II.3.1. Synthèse par cristallisation 58
II.3.2. Influence des conditions de synthèse 59
II.4. Mécanismes de sorption de molécules organiques sur hydroxydes d'aluminium 61
II.5. Conclusion 64

Chapitre II. Gibbsite et molécules organiques à groupement carboxylate dans l'environnement.

Ce second chapitre apporte des informations sur la gibbsite, plus précisément sur sa localisation géologique et son impact dans l'environnement et décrit ses propriétés structurales et chimiques dans le but de mieux appréhender les mécanismes de sorption de molécules organiques. Le mode opératoire de synthèse d'échantillons de gibbsite adopté pour cette étude ainsi qu'un bilan bibliographique relatif à la sorption de molécules organiques à groupement carbolylate sur hydroxydes d'aluminium sont également exposés.

II.1. La gibbsite dans l'environnement

Localisée au sein des roches silico-alumineuses hydrothermales ou métamorphiques (bauxites et latérites), la gibbsite ou hydrargillyte (α–$Al(OH)_3$) est le minéral le plus abondant et le plus stable de la famille des hydroxydes d'aluminium. La phase gibbsite (α–$Al(OH)_3$) ainsi que les deux autres phases bayerite (β–$Al(OH)_3$) et nordstrandite (γ–$Al(OH)_3$) peuvent résulter du lessivage des roches silico-alumineuses par les pluies acides (Sposito, 1996).

Du fait de son ubiquité, la gibbsite a des effets néfastes et bénéfiques dans l'environnement. Dans les sols acides, la libération d'aluminium trivalent en forte dose est tragique pour l'homme : il est toxique pour les dialysés rénaux et est suspecté de générer sur le système nerveux des effets indésirables (maladie d'Alzheimer). De plus, la présence d'aluminium trivalent en forte concentration dans les sols diminue la prolifération végétale par ralentissement de la croissance des racines. Une augmentation de pH des milieux naturels se produit également par libération d'hydroxydes suite à un phénomène d'adsorption d'espèces anioniques. Ces espèces peuvent être des sulfates (Ridley, 1997; Jodin, thèse 2004), résultant de l'oxydation de phases sulfurées et des molécules organiques comportant des groupements carboxylates d'origine naturelle (par exemple, acides humiques) ou anthropique. Toutefois,

l'adsorption de ces dernières espèces a un aspect positif puisqu'elle peut constituer un complément aux charbons actifs par leur capacité de rétention de molécules organiques dans le traitement des eaux et ainsi permet d'éviter la prolifération de l'aluminium trivalent (Angbo, thèse 1989).

II.2. Structure et hétérogénéité chimique de la gibbsite

Ce second paragraphe décrit la structure cristallographique de la gibbsite et aborde son hétérogénéité chimique afin de mieux comprendre les mécanismes de sorption de molécules organiques à groupement carbolylate.

II.2.1. Structure cristallographique

La gibbsite (α-$Al(OH)_3$) cristallise dans le système monoclinique $P2_{1/n}$ (ou C^5_{2h}) avec les paramètres de maille : a = 8,684 Å, b = 5,078 Å, c = 9,736 Å et β = 94,54°. Sa structure a été déterminée initialement par Megaw (1934) puis confirmée par Saalfeld et Wedde (1974). Elle est composée de feuillets d'$Al(OH)_3$ (Figure II-A (a)) suivant une séquence d'empilement ABBAABBA... selon l'axe c (Figure II-A (b)). Cette séquence d'empilement la différencie des deux autres hydroxydes d'aluminium (bayerite (β–$Al(OH)_3$) et nordstrandite (γ–$Al(OH)_3$)) de séquence respective ABAB... et ABBABAAB.... Chaque feuillet est constitué d'un plan d'atomes d'aluminium inséré entre deux plans d'hydroxyles. Chaque atome d'aluminium est entouré de six atomes d'oxygène, formant ainsi un octaèdre. Des liaisons hydrogène assurent la cohésion entre chaque feuillet de gibbsite, ce type de liaison n'existant pas pour les séquences d'empilements relatifs à la bayerite et à la nordstrandite. L'existence de liaisons hydrogène implique que la gibbsite est l'hydroxyde d'aluminium le plus stable thermodynamiquement. La position exacte des atomes d'hydrogène dans la maille est sujette à discussion (Gale et *coll.*, 2001 ; Giese 1976; Rotbauer et *coll.*, 1967). A partir des données cristallographiques de Rotbauer *et coll.* (1967), Giese (1976) a déterminé l'orientation des groupements hydroxyles par minimisation de l'énergie électrostatique pour une

longueur O-H fixée à 0,97 Å. Pour la gibbsite, Giese (1976) a mis en évidence que les hydroxyles possédaient essentiellement deux orientations privilégiées (Figure II-A (b)), une perpendiculaire au feuillet (positions 3, 5 et 6) et l'autre, parallèle au feuillet (positions 1, 2 et 4). Ces résultats ont été confirmés par Wang (2000) et Jodin (thèse, 2004). Compte tenu des faibles distances et de la présence de liaisons hydrogène, aucune molécule hôte ne peut s'insérer dans la structure. Ainsi, ni l'eau ne peut donner un gonflement de la structure lamellaire, ni l'azote moléculaire ne permet d'observer une quelconque microporosité (Phambu, thèse 1996).

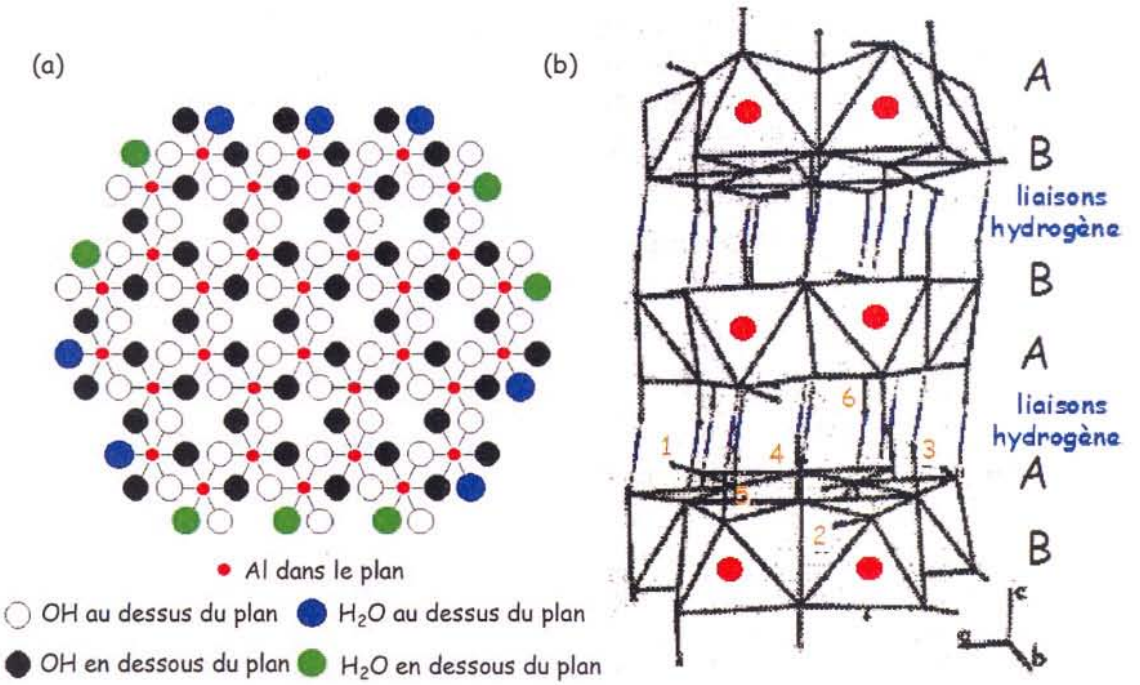


Figure II-A : (a) structure d'un feuillet d'$Al(OH)_3$, (b) séquence d'empilement ABBAABBA... selon l'axe c de la gibbsite d'après Giese (1976).

II.2.2. Différence de réactivité chimique entre groupements hydroxyles

La variété des groupements hydroxyles de la gibbsite, différenciés par l'orientation par rapport au feuillet et l'interaction plus ou moins forte des liaisons hydrogène (Figure II-A (b)), révèle une réactivité chimique distincte entre hydroxyles. Cette différence de réactivité est observable en spectroscopie de vibration (Raman et IR) par la présence de plusieurs modes d'élongation O-H. Il est possible de donner une interprétation qualitative de ces spectres (Phambu, thèse 1996) à l'aide des positions

atomiques de l'aluminium et de l'oxygène déterminées par DRX (Saalfeld et Wedde, 1974) et de l'hydrogène calculées par Giese (1976). Ces données permettent de classer les groupements hydroxyles en six familles de deux, dans une symétrie de groupe C_{2h} et dans une base de coordonnées internes d'élongation O-H (Phambu, thèse 1996; Wang, 2000).

En adoptant une démarche similaire à celle appliquée précédemment à la pyrite (dénombrement des modes de vibration dans une base de coordonnées internes, Partie I.1.2.3.), les modes d'élongation des groupements OH, notés $\Gamma_{\Delta r(OH)}$ sont décomposés dans la symétrie C_{2h}. Six composantes actives en Raman et six actives en IR sont ainsi obtenues :

$$\Gamma_{\Delta r(OH)} = \underbrace{4\,A_g \oplus 2\,B_g}_{\text{Raman}} \oplus \underbrace{2\,A_u \oplus 4\,B_u}_{\text{IR}}$$

En considérant les ensembles [1, 1' ; 4, 4'], [3, 3' ; 5, 5'], [2,2'] et [6,6'] des groupements hydroxyles présentés en Figure II-B, $\Gamma_{\Delta r(OH)}$ est décomposé en :

$$\begin{cases} \Gamma_{[1,\,1';\,4,\,4']} = \Gamma_{[3,\,3';\,5,\,5']} = A_g \oplus B_g \oplus A_u \oplus B_u \\ \Gamma_{[2,\,2']} = \Gamma_{[6,\,6']} = A_g \oplus B_u \end{cases}$$

En prenant en compte la force des liaisons hydrogène et les distances entre groupements hydroxyles dans une même famille (possibilité de couplage entre modes de vibration provoquant des éclatements), les différents modes d'élongation O-H sont attribués. Un exemple d'attribution est donné sur un spectre Raman présenté en Figure III-J (Partie III.2.2.). Les travaux de Phambu (thèse, 1996) et de Jodin (thèse, 2004) apportent des informations complémentaires sur les hypothèses émises pour les différentes attributions.

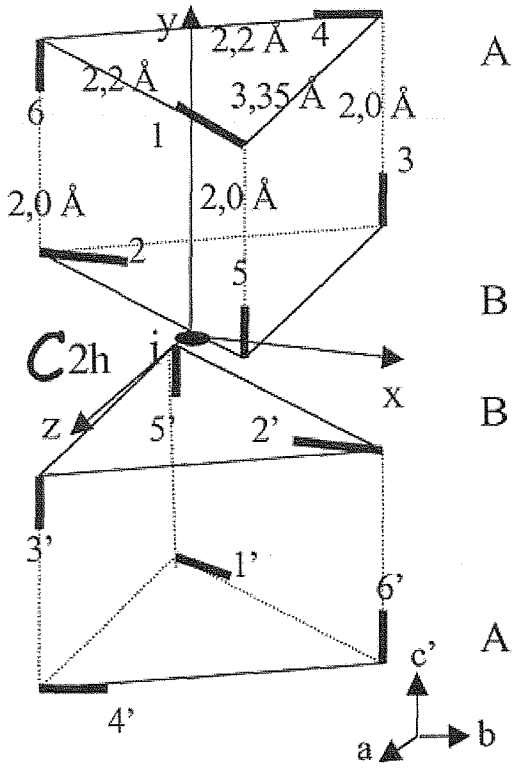


Figure II-B : Représentation des hydroxyles dans une demi-maille de gibbsite dans le groupe de symétrie C_{2h} (Rinnert, mémoire de DEA 2001).

II.2.3. Réactivité chimique de surface

La caractérisation de différents échantillons de gibbsite par isothermes d'adsorption de krypton illustre une différence de réactivité de surface. La notion de charge formelle utilisée par Parks (1965) et reprise plus récemment par Hiemstra et *coll.* (1989, 1996, 1999) dans le modèle de complexation de surface MUSIC permet de donner l'origine de cette hétérogénéité de réactivité de surface.

II.2.3.1. Notion de charges formelles

Dans une couche d'$Al(OH)_3$ (Figure II-A (a)), un atome d'aluminium a six voisins hydroxyles dans l'octaèdre ou, de manière équivalente, chaque hydroxyle est porté par deux atomes d'aluminium (OH bi-coordiné). En volume, la charge d'un élément Al^{3+} est donc compensée par celle de six groupements OH^-, autrement dit, la charge de chaque

OH bi-coordiné est neutralisée par une fraction de la charge de deux atomes d'aluminium. Ceci n'est valable que si globalement la charge formelle de l'hydroxyle est nulle. Or, en surface, lorsque l'on considère le bord des feuillets, certains groupements hydroxyles ne sont portés que par un seul atome d'aluminium (OH mono-coordiné) et ont, par conséquent, des charges formelles de -1/2. Ainsi, il existe des charges électrostatiques négatives (Figure II-C) en surface d'une couche d'$Al(OH)_3$.

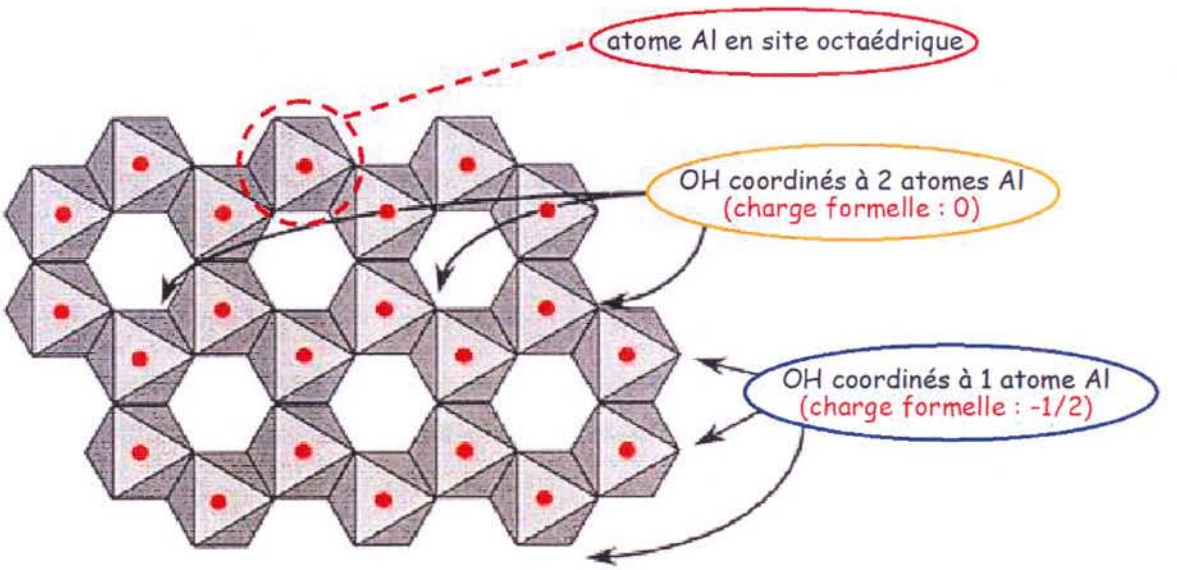


Figure II-C : Localisation des charges formelles sur un feuillet d'$Al(OH)_3$.

Par conséquent, un cristal composé de deux types de face, l'une constituée d'un plan de feuillets et l'autre strictement de bord de feuillets, détient une différence de réactivité en surface. Les cristaux de gibbsite présentent souvent une morphologie hexagonale plate (Figure II-D) avec deux types de face : des faces rectangulaires dites latérales ({100} et {110}) et des faces hexagonales dites basales ({001}). Les faces latérales portent des hydroxyles mono et bi-coordinés (charges formelles 0 et -1/2) en proportions égales alors que les faces basales n'exposent que des groupements bi-coordinés (charge formelle 0).

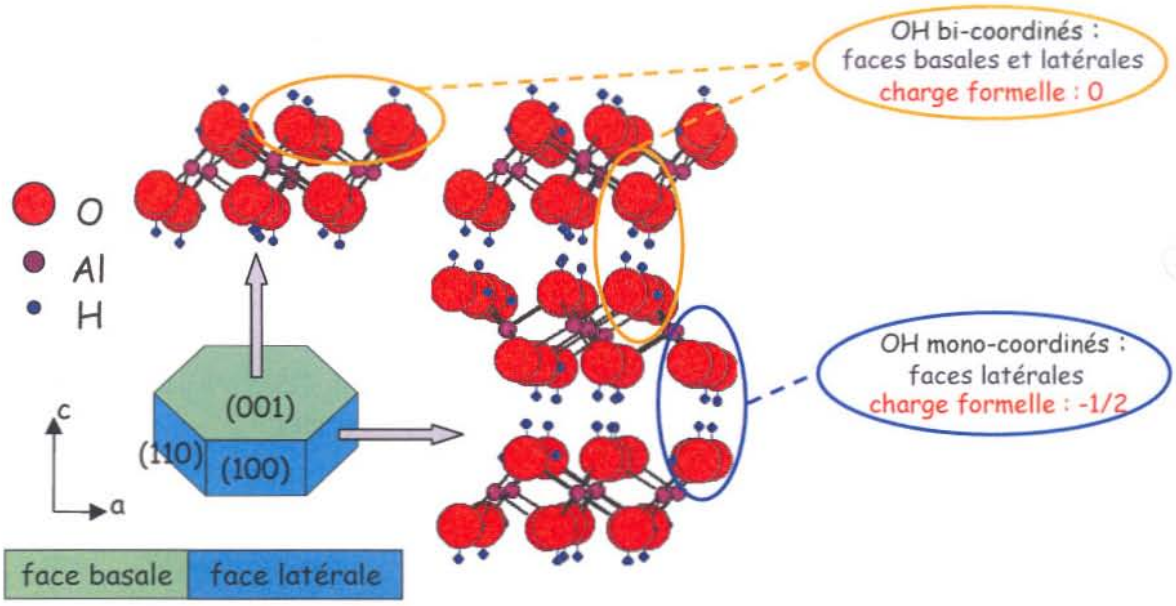


Figure II-D : Sites de surface d'un cristal de gibbsite de morphologie hexagonale plate (Jodin, thèse 2004).

II.2.3.2. Modèle MUSIC

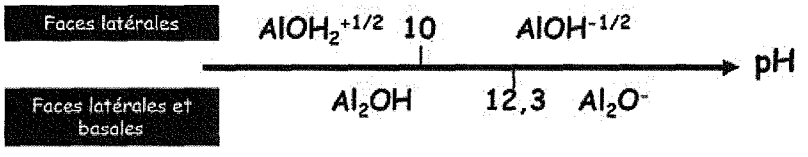
Ce modèle, acronyme de MUltiSIte Complexation, fut développé par Hiemstra et *coll.* (1989) afin de considérer la surface des particules comme étant chimiquement et morphologiquement hétérogènes : il rend compte des différences de réactivité entre chaque type de face cristalline, contrairement aux modèles dits « 2-pk » qui considèrent une réactivité moyenne de surface (Stumm et *coll.*, 1980 ; Stumm, 1992).

Ce modèle est fondé sur le principe de la liaison de valence : les sites oxygénés de surface sont porteurs d'une charge formelle qui provient, comme on l'a vu précédemment dans le cas de la gibbsite, de la non compensation de la valence formelle de la liaison M-O. En surface, les atomes d'oxygène dont la valence n'est pas respectée présenteront une charge négative dépendante de la nature et du nombre de liaison M-O. Plus la charge sera importante, plus il faudra considérer que la basicité du site est forte. Le modèle MUSIC quantifie cette basicité en calculant des constantes d'affinité protonique intrinsèques pour les différents types de sites oxygénés présents à la surface d'un cristal en fonction de la coordination de l'oxygène, de la valence formelle de la liaison M-O et de la distance MH. Ces valeurs sont calibrées d'après les constantes de complexation des espèces monomériques en solution.

Pour la gibbsite, Hiemstra et *coll.* (1989) ont estimé les constantes de réaction des espèces suivantes :

Eq. II-1	$AlOH^{1/2-} + H^{+}_{surface} = AlOH_2^{1/2+}$	log K = 10,0
Eq. II-2	$AlO_2^{-} + H^{+}_{surface} = AlOH_2$	log K = 12,3
Eq. II-3	$AlOH + H^{+}_{surface} = Al_2OH_2^{+}$	log K = -1,5

Les constantes de Hiemstra et *coll.* (1989) (Eq. II-1, Eq. II-2, Eq. II-3) permettent ainsi de décrire la répartition de la charge de surface en fonction du pH et du type de face (Figure II-D) considérée de la manière suivante :



Par exemple, pour une valeur de pH inférieure à 10, seules les faces latérales seront chargées positivement alors que les faces basales resteront neutre.

II.2.3.3. Caractérisation par volumétrie d'adsorption de krypton

Les isothermes d'adsorption de gaz (généralement de l'azote) décrivent la morphologie d'un échantillon uniquement par la mesure de l'aire spécifique à partir d'une transformée linéaire BET. En général, aucune information sur la proportion de chaque type de face cristalline (morphologie de l'échantillon) n'est obtenue par cette technique d'analyse. Cependant, des isothermes d'absorption au krypton sur des cristaux de gibbsite synthétisés au laboratoire (Jodin, thèse 2004 ; Rinnert, rapport DEA 2001 ; Phambu, thèse 1996) ont révélé la présence de « marches », caractéristiques de deux types de sites d'adsorption à énergie de surface différente.

Des exemples d'isothermes sont présentés en Figure II-E. Les marches, présentes sur les quatre isothermes à la même valeur de P/P_0 ($\approx$ 0,3), reflètent une hétérogénéité énergétique des sites d'adsorption présents à la surface de la gibbsite. En effet, chaque isotherme a été décomposée en deux isothermes caractérisées par des termes énergétiques d'interaction au krypton différents et fonction du type de face

cristalline. Un exemple de décomposition est donné en Figure II-F pour un échantillon synthétisé à 25°C (Jodin, thèse 2004). Les sites à forte énergie d'adsorption furent attribués aux faces latérales et les sites à plus faible énergie aux faces basales de la gibbsite.

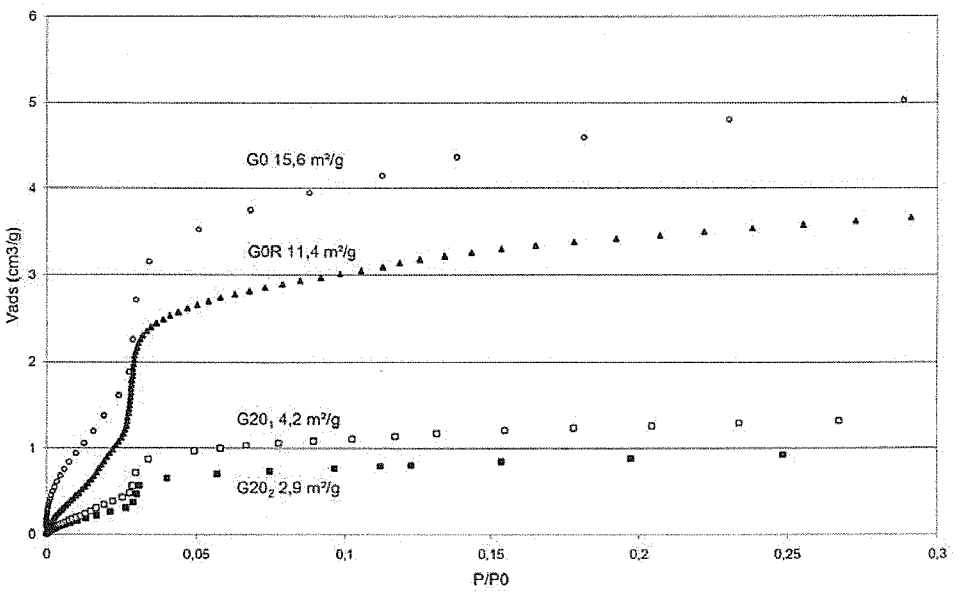


Figure II-E : Isothermes d'adsorption au krypton obtenues sur des échantillons de gibbsite synthétisés à différentes températures ($G20_1$, $G20_2$ à 20°C et G0, G0R à 0°C) (Rinnert, mémoire de DEA 2001).

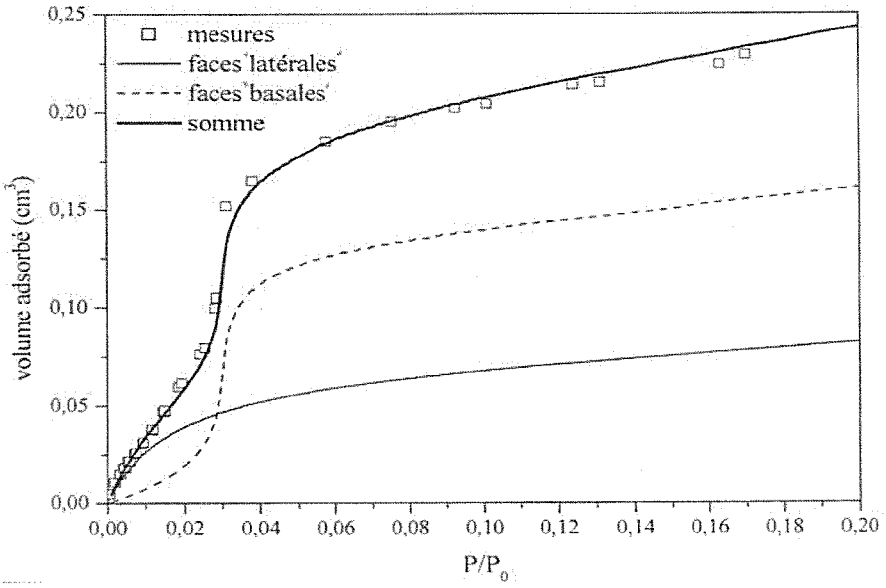


Figure II-F : Exemple de décomposition en deux domaines énergétiques de l'isotherme d'adsorption au krypton obtenue sur des échantillons de gibbsite synthétisée au laboratoire (Jodin, thèse 2004).

II.3. Protocole de synthèse en laboratoire

Deux méthodes de synthèse d'échantillon de gibbsite sont proposées dans la littérature (Pascal, 1961 ; Sposito, 1989) : par précipitation en milieu acide d'un sel d'aluminium suivie d'une procédure de dialyse et par cristallisation en milieu basique à partir d'une solution sursaturée d'aluminate. Cette dernière permet de mieux contrôler la morphologie des échantillons et par conséquent son hétérogénéité de réactivité de surface (Partie II.2.3.) Le second protocole de synthèse, retenu pour cette étude, est décrit ainsi que l'influence de paramètres physico-chimiques sur la morphologie des particules. Des cristaux de gibbsite de différentes morphologies sont également présentés.

II.3.1. Synthèse par cristallisation

Ce protocole de synthèse présente plusieurs avantages par rapport à la précipitation en milieu acide d'un sel d'aluminium : la synthèse est plus rapide (quelques jours), le rendement en masse précipitée est nettement supérieur, les conditions de synthèse sont plus proches des conditions thermodynamiques permettant de synthétiser préférentiellement la phase gibbsite et la proportion d'aire latérale (Gastuche et Herbillon, 1962 ; Sweegers et *coll.*, 2001) est plus importante même si les particules présentent en général une aire spécifique assez faible (quelques $m^2.g^{-1}$).

La gibbsite est obtenue par cristallisation spontanée du minéral, au sens thermodynamique, à partir d'une solution sursaturée d'aluminate de sodium (ou « liqueur de Bayer »), préparée par dissolution d'aluminium métallique dans une solution de soude concentrée :

Eq. II-4 $$Al_s^0 + OH_{aq}^- + 3H_2O = Al(OH)_{4\,aq}^- + \frac{3}{2}H_{2\,g} \qquad K_1 = 10^{76.4}$$

La constante d'équilibre K_1 de cette réaction très importante et le dihydrogène gazeux s'échappant du milieu réactionnel en réacteur ouvert contribuent à déplacer l'équilibre vers la droite.

La réaction de cristallisation est quant à elle moins quantitative et beaucoup plus lente, elle débute lorsque tout l'aluminium métallique est consommé par la réaction de l'Eq. II-4 :

Eq. II-5 $$Al(OH)_{4\,aq}^{-} = Al(OH)_{3\,s} + OH_{aq}^{-} \qquad K_2 = 10^{0.12}$$

Cette évolution lente conduit à la précipitation d'un hydroxyde d'aluminium dont les caractéristiques chimiques et structurales dépendent des conditions de précipitation (paramètres influençant les lois cinétiques et thermodynamiques du système).

II.3.2. Influence des conditions de synthèse

La température, le temps de vieillissement de la « liqueur de Bayeur », le pH, la concentration et la nature des réactifs (taux de sursaturation, nature du contre ion de OH^-), la présence ou non de carbonates dans le milieu réactionnel régissent le type et la proportion des hydroxydes d'aluminium synthétisés (gibbsite, bayerite, nordstandite) ainsi que la morphologie des échantillons (taille des particules, proportion des différentes faces cristallines, aire spécifique). Sweegers et *coll.* (1999, 2001) prennent en compte ces facteurs en définissant une grandeur « force motrice » $\Delta\mu/kT$ liée aux potentiels chimiques des réactifs. La « force motrice » est définie à partir du rapport R des concentrations initiales en soude et en aluminium (R=[NaOH]/[Al]), de la concentration en soude, de la température et du temps de croissance. En fonction des conditions thermodynamiques et cinétiques du système, autrement dit de la « force motrice », le contrôle de la nature de la phase cristallisée ainsi que la croissance privilégiée d'un type de face cristalline sont possibles (Sweegers et *coll.*, 1999, 2001).

Plusieurs images obtenues par MEB et présentées en Figure II-G montrent différentes morphologies de particules de gibbsite que l'on peut obtenir en faisant varier les conditions expérimentales précédemment citées.

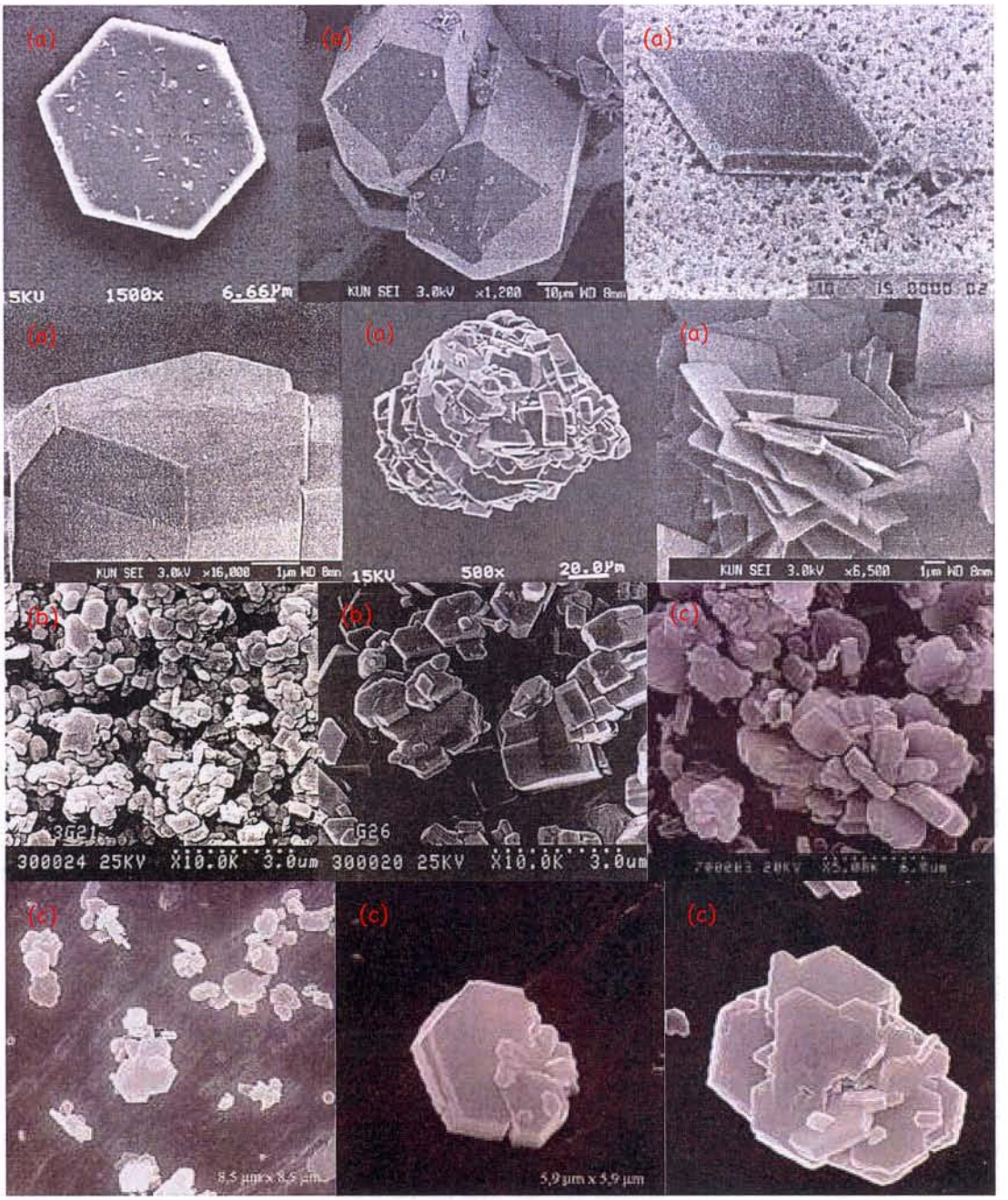
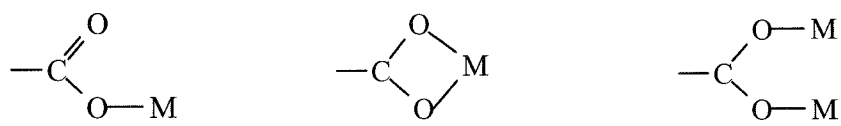


Figure II-G : Microphotographies (MEB) de particules de gibbsite synthétisées dans des conditions de synthèse différentes (R = [NaOH] / [Al]): (a) 1,9 < R < 2,5, T = 85°C et durée de croissance : 5 jours (Sweegers et *coll.*, 1999, 2001), (b) 2,1 < R < 2,6, T = 25°C et durée de croissance : 45 jours (Phambu, thèse 1996), (c) 2,1 < R < 2,5, T = 25 °C et durée de croissance : 21 jours (Jodin, thèse 2004).

II.4. Mécanismes de sorption de molécules organiques sur hydroxydes d'aluminium

La réactivité de la matière organique naturelle (acides carboxyliques à courtes chaînes carbonées produits par les bactéries, acides humiques et fulviques) vis-à-vis des minéraux est un phénomène environnemental important dans lequel interviennent notamment des processus d'adsorption de surface. Gu et *coll.* (1995) ont mis en évidence d'importantes similitudes de réactivité vis-à-vis de la goethite (α-FeOOH) entre les substances humiques, comportant de nombreuses fonctions carboxylates reliées par de longues chaînes carbonées, et des acides à courtes chaînes carbonées ne possédant qu'une seule fonction carboxylate. D'après les travaux de Gu et *coll.* (1995), des sondes organiques simples à une seule fonction carboxylate sont représentatives des acides organiques naturels. Dés lors, ce concept a été repris afin d'appréhender les phénomènes d'adsorption de molécules organiques tels que les acides lactique, oxalique, malonique, benzoique sur des (oxyhydr)oxydes de fer et d'aluminium.

De nombreux modèles de complexation de surface ont été proposés pour la goethite (α-FeOOH) par Filius et *coll.* (1997), Per Persson et *coll.* (1998), Boily et *coll.* (2000) et pour la boehmite (γ-AlOOH) par Nordin et *coll.* (1997), Per Persson et *coll.* (1998) et Axe et *coll.* (2001). La plupart de ces études *ex-situ* ont été menées par spectroscopie IR afin de différencier les types de coordination (monodentate, bidentate, pontante) entre la fonction carboxylate et un ou deux atome(s) métallique(s) de la surface du minéral (Figure II-H).



monodentate bidentate pontante

Figure II-H : Représentation schématique des différents types de coordination entre une fonction carboxylate et un cation métallique M.

De nombreux travaux se rapportent à l'effet de molécules organiques à groupement(s) carboxylate(s) sur la synthèse d'hydroxydes d'aluminium (Sato et *coll.* (1981), Seyssiecq et *coll.* (1999) et Watling (2000)). Ces espèces influencent la vitesse de formation, la morphologie et la taille des particules. Aucune de ces études n'a proposé une approche mécanistique de l'adsorption de ces molécules sur le minéral au cours de la cristallisation. Par ailleurs, très peu de modèles de complexation de molécules en surface des hydroxydes d'aluminium $Al(OH)_3$ sont proposés dans la littérature. On peut citer principalement les travaux de Parfitt et *coll.* (1977), Sepelyak et *coll.* (1984), Molis et *coll.* (2000), Phambu (2002) et de Rosenqvist et *coll.* (2003).

L'adsorption d'acide fulvique et humique sur la goethite, la gibbsite et l'imigolite a été examinée par Parfitt et *coll.* (1977). A l'aide de la spectroscopie IR et d'isothermes d'adsorption de gaz, ces auteurs ont montré que les mécanismes d'adsorption impliquaient un échange de ligands entre les hydroxyles de surface du minéral et les carboxylates des substances naturelles. La spectroscopie IR a révélé qu'essentiellement les hydroxyles mono-coordinés à l'espèce métallique du minéral participaient au mécanisme. Concernant la gibbsite, l'échange de ligands se situerait sur les faces latérales. Les hydroxyles bi-coordinés sur les faces basales n'interviendraient pas dans le mécanisme d'adsorption.

Une étude d'adsorption de pepsine sur gibbsite et boehmite a été réalisée par Sepelyak et *coll.* (1984). Des mesures de potentiel électrocinétique (potentiel zêta) ont mis en évidence l'importance des interactions électrostatiques dans le mécanisme d'adsorption. Cependant, la désorption de pepsine n'était efficace qu'en présence de phosphate impliquant un échange probable de ligands anioniques. Cette hypothèse fut confirmée par spectroscopie IR qui a suggéré, de plus, que l'adsorption incluait un échange de ligand en surface entre les hydroxyles liés à l'aluminium et les groupements carboxylates de la pepsine.

Molis et *coll.* (2000) se sont intéressés à l'adsorption de salicylate sur gibbsite à l'aide d'isothermes d'adsorption de gaz, de mesures de potentiel zêta et de la spectroscopie IR. Les résultats ont suggéré que l'adsorption avait lieu sur les faces latérales impliquant les hydroxyles mono-coordinés à l'aluminium. La spectroscopie IR a révélé la formation en surface de complexes de type mono et bidentate (Figure II-H) avec les groupements carboxylate et alcool de l'espèce salycilique.

Un suivi de l'adsorption d'acétate, d'oléate, de benzoate et de salicylate sur des échantillons de bayerite (présence de gibbsite en impureté) et de gibbsite pure a été mené par Phambu (2002). Les spectroscopies IR et Raman ont mis en évidence que seuls les hydroxyles mono-coordinés à l'aluminium participaient à l'adsorption. De plus, les molécules organiques se complexeraient préférentiellement en surface de la bayerite, aucune adsorption n'a été détectée sur la gibbsite dans les mêmes conditions expérimentales (concentration des acides, teneur et aire spécifique du minéral). Cette adsorption préférentielle peut être liée au fait que la bayerite est majoritairement composée de faces cristallines latérales alors que la gibbsite présente essentiellement des faces basales dans cette étude. Une possible différence de réactivité entre ces deux types de face est alors envisageable. D'après Phambu (2002), l'acétate, l'oléate et le benzoate formeraient des complexes de surface de type pontant entre deux atomes d'aluminium et deux atomes d'oxygène d'un groupement carboxylate (Figure II-I (a)) alors que la chimisorption était très différente avec le salicylate (Figure II-I (b)). L'hypothèse d'une déprotonation ou une forte perturbation de l'oxygène du groupement phénol fut proposée afin de faciliter la formation de la liaison Al-O. L'atome d'aluminium aurait préalablement réagi avec un oxygène du groupement carboxylate.

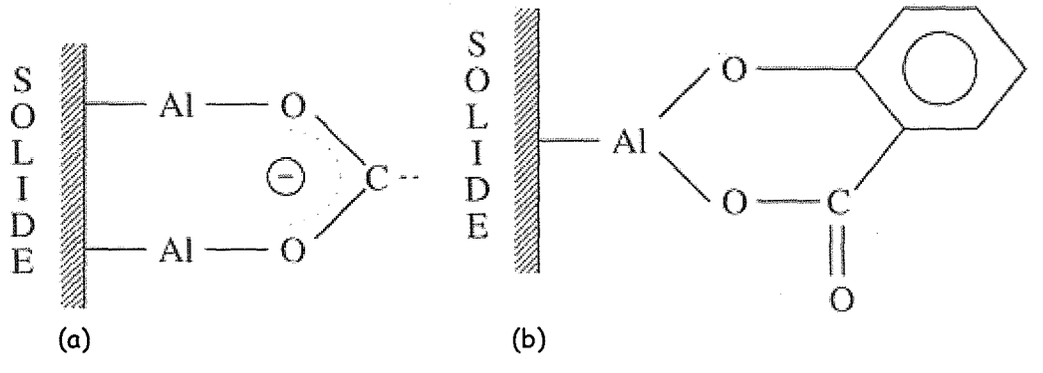


Figure II-I : Représentation de la chimisorption de carboxylate sur bayerite selon Phambu (thèse 1996) : (a) acétate, oléate et benzoate, (b) salycilate.

L'étude de Rosenqvist et *coll.* (2003) a été consacrée à l'adsorption de molécules organiques comportant deux fonctions carboxylates (phtalate, maleate, furamate, malonate et oxalate) de formule générale $^{-}O_2C\text{-}C_n\text{-}CO_2^{-}$ (respectivement n= 2, 2, 2, 1, 0) sur deux types d'échantillon de gibbsite (A et B) à l'aide de la spectroscopie IR (ATR-

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

FTIR) et de calculs théoriques de fréquence de vibration. Dans cette étude, les particules de gibbsite de l'échantillon B comportaient plus de faces latérales que les particules de l'échantillon A pour une même aire spécifique (globalement 90 % en aire basale). Ces travaux ont étudié le type de complexation de surface par liaison chimique Al-O entre un atome d'aluminium dépourvu d'hydroxyle et un oxygène du groupement carboxylate ou par liaison hydrogène entre les hydroxyles de surface de la gibbsite et les carboxylates. Les effets de pH et d'encombrement stérique liés à la nature de la chaine carbonée des molécules organiques sont pris en compte. L'interprétation des spectres IR a révèlé que pour des valeurs de pH comprises entre 4 et 7, le phtalate, le maleate et le furamate (n=2) sont complexés à la surface de l'échantillon A par liaisons hydrogène alors que le malonate et l'oxalate se chimisorbent. En revanche, la sorption de maleate ou de furamate sur l'échantillon B, comportant plus de faces latérales que l'échantillon A, a indiqué qu'une partie non négligeable des molécules organiques était chimisorbée. Ce point mettrait également en évidence une différence d'énergie de surface entre les deux types de face cristalline.

II.5. Conclusion

Ces différentes études suggèrent une différence de réactivité entre les faces cristallines basales et latérales d'un échantillon de gibbsite de morphologie hexagonale. Cependant, à notre connaissance, aucune étude d'adsorption de molécules organiques n'a été menée en sondant distinctement les deux types de face cristalline par localisation à l'échelle submicronique. Le but de notre étude est de mettre en évidence une différence de réactivité de surface entre les deux types de face cristalline d'un échantillon de gibbsite, synthétisé en laboratoire, à partir d'un signal optique caractéristique d'une molécule organique sonde (acide 2,4 dinitrobenzoïque) et à l'aide de la spectroscopie en champ proche optique. Cette molécule sonde est présentée dans la Partie V.1.1..

CHAPITRE III

Matériel et Méthodes.

Chapitre III. Matériel et Méthodes. 65
III.1. Mode opératoire des expériences de dissolution/oxydation de la pyrite 65
III.1.1. Présentation du dispositif expérimental 65
III.1.2. Déroulement des expériences 67
III.1.3. Analyse de la solution par spectroscopie UV-visible 69
III.1.3.1. Dosage des espèces du chrome (Cr(VI) et Cr(tot)) 69
III.1.3.2. Dosage des espèces du fer (Fe(II) et Fe(tot)) 70
III.1.3.3. Dosage des espèces soufrées sous forme de sulfates 70
➢ Difficultés inhérentes au dosage des espèces du soufre en solution 70
➢ Présentation de la méthode au sulfate de baryum 73
III.1.4. Préparation des échantillons de pyrite 75
III.1.4.1. Caractéristiques morphologiques 75
III.1.4.2. Procédure de lavage 77
III.2. Synthèse des échantillons de gibbsite 79
III.2.1. Protocole adopté 80
III.2.2. Contrôle de pureté 81
III.3. Techniques d'analyse de la phase solide à différentes échelles 82
III.3.1. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) 82
III.3.1.1. Principe 83
III.3.1.2. Appareillage 86
III.3.2. Les spectroscopies d'absorption X (XANES et EXAFS) 90
III.3.2.1. Principe 90
III.3.2.2. Appareillage 94
III.3.3. La spectroscopie Raman en mode microscope confocal 95
III.3.3.1. Principe 95
III.3.3.2. Appareillage 97
➢ Le système optique dispersif 97
➢ Le détecteur et la résolution spectrale 99
➢ Le microscope confocal et la résolution spatiale 100
III.3.4. La spectroscopie en champ proche optique 102
III.3.4.1. Rappel historique 102
III.3.4.2. Description moléculaire simplifiée du champ proche optique 104
III.3.4.3. Eléments d'un microscope en champ proche 106
➢ La nanosonde 108
➢ Système de contrôle distance nanosonde-échantillon 109
➢ Dispositif de balayage 110
III.3.4.4. Présentation du dispositif optique en champ proche du LCPME 111
➢ Le microscope optique en champ proche (SNOM) 111
➢ Couplage SNOM - spectromètre Raman 116
III.3.5. La Microscopie Electronique à Transmission (MET) 117
III.3.5.1. Principe 117
III.3.5.2. Appareillage 118

Chapitre III. Matériel et Méthodes.

La première partie de ce troisième chapitre présente le dispositif expérimental conçu au laboratoire pour l'étude de la réactivité de la pyrite (dissolution, oxydation), les protocoles de dosage des espèces en solution ainsi que la préparation des échantillons. La seconde partie est consacrée au mode opératoire de la synthèse d'un échantillon de gibbsite et à sa caractérisation avant expériences de sorption d'une molécule organique sonde (acide 2,4 dinitrobenzoïque). La dernière partie décrit les techniques de caractérisation de la phase solide, classées en fonction de leur échelle d'analyse : d'une dizaine de microns à des valeurs submicroniques. Les spectroscopies de photoélectrons X (XPS), d'absorption X (XANES et EXAFS), de diffusion Raman en microscopie confocale et inélastique de champ proche optique (SNOM) ainsi que la microscopie électronique à transmission (MET) ont été choisies afin d'obtenir une description complète des propriétés physico-chimiques de la pyrite et de la gibbsite. Une attention plus particulière est apportée à la spectroscopie de champ proche optique (SNOM) du fait de son évolution récente et de son originalité.

III.1. Mode opératoire des expériences de dissolution/oxydation de la pyrite

III.1.1. Présentation du dispositif expérimental

La réactivité de la pyrite vis-à-vis de l'oxygène (Morth et Smith, 1966 ; Jerz et *coll.*, 2003) nécessite de limiter au maximum son oxydation fortuite au cours des expériences de dissolution. Afin d'établir les processus réactionnels, un dispositif expérimental a été conçu au laboratoire pour suivre sous atmosphère contrôlée et en fonction du temps de réaction l'évolution des concentrations en espèces métalliques (fer et chrome) tout en maîtrisant des paramètres physico-chimiques comme le pH, la température.

La Figure III-A(A) donne une vue d'ensemble du dispositif expérimental. La plupart des éléments sont « fait maison » comme par exemple les systèmes d'introduction de la pyrite, d'agitation (Figure III-A(C)) et de circulation d'eau régulée en température (Figure III-A(B)). Les expériences sont menées sous atmosphère contrôlée : barbotage d'argon ou d'air synthétique (20% O_2). Une vue en coupe du système d'agitation est fournie en Annexes (Partie A.1.).

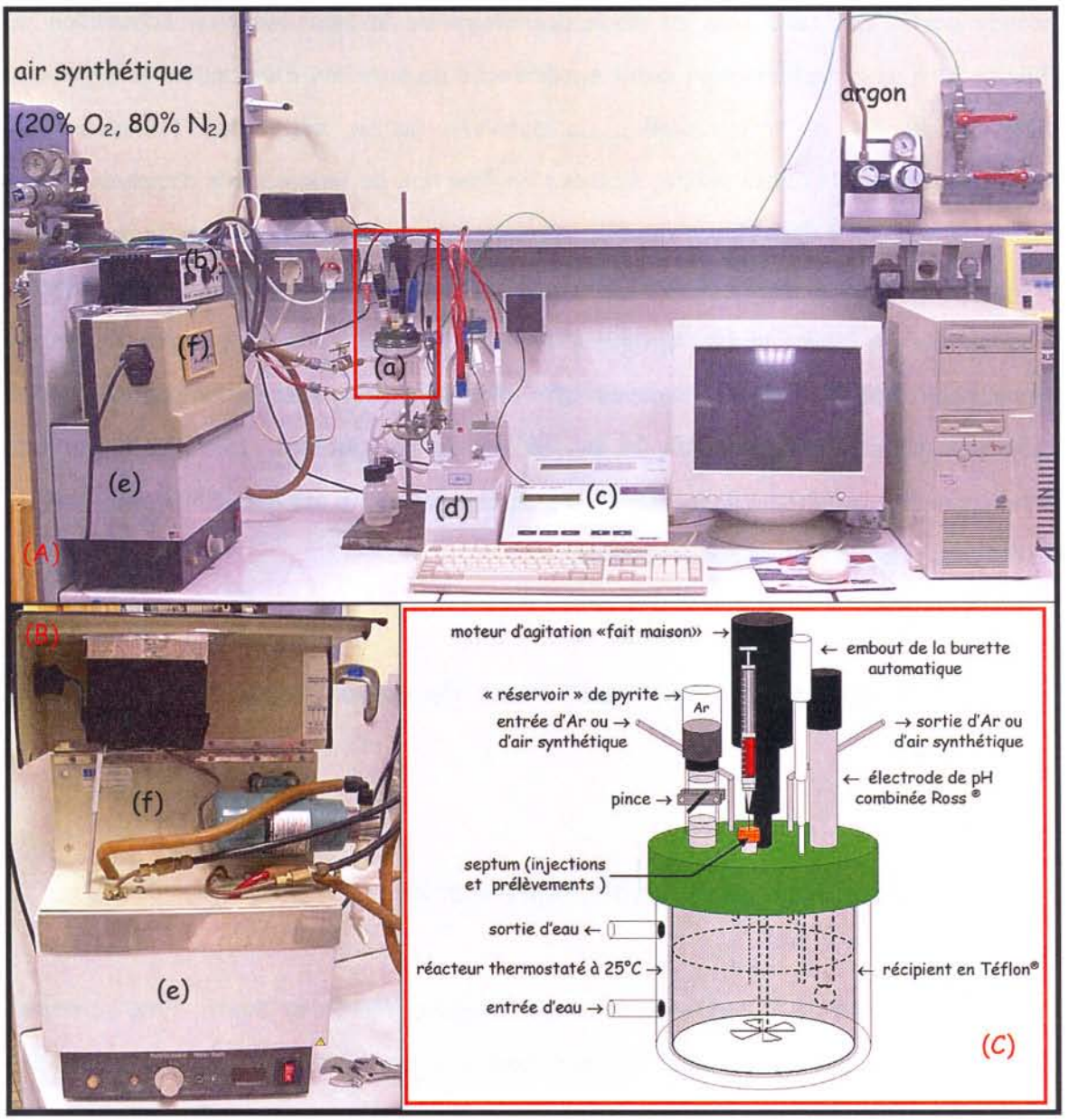


Figure III-A: (A) Vue d'ensemble du dispositif expérimental permettant de suivre en fonction du temps la dissolution/oxydation de la pyrite à pH fixé, sous atmosphère et température contrôlées : (a) réacteur, (b) alimentation du moteur d'agitation, (c) Ph-mètre Metrohm PHM210, (d) burette automatique Metrohm 736 GP Titrino. (B) Système de régulation en température (20°C < T < 85°C): (e) bain thermostaté, (f) système de circulation « fait maison ». (C) Schéma du réacteur « fait maison ».

L'utilisation d'un récipient en Téflon®, de capacité 100 ml (Figure III-A(C)), permet de réduire l'adsorption de particules de pyrite sur les parois. Il est lavé à l'acide nitrique et rincé abondamment à l'eau distillée entre chaque expérience. Ce récipient est placé dans une enceinte en verre à double parois afin de réguler la température à 25 ± 0,1°C par une circulation d'eau. L'enceinte en verre est surmontée d'un couvercle contenant quatre ouvertures principales pour contenir l'électrode de pH combinée (Ross®), le moteur d'agitation avec hélice (alimentation en Figure III-A(A)(b)), le septum pour l'injection des réactifs et les prélèvements de suspension via des seringues (1 ou 2 ml) et le « réservoir » de pyrite. Il comporte également deux orifices pour la circulation d'un gaz (argon ou air synthétique). La burette automatique (d) et le pH-mètre (c) (Figure III-A(A)) régulent automatiquement le pH durant les expériences grâce à une boucle d'asservissement pilotée par une programmation informatique sous le logiciel *test point*.

Le principal avantage de ce montage est de réaliser les suivis de la dissolution/oxydation de la pyrite sous atmosphère contrôlée et sans utiliser un caisson de pompage. Ce dispositif offre ainsi la possibilité de faire des prélèvements pour l'analyse des espèces en solution à des intervalles de temps réduits (notamment en début d'expérience).

III.1.2. Déroulement des expériences

Toutes les solutions sont préparées à partir d'eau Milli-Q (18,2 $M\Omega.cm^{-1}$) dégazée par barbotage d'argon pendant environ 1 heure et sont stockées dans un caisson de pompage (JACOMEX TM) avant utilisation.

La Figure III-B schématise, à partir des suivis de pH en fonction du temps, le déroulement des expériences séquencées en quatre étapes successives :

(i) mise en température (25°C ± 0,1 °C) de 100 ml de la solution d'électrolyte $NaClO_4$ ou NaCl (0,1 M) sous barbotage d'argon. La circulation d'argon évite l'entrée de l'oxygène de l'atmosphère dans le réacteur. Elle est présente durant toute la durée des expériences sauf pour celles réalisées sous barbotage d'air synthétique.

(ii) introduction de la pyrite après un lavage préalable (Partie II.1.4.2.). Cette

étape nécessite environ 1 h 30 d'attente pour la stabilisation du pH. L'agitation de la suspension de pyrite (6 $g.L^{-1}$) permet de maintenir la majorité des particules en suspension dans le réacteur.

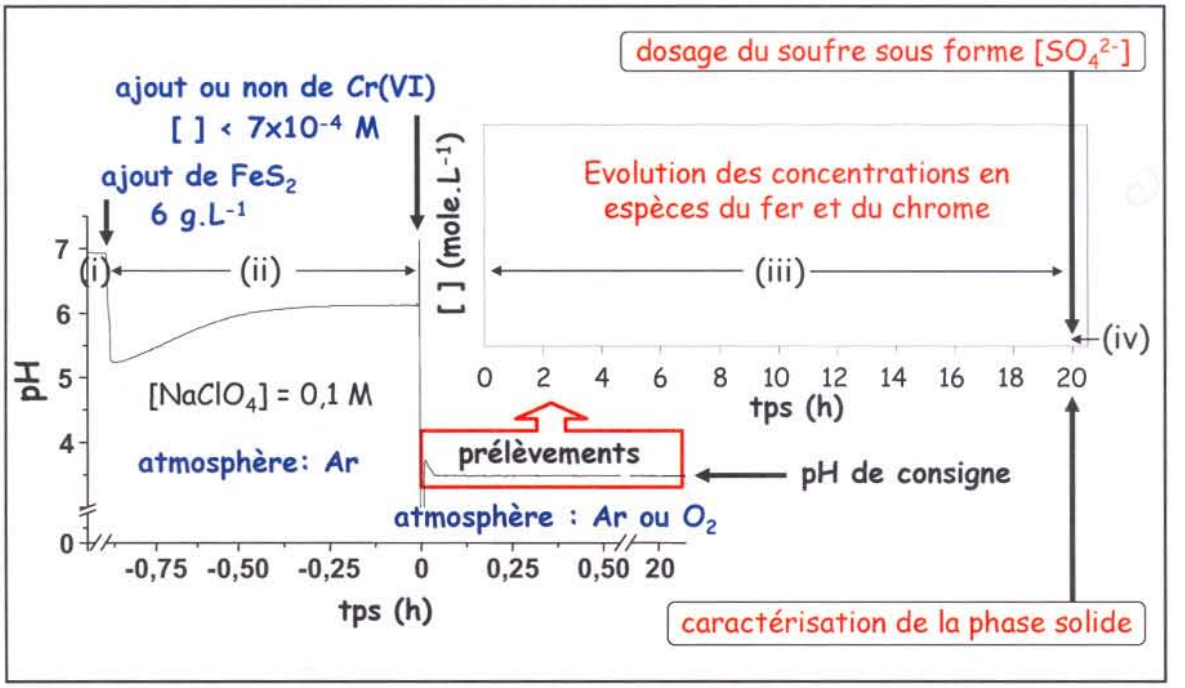


Figure III-B : Schéma général récapitulatif d'une expérience de dissolution/oxydation de la pyrite avec ou sans ajout de chrome (VI) sous atmosphère d'argon ou d'air synthétique. Les étapes (i), (ii), (iii) et (iv) sont définies dans le texte (Partie II.1.2.).

(iii) introduction de 2 ml d'une solution de K_2CrO_4 afin de fixer la concentration initiale de Cr(VI) dans la gamme 1-7x10^{-4} M. Une faible quantité d'$HClO_4$ ou de NaOH est simultanément ajoutée pour donner une valeur de pH de consigne comprise entre 2,0 et 12,0. La concentration et la quantité de chaque solution introduite sont parfaitement déterminées. L'ajustement du pH fixe le temps tps = 0 min de début de suivi de l'oxydation/dissolution de la pyrite. L'échange du gaz de barbotage d'argon en air synthétique s'effectue à cet instant pour les expériences relatives à l'étude de l'influence de l'oxygène dissous. Le pH (enregistré depuis l'étape (ii)) est automatiquement maintenu à la valeur de consigne fixée (± 0,1 unité de pH) via le stand de titrage Methrom par ajout de $HClO_4$ ou de NaOH de concentration connue. Le suivi de concentrations en espèces métalliques débute à tps = 10 min par le prélèvement de 1 ml de suspension pour le dosage de chaque espèce. La suspension est filtrée à travers un filtre à seringue Millipore (0,22

µm) avant analyse par spectroscopie UV-visible dans un laps de temps n'excédant pas 5 minutes. Des prélèvements sont effectués à tps = 30, 60, 120, 180, 240, 1080, 1140 et 1200 minutes.

(iv) filtration de la suspension restante en fin de suivi. La phase solide est séchée sous vide (10^{-2} Torr) et stockée dans le caisson de pompage jusqu'à sa caractérisation. Le filtrat est utilisé pour le dosage des espèces soufrées.

III.1.3. Analyse de la solution par spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie d'absorption moléculaire a été utilisée pour doser les espèces métalliques et les espèces soufrées sous forme de sulfates.

Cette méthode est fondée sur la loi de Beer Lambert : l'absorbance d'un rayonnement monochromatique (Abs.) est proportionnelle au coefficient d'absorption moléculaire ε ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$) spécifique à l'espèce absorbante considérée à une longueur d'onde donnée, à sa concentration C ($mol.L^{-1}$) et à la longueur L (cm) du trajet d'absorption dans le milieu ($Abs. = \varepsilon \times C \times L$). Cette loi est valable pour une absorbance n'excédant pas 1. La concentration est déterminée à partir d'une droite d'étalonnage établie par régression linéaire. L'appareil utilisé est un spectromètre CARY 5-G DU 7500 UV-VIS-NIR (résolution spectrale : 2nm) et les cuves sont en quartz (Hellma 110-QS, 10mm).

III.1.3.1. Dosage des espèces du chrome (Cr(VI) et Cr(tot))

La norme AFNOR NFT 90-043 a été adoptée pour le dosage en solution du Cr(VI) et du Cr(tot) (Cr(III) par différence). En milieu acide, le Cr(VI) et la 1,5-diphénylcarbazide forment un complexe rose-violet absorbant dans le visible à 540 nm (absorbance maximum). La concentration en chrome total est déterminée après oxydation du Cr(III) en Cr(VI) par une solution très acide de permanganate de potassium. Le protocole de dosage et un exemple de droite d'étalonnage ($0 < [Cr(VI)] < 1{,}6 \times 10^{-5}$ M) sont donnés en Annexes (Partie A.2.).

III.1.3.2. Dosage des espèces du fer (Fe(II) et Fe(tot))

Le fer (II) et le fer (tot) (Fe(III) par différence) sont dosés selon la méthode proposée par Charlot (Charlot, 1966). En milieu acide, le fer (II) et la 1,10-orthophénantroline forment un complexe rouge-orangé présentant une absorbance maximale dans le visible à 510 nm. Le fer total est dosé après réduction préalable du Fe(III) par une solution fortement réductrice d'hydroxylamine. Le protocole de dosage et un exemple de droite d'étalonnage ($0 < [Fe(II)] < 8,9x10^{-5}$ M) sont donnés en Annexes (Partie A.3.).

III.1.3.3. Dosage des espèces soufrées sous forme de sulfates

➢ Difficultés inhérentes au dosage des espèces du soufre en solution

La difficulté du dosage des espèces du soufre en solution est directement liée au caractère métastable des espèces de degré d'oxydation inférieur à +VI. La complexité de la chimie du soufre, dont le degré d'oxydation peut varier de -II à +VI, est clairement illustrée par les diagrammes Eh-pH.

La Figure III-C présente un diagramme Eh-pH établi pour une activité totale de $1x10^{-3}$ M. En conditions réductrices, les espèces au degré d'oxydation -II prédominent : H_2S_{aq} est stable pour un pH inférieur à 7 et HS^-_{aq} au-delà. On remarque l'existence d'un domaine limité aux pH acides et à des conditions faiblement oxydantes pour lesquelles le soufre élémentaire est stable. En conditions oxydantes, le soufre est principalement sous les formes sulfates SO_4^{2-} et HSO_4^- aux pH les plus acides. Par ailleurs, les autres espèces aqueuses du soufre (thiosulfate $S_2O_3^{2-}$, sulfite SO_3^{2-}, tétrathionate $S_4O_6^{2-}$) ont également été prises en compte dans l'établissement de ce diagramme mais elles ne sont pas thermodynamiquement stables.

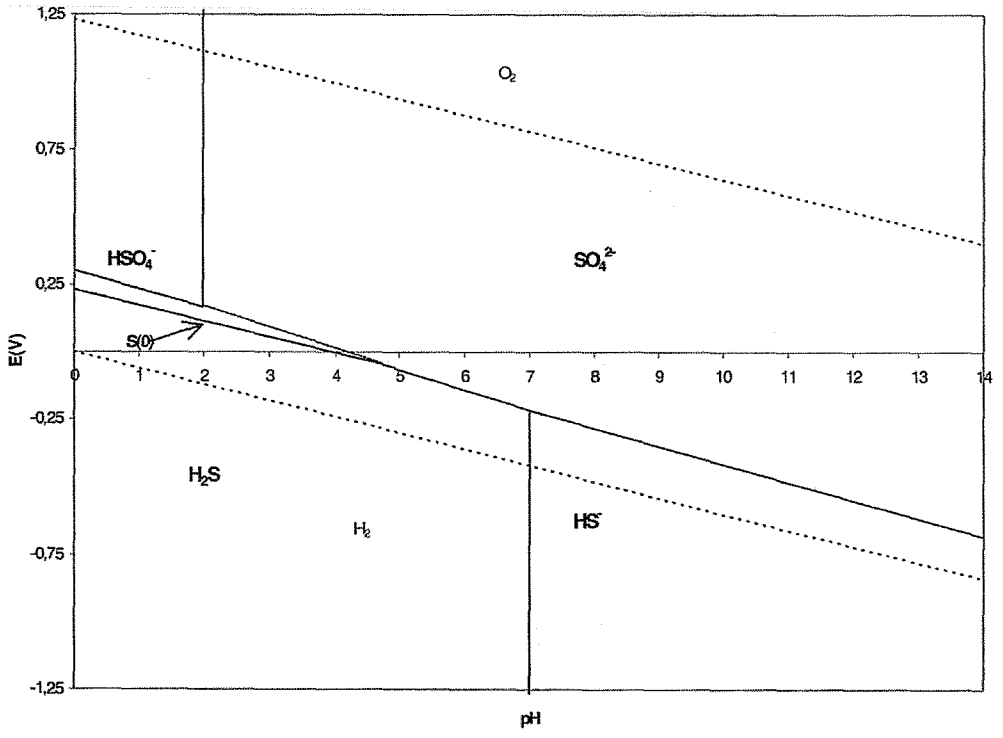


Figure III-C : Diagramme Eh-pH du soufre illustrant les relations entre le S(+VI), le S(-II) et le S(0) pour une activité totale de $1x10^{-3}$ M .

Le second diagramme (Figure III-D) illustre la diversité des espèces du soufre en solution. Il est établi pour une activité de $2x10^{-5}$ M et seules les espèces de degré d'oxydation inférieur à +VI ont été prises en compte. En conditions oxydantes, le soufre est stable au degré +IV. La forme sulfite (SO_3^{2-}) prédomine pour des valeurs de pH supérieures à 7,2. En milieu acide (pH < 2), le dioxyde de soufre correspond à l'équilibre $H_2SO_3 = SO_2 + H_2O$. En conditions moins oxydantes, les espèces polysulfurées apparaissent : les ions thiosulfates ($S_2O_3^{2-}$) et tétrathionates ($S_4O_6^{2-}$). Les thiosulfates se dismutent en soufre élémentaire et en tétrathionates en milieu acide. Enfin, en conditions réductrices, le soufre -II reste l'espèce stable.

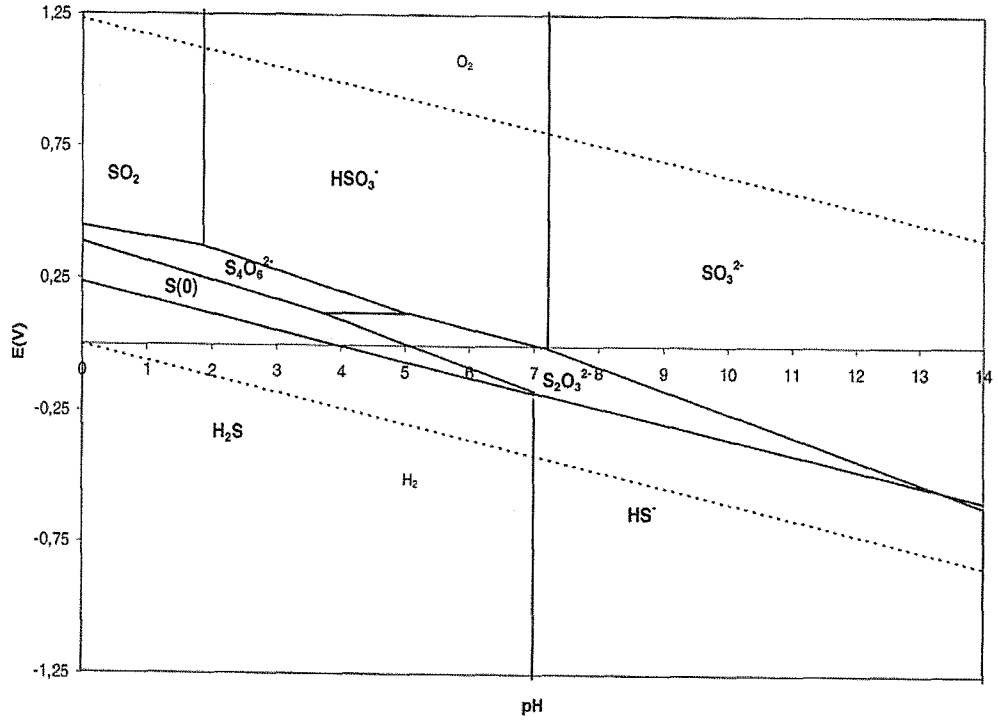


Figure III-D : Diagramme Eh-pH illustrant les relations entre les espèces du soufre de degré d'oxydation inférieur à +VI pour une activité totale de $2x10^{-5}$ M.

L'analyse des espèces du soufre en solution, de degré d'oxydation inférieur à +VI pose ainsi de nombreux problèmes liés à leur caractère métastable comme par exemple les sulfites ou les thiosulfates. D'une part, elles s'oxydent rapidement au contact de l'oxygène de l'air et d'autre part, elles sont susceptibles de réagir entre elles par processus d'oxydoréduction dans le cas de mélanges complexes. Des informations complémentaires sur la chimie des espèces du soufre sont données en Annexes (Partie A.4.). En particulier, les propriétés d'oxydoréduction et de complexation des principales espèces du soufre en solution ($S_2O_3^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}) y sont mentionnées.

Différentes techniques d'analyse sont proposées dans la littérature pour doser les espèces les plus stables du soufre en solution, principalement, les thiosulfates par dosage volumétrique d'oxydoréduction (Charlot, 1966) et les sulfates. Le dosage des sulfates, fondé sur la précipitation des sulfates par un excès de baryum, peut s'effectuer par mesure colorimétrique (Madsen et Murphy, 1981), de turbidité (AFNOR NFT 90-040) et de gravimétrie (AFNOR NFT 90-009). Ces principales méthodes sont applicables à des échantillons dont la concentration en sulfates est supérieure à $1x10^{-3}$ M.

Depuis une dizaine d'années, les techniques séparatives et en particulier l'électrophorèse capillaire (Miura et *coll.*, 1998 ; Padarauskas et *coll.*, 2000 ; de Carvalho et *coll.*, 2000 ; Motellier et Descostes, 2001 ; O'Reilly et *coll.*, 2001) se révèlent particulièrement attractives car elles offrent la possibilité de doser simultanément plusieurs espèces du soufre dans des mélanges complexes. Les analyses sont effectuées dans des conditions de pH bien particulières et en présence de différents agents pour stabiliser les espèces instables du soufre comme par exemple, le formaldéhyde pour les sulfites (Moses et *coll.*, 1984).

Le dosage du soufre selon le protocole décrit par Motellier (Motellier et Descotes, 2001) s'est toutefois avéré inadapté dans le contexte de notre étude. D'une part, dans les conditions de nos expériences, la concentration élevée de l'électrolyte support (0,1 M de $NaClO_4$) masquait complètement l'éventuelle présence de la plupart des espèces du soufre (concentration : environ 10^{-4} M) sur l'électrophorégramme. D'autre part, la présence d'ions Fe(II), Fe(III) et Cr(III), issus de la réaction entre la pyrite et le chrome (VI), interféraient dans l'analyse des espèces du soufre, notamment les thiosulfates et les sulfates, par formation de complexes et/ou de précipités.

Pour les raisons évoquées, notre choix s'est davantage orienté vers le dosage des espèces solubles du soufre sous forme de sulfates, ceux-ci étant le produit final stable de décomposition des espèces du soufre de degré d'oxydation inférieur à +VI. Ce point a nécessité l'adaptation de la méthode au sulfate de baryum proposée initialement par Szkeres et *coll.* (1974).

➢ Présentation de la méthode au sulfate de baryum

Cette méthode de dosage reprend le principe de base de la précipitation quantitative des sulfates par ajout en excès de chlorure de baryum ($[Ba^{2+}]_{ajouté}$) suivant l'équilibre :

Eq. III-1 $BaSO_{4(s)} = Ba^{2+} + SO_4^{2-}$ $K_s = 1{,}1\times10^{-10}$

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

La concentration en baryum en excès ($[Ba^{2+}]_{excès}$) est donnée par la relation suivante :

Eq. III-2 $[Ba^{2+}]_{excès} = [Ba^{2+}]_{ajouté} - [SO_4^{2-}]$

A la différence des techniques de dosage du sulfate proposées dans la littérature (mesures colorimétrique, de turbidité, de gravimétrie), l'excès de baryum ($[Ba^{2+}]_{excès}$) est également précipité quantitativement par ajout de chromate ($[CrO_4^{2-}]_{ajouté}$) en excès ($[CrO_4^{2-}]_{ajouté} >> [Ba^{2+}]_{ajouté}$) suivant l'équilibre :

Eq. III-3 $BaCrO_{4(s)} = Ba^{2+} + CrO_4^{2-}$ $K_s = 2,1\times10^{-10}$

La concentration en chromate en excès ($[CrO_4^{2-}]_{excès}$) est donné par la relation suivante :

Eq. III-4 $[CrO_4^{2-}]_{excès} = [CrO_4^{2-}]_{ajouté} - [Ba^{2+}]_{excès}$

La concentration de chromate en excès est déterminée par la méthode colorimétrique utilisant la diphénylcarbazide décrite dans la Partie III.1.3.1..
Finalement, la concentration en sulfate est obtenue en combinant Eq. III-2 et Eq. III-4 :

Eq. III-5 $[SO_4^{2-}] = [CrO_4^{2-}]_{excès} - ([CrO_4^{2-}]_{ajouté} - [Ba^{2+}]_{ajouté})$

Le protocole de dosage et un exemple de droite d'étalonnage ($0 < [SO_4^{2-}] < 1,4\times10^{-3}$ M) sont donnés en Annexes (Partie A.5.).

Cette méthode a été testée par le dosage d'une solution étalon de sulfate à 1000 ± 2 $mg.L^{-1}$ qui surestime à 1% la quantité en sulfate (moyenne réalisée sur six dosages) et par le dosage de solutions tests de sulfate comportant des perchlorates en forte concentration (0,1M), des ions ferreux, ferriques et chromiques (Tableau III-A). L'ordre de grandeur des concentrations en espèces métalliques (10^{-4} M) est celui attendu dans notre étude. Les résultats ($[SO_4^{2-}]_{dosée}$ et incertitude relative), reportés dans le Tableau

III-A, indiquent que le protocole peut être appliqué au dosage des sulfates en présence d'espèces métalliques du fer et du chrome. L'incertitude relative (100 x ($[SO_4^{2-}]_{dosée}$ - $[SO_4^{2-}]_{préparée}$)/ $[SO_4^{2-}]_{préparée}$) de chaque solution test (S1 à S6) est une valeur moyenne déterminée à partir de trois dosages.

Solution	$[SO_4^{2-}]_{préparée}$ µM	$[Cr^{3+}]$ µM	$[Fe^{3+}]$ µM	$[Fe^{2+}]$ µM	$[SO_4^{2-}]_{dosée}$ µM	incertitude relative (%)
S1	400	400	-	-	415	3,8
S2	400	40	-	-	415	3,8
S3	400	-	200	200	413	3,3
S4	400	-	20	20	415	3,8
S5	1200	400	-	-	1215	1,3
S6	1200	-	200	200	1215	1,3

Tableau III-A : Composition chimique de solutions tests de sulfate préparées en milieu $NaClO_4$ (0,1 M) pour différentes concentrations d'espèces métalliques (Cr(III), Fe(III), Fe(II)) et concentrations en sulfate déterminées à partir de la méthode au sulfate de baryum.

III.1.4. Préparation des échantillons de pyrite

L'échantillon utilisé est une pyrite de synthèse en poudre (Alfa Aesar, 99,9%). Elle a été choisie pour les raisons suivantes :

- l'absence d'impureté(s) métallique(s) (exemple : arsenic (de Donato et *coll.*, 1993)), souvent présentes dans les phases natives, évite d'interférer dans les processus réactionnels d'oxydation de la pyrite,
- son aire spécifique, supérieure à celle des pyrites natives, augmente considérablement le nombre de sites réactifs, permettant ainsi de réaliser des expériences dans des échelles de temps et de concentration accessibles en laboratoire.

III.1.4.1. Caractéristiques morphologiques

Une analyse en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de la pyrite a été

réalisée afin d'évaluer la granulométrie de la poudre et la dispersion en taille des particules. La microphotographie (Figure III-E) montre que les tailles des cristaux sont variables, d'une centaine de nanomètres à plusieurs microns. Les cristaux ont majoritairement un diamètre compris entre 200 et 400 nm. Par ailleurs, une isotherme d'adsorption au krypton (BET) donne une surface spécifique de cet échantillon légèrement inférieure à 1 $m^2.g^{-1}$ avec une porosité moyenne de 10 nm.

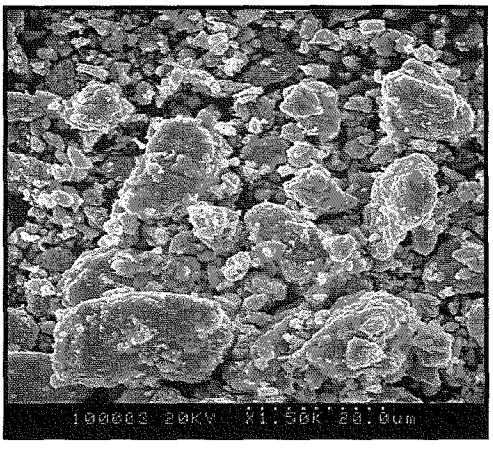


Figure III-E : Microphotographie (MEB) de la poudre de pyrite de synthèse Alfa Aesar (grossissement X1500).

La caractérisation des plus petites particules par Microscopie Electronique à Transmission (MET) combinée au spectromètre à dispersion d'énergie (SDE) (Figure III-F) indique que l'échantillon est monocristallin (cliché de diffraction formé de taches) et que le rapport stœchiométrique S/Fe est de 2,0 ± 0,1.

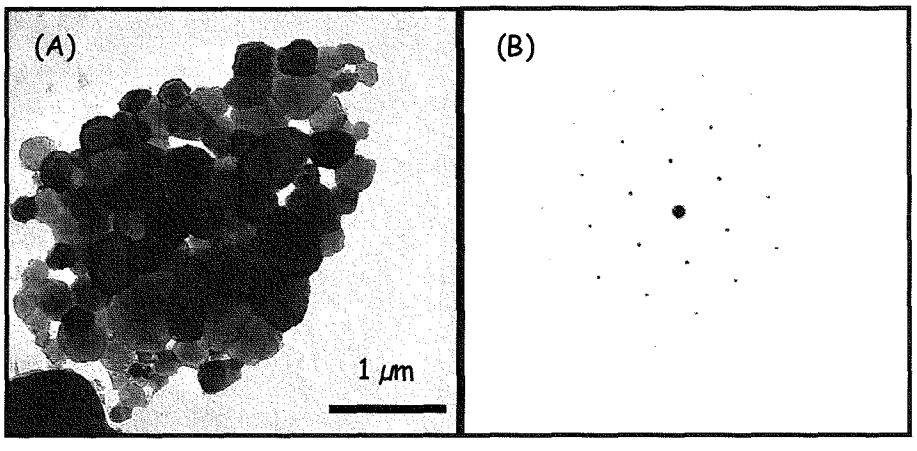


Figure III-F : Analyse par MET de la poudre de pyrite de synthèse Alfa Aesar : (A) Microphotographie, (B) Cliché de diffraction (axe de zone [111]).

III.1.4.2. Procédure de lavage

La réactivité de la pyrite vis-à-vis de l'oxygène atmosphérique (Morth et Smith, 1966 ; Jerz et *coll.*, 2003) nécessite une procédure de lavage afin d'éliminer en surface la présence de produits d'oxydation comme les sulfates et les (oxyhydr)oxydes de fer. Cette étape permet d'obtenir un état de surface parfaitement contrôlé et reproductible entre chaque expérience.

La poudre de pyrite est agitée pendant deux heures dans de l'eau distillée décarbonatée et dépourvue d'oxygène. Un flacon laveur, spécialement dédié à cette procédure de lavage, a été conçu au laboratoire afin de s'affranchir de l'utilisation contraignante du caisson de pompage. Un schéma du flacon et la procédure de lavage sont présentés en Annexes (Partie A.6.). Après lavage, la suspension de pyrite est filtrée, séchée sous vide (10^{-2} Torr) et stockée sous argon jusqu'à son utilisation. Une analyse systématique de l'état chimique de surface de l'échantillon est effectuée par XPS avant chaque expérience.

Les spectres XPS des niveaux Fe($2p_{3/2}$) et S(2p) avant et après lavage sont présentés en Figure III-G. Avant lavage, le spectre du niveau Fe ($2p_{3/2}$) (Figure III-G(A)) présente, en plus de la composante Fe(II)-S de la pyrite à 707,2 eV, d'importantes contributions entre 709 et 716 eV caractéristiques d'environnements de type Fe(II)-O et/ou Fe(III)-S et Fe(III)-O (Nesbitt et *coll.*, 1998 ; Thomas et *coll.*, 1998). Ils révèlent la présence d'(oxyhydr)oxydes de fer et de fer trivalent en surface de la pyrite. La disparition de ces composantes après lavage traduit l'efficacité de celui-ci. Elle est également prouvée par la disparition de sulfate (composantes des niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ respectivement à 169,0 et 167,8 eV, Brion, 1980) après lavage (Figure III-G(B)). Les composantes à 162,9 et 161,7 eV sont respectivement caractéristiques des niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ du S(-I) de la pyrite (Mycroft et *coll.*, 1990).

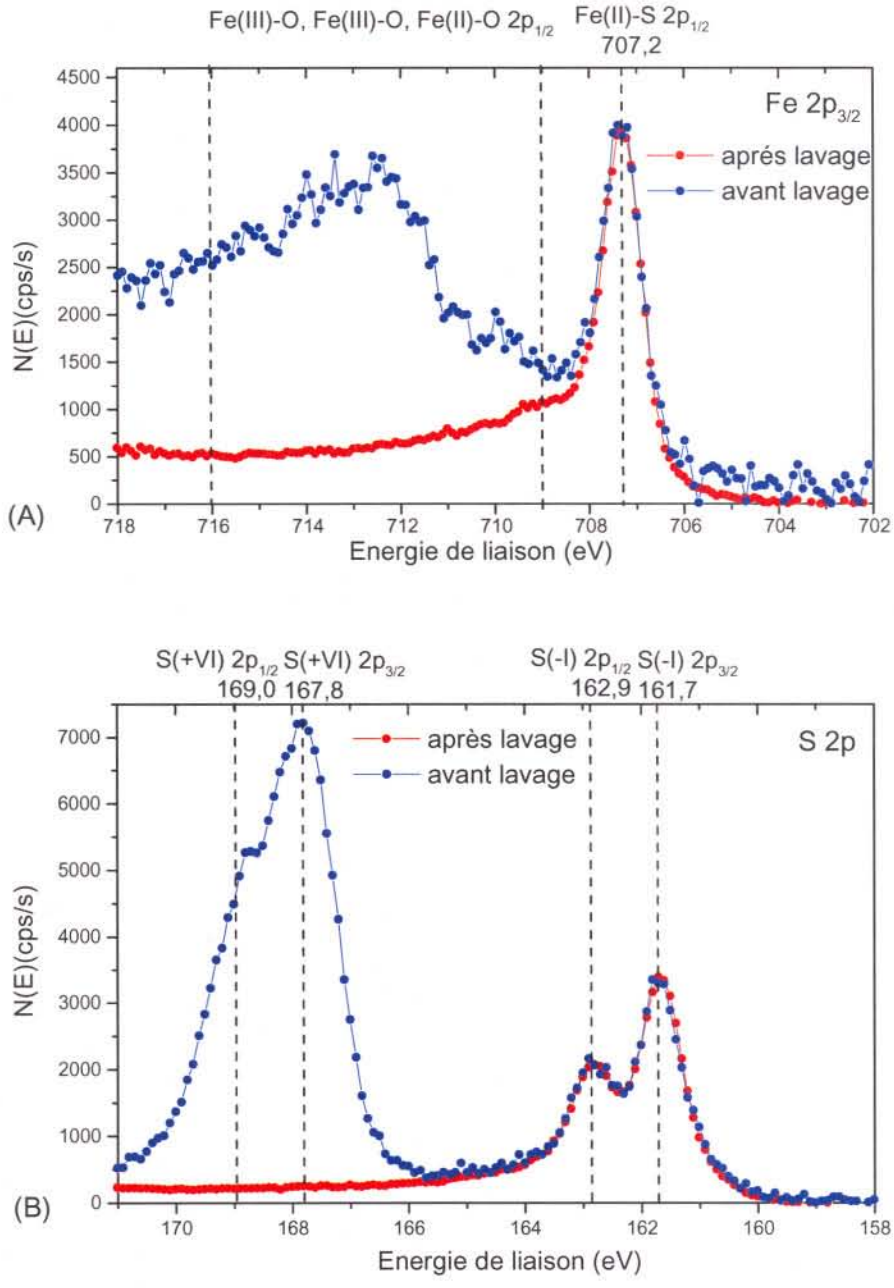


Figure III-G : Spectres XPS des niveaux Fe($2p_{3/2}$) (A) et S(2p) (B) de la pyrite avant et après lavage.

De même, les spectres Raman présentés en Figure III-H révèlent l'élimination, après lavage, d'oxydes de fer de type hématite (α-Fe_2O_3) et goethite (γ-FeOOH), par la disparition des déplacements Raman à 199 et 276 cm^{-1} (de Faria et *coll.*, 1997 ; Partie A.7.). Les déplacements Raman à 340 et 377 cm^{-1} (Sourisseau et *coll.*, 1991) sont caractéristiques des modes de vibration E_g et A_g de la pyrite décrits dans la partie I.2.1.2..

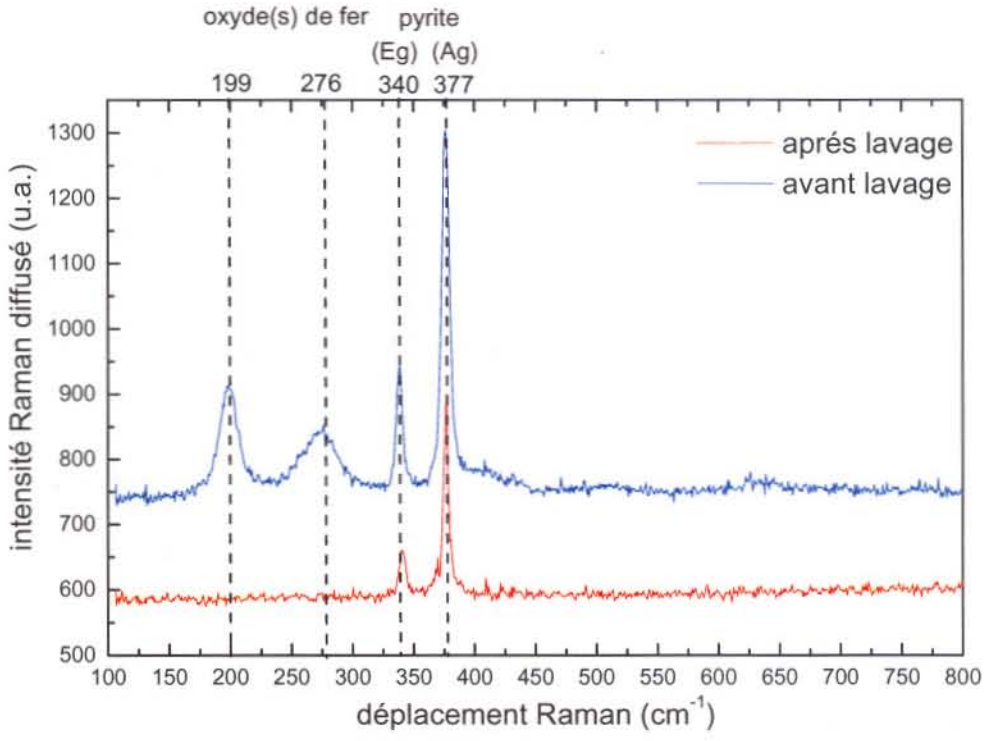


Figure III-H : Spectres Raman de la pyrite avant et après lavage (longueur d'onde et puissance laser : 488nm, 20mW ; faisceau focalisé à la surface de l'échantillon sur environ $2\mu m^2$).

D'autres protocoles de lavage par des solutions acides (HCl, HNO_3, H_2SO_4) suivis de rinçages multiples (eau distillée, acétone, ...) ont été proposés dans la littérature (Goldhaber, 1983 ; McKibben et Barnes, 1986 ; Moses et *coll.*, 1987, Leclerc et Bauer, 1990). L'analyse de surface par XPS d'échantillons de pyrite traités selon ces procédures n'indique pas de différence significative par rapport au lavage à l'eau. Celles-ci, plus contraignantes que le protocole de lavage adopté, n'ont donc pas été retenues pour cette étude.

III.2. Synthèse des échantillons de gibbsite

Cette seconde partie présente le mode opératoire de la synthèse de l'échantillon de gibbsite adopté pour cette étude ainsi que sa caractérisation par spectroscopie Raman confocal avant expérience de sorption.

III.2.1. Protocole adopté

Les échantillons de gibbsite ont été synthétisés par cristallisation en milieu basique (Partie I.3.1.3.) à partir d'une solution sursaturée d'aluminate. L'aire spécifique, la proportion d'aire latérale, la forme et la taille des cristaux de gibbsite sont fortement influencées par les conditions de synthèse (température, valeur de R = [NaOH] / [Al], temps de cristallisation). Le protocole de synthèse le plus adapté à notre étude est celui proposé par Sweeger et *coll.* (2001) car il permet de synthétiser rapidement et préférentiellement des cristaux de gibbsite de grande taille (quelques microns).

La gibbsite est obtenue par cristallisation spontanée du minéral, au sens thermodynamique, à partir d'une solution sursaturée d'aluminate de sodium (ou « liqueur de Bayer »), préparée par dissolution d'aluminium métallique (Péchiney, pureté 98%) dans une solution de soude concentrée (3M, sds, pureté 99%), R = [NaOH] / [Al] = 1,9 :

Eq. II-4 $$Al_s^0 + OH_{aq}^- + 3H_2O = Al(OH)_{4\,aq}^- + \frac{3}{2}H_{2\,g} \qquad K_1 = 10^{76.4}$$

La constante d'équilibre de cette réaction est très grande. La réaction a lieu en réacteur ouvert ce qui contribue à déplacer l'équilibre vers la droite par dégazage de dihydrogène du milieu réactionnel. On peut supposer que cette réaction est totale. La réaction de cristallisation (Eq. II-5) est quant à elle moins quantitative et beaucoup plus lente, elle débute lorsque tout l'aluminium métallique est consommé par la réaction décrite par Eq. II-5.

Eq. II-5 $$Al(OH)_{4\,aq}^- = Al(OH)_{3\,s} + OH_{aq}^- \qquad K_2 = 10^{0.12}$$

Pendant la cristallisation, le réacteur est thermostaté à 80°C et agité plusieurs fois par jour. La phase cristalline obtenue au bout de quatre jours est lavée plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les résidus de la synthèse (Na^+, OH^-, ...) puis séchée dans un dessiccateur.

Ce protocole permet de synthétiser des cristaux de gibbsite de forme hexagonale de

diamètre supérieur à 10 µm surmontés de petits hexagones comme le montre la Figure III-I).

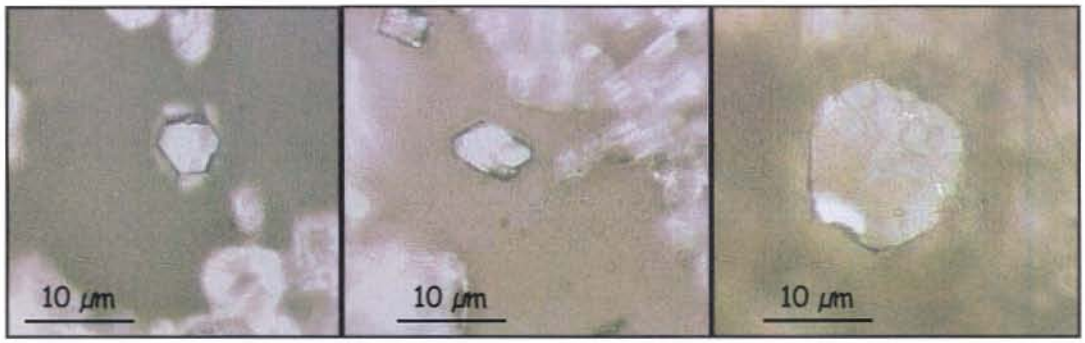


Figure III-I : Cristaux de gibbsite synthétisés selon le protocole proposé par Sweegers et *coll.* (2001) (images obtenues par microscopie confocale).

III.2.2. Contrôle de pureté

Avant expérience de sorption, l'échantillon synthétisé a été analysé par spectroscopie Raman afin de s'assurer que la phase obtenue est majoritairement de la gibbsite pure, c'est-à-dire qu'elle ne comprend pas ou peu d'autres formes cristallines (bayerite, ...), ni d'autre phase plus ou moins bien cristallisée. Le Tableau III-B donne les nombres d'onde de référence des modes actifs en diffusion Raman relatifs à la gibbsite et à la bayerite dans la région des modes d'élongation des groupements OH. Ces valeurs, comparées à celles de l'échantillon synthétisé (Figure III-J), indiquent que la phase est essentiellement composée de gibbsite. De plus, la faible largeur des pics à mi-hauteur révèle que celle-ci est bien cristallisée.

Bayerite (Phambu, 1996)	Gibbsite (Phambu, 1996)	Gibbsite (Wang et *coll.*, 1996)
3652 ± 1	3617 ± 1	3623
3549 ± 2	3524 ± 1	3526
3542 ± 1	3510	3519
3450 ± 2	3433 ± 1	3433
3438 ± 2	3370	3370
3421 ± 1	3362 ± 1	3363

Tableau III-B : Tableau récapitulatif des nombres d'onde en cm^{-1} des modes d'élongation des groupements OH de la bayerite et de la gibbsite.

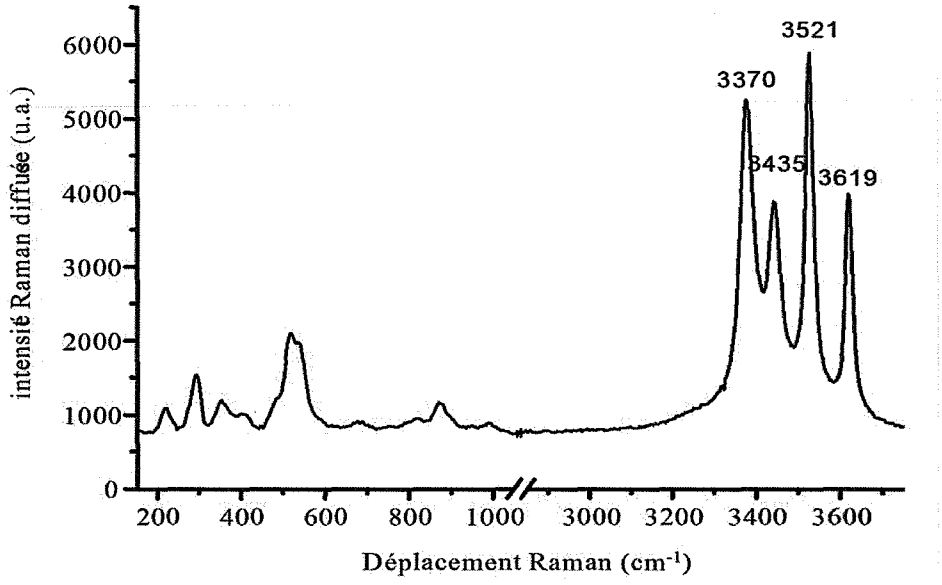


Figure III-J : Spectre Raman de la phase synthétisée (longueur d'onde et puissance laser : 488nm, 20mW ; faisceau focalisé à la surface de l'échantillon sur environ 2μm^2).

III.3. Techniques d'analyse de la phase solide à différentes échelles

Cette troisième partie présente les techniques d'analyse de la phase solide à différentes échelles de caractérisation :

- quelques microns pour les spectroscopies de photoélectrons X (XPS), d'absorption X (XANES et EXAFS) et de diffusion Raman couplé à un microscope confocal,
- inférieur au micron pour la spectroscopie optique en champ proche (SNOM) et la Microscopie Electronique à Transmission (MET).

Le principe de chaque technique est évoqué et les appareils sont présentés. Un intérêt tout particulier est apporté à la spectroscopie en champ proche optique du fait de son développement récent et de son originalité.

III.3.1. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X ou XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse directe et non destructive des surfaces. Elle permet d'effectuer une analyse élémentaire semi-quantitative ainsi que la spéciation des espèces

présentes à la surface d'un solide. Pour un élément chimique donné, une cartographie de surface du solide est possible à l'aide de l'appareil présenté en seconde partie.

III.3.1.1. Principe

Cette technique est fondée sur l'effet photoélectrique qui correspond à l'émission d'électrons par un matériau après irradiation d'un flux de photons d'énergie élevée $h\nu$ connue. D'après le principe de conservation de l'énergie, l'énergie cinétique des électrons émis (appelés photoélectrons) est donnée par la relation :

Eq. III-6 $E_{cinétique} = h\nu + E_i(N) - E_f(k,N-1)$

où $E_i(N)$ est l'énergie totale du système initial à N électrons et $E_f(k, N-1)$, l'énergie totale du système final à N-1 électrons, l'électron provenant d'un niveau k (électron de cœur ou de valence).

En définissant une énergie de liaison (E_L) :

Eq. III-7 $E_L = E_f(k,N-1) - E_i(N)$,

la relation précédente (Eq. III-6) devient alors :

Eq. III-8 $E_{cinétique} = h\nu - E_L$

D'après le théorème de Koopmans, les orbitales définissant l'énergie $E_f(k,N-1)$ restent figées lors du processus de photoémission, E_L représente alors l'énergie de liaison de l'électron sur l'orbitale considérée. L'éjection de l'électron est caractéristique d'un niveau donné n_{ij} d'un élément X et se produit avec une certaine probabilité de transition ou section efficace de photoionisation notée $\sigma_{X,nij}$, spécifique de la nature de l'élément, de l'orbitale considérée et de l'énergie du photon incident. La distance parcourue par les photoélectrons dans le solide avant émission est définie par un libre parcours moyen (λ) qui représente la distance moyenne parcourue entre deux chocs inélastiques. Il dépend fortement de l'énergie cinétique du photoélectron et de la nature du solide. Plusieurs relations empiriques ont été proposées dans la littérature pour accéder à ce paramètre dont celle de Seah et Dench (1979) :

Eq. III-9 $\lambda = \frac{538}{E_{cinétique}^2} + a \times 0{,}41\sqrt{a \times E_{cinétique}}$ (Å) pour les éléments simples

où a correspond à l'épaisseur d'une couche atomique.

Les spectromètres XPS analysent principalement des énergies cinétiques comprises entre 100 et 1500 eV correspondant à des valeurs de λ comprises entre 0,5 et 5 nm. Ces faibles valeurs confèrent à la spectroscopie de photoélectron X le caractère d'analyse de surface où l'on considère généralement que 95% du signal provient d'une couche de surface dont l'épaisseur n'excède pas 3λ (une dizaine de couches atomiques).

L'éjection d'un photoélectron peut conduire à plusieurs états finals liés entre autres au couplage spin-orbite (a), aux structures satellites (b) ou à la structure multiplet (c) (multiplicité d'états finals) :

(a) ***Couplage spin-orbite :*** La dégénérescence des orbitales p, d et f est partiellement levée par le couplage dans l'état final entre le spin de l'électron et le moment orbital, que l'on appelle couplage spin-orbite. Il faut alors considérer le moment cinétique total associé au nombre quantique j. La dégénérescence d'un état j est 2j+1 et il faut alors prendre en compte les orbitales $np_{1/2}$ et $np_{3/2}$, $nd_{3/2}$ et $nd_{5/2}$, $nf_{5/2}$ et $nf_{7/2}$ .... Tous les niveaux sont donc dédoublés à l'exception des niveaux s.

(b) ***Structures satellites :*** Parfois, le phénomène de photoémission ne se limite pas à un processus à un seul électron. Le bilan en énergie doit alors tenir compte de plusieurs transitions électroniques. L'énergie du photon incident est partagée entre le photoélectron et l'énergie nécessaire pour promouvoir un électron des niveaux les moins liés vers un état vide quantifié (« shake-up ») ou non quantifié (« shake-off »). La conséquence est que l'énergie cinétique portée par le photoélectron est alors diminuée de la quantité d'énergie nécessaire pour provoquer cette transition. En d'autres termes, des structures satellites apparaissent soit sous forme de pics (« shake-up ») soit sous forme de bande (« shake-off ») du coté haute énergie de liaison du pic de photoémission.

(c) ***Structure multiplet :*** On obtient plusieurs états finals lorsqu'un atome possède des électrons non appariés sur la couche de valence. C'est le cas par exemple des niveaux d des métaux de transition. Après ionisation d'un niveau de cœur, il peut se produire un couplage entre les électrons non appariés et l'électron rendu célibataire après émission du photoélectron. Il est alors possible de prédire le nombre de configurations pour un niveau d'énergie donné. Gupta et Sen (1974) ont calculé les structures multiplets pour les ions libres de différents métaux de transition dont le fer en site octaédrique est en configuration haut spin. Ils ont ainsi montré que le nombre d'électrons non appariés détermine le nombre de pics multiplets tandis que l'intensité et l'écart en énergie de liaison sont fonction du numéro atomique de l'élément considéré.

Par ailleurs, la spectroscopie XPS permet d'effectuer la spéciation des éléments en surface. En effet, l'énergie de liaison peut subir de petites variations appelées déplacements chimiques corrélables à des états de valence, de coordination ou de degré d'oxydation (Grimblot, 1995). Chaque déplacement chimique est déterminé par rapport un état de référence correspondant à l'élément pur. Cette technique apporte également des informations semi-quantitatives sur les éléments présents en surface à partir de la mesure de l'intensité des pics de photoémission.

Ces informations de surface sont obtenues après traitement pour la correction éventuelle des effets de charge (d), le lissage des spectres (e), le tracé de la ligne de base (f) et la décomposition des pics (g) :

(d) ***Correction des effets de charge :*** Dans le cas d'échantillons isolants, l'émission des photoélectrons induit à la surface du solide un excédent de charges positives qui déplace l'ensemble des énergies de liaison mesurées vers des valeurs plus élevées. Afin de corriger cet effet de charge, les spectres de l'échantillon sont calibrés par rapport à une valeur de référence. Le niveau 1s du carbone aliphatique de contamination dont l'énergie de liaison est de 284,6 eV est généralement utilisé.

(e) ***Lissage des spectres :*** Cette opération est utile notamment dans le cas où le signal de photoémission est de très faible intensité. Elle consiste à réduire le bruit par filtrage par transformée de Fourier.

(f) ***Tracé de la ligne de base :*** Les signaux XPS caractéristiques reposent sur un fond spectral important qu'il faut soustraire afin d'obtenir une estimation la plus précise possible de l'aire de chaque pic. Pour les fonds spectraux relativement parallèles à l'axe des abscisses (énergie de liaison), l'utilisation d'une ligne de base linéaire est adaptée. Par contre, lorsque la déclivité résultant du fond continu est importante, une ligne de base non linéaire doit être choisie. La méthode de Shirley (1972) est la plus courante et sera utilisée lors de cette étude.

(g) ***Décomposition des pics :*** Elle permet de déterminer, dans une enveloppe spectrale complexe, la répartition des signaux élémentaires d'une orbitale dans un environnement chimique donné. Un pic de photoémission est décrit à l'aide de quatre paramètres : la position du maximum du pic en énergie de liaison, la largeur à mi-hauteur, la hauteur, la forme du pic (gaussienne, lorentzienne, combiné, ...). La décomposition est réalisée en fixant certains de ces paramètres et en créant des relations entre eux selon les connaissances chimiques (exemples : couplage spin orbite, déplacement chimique) que l'on détient des signaux élémentaires. Mathématiquement, un grand nombre de solutions existe mais pour être acceptable, le résultat doit être compatible avec la chimie du système étudié et les caractéristiques des signaux doivent être raisonnables, notamment pour la largeur à mi-hauteur et le déplacement chimique.

III.3.1.2. Appareillage

La Figure III-K présente l'appareil XPS (KRATOS Axis Ultra ^{DLD}). Il est constitué de deux enceintes à ultravide (chambres de préparation (a) et d'analyse (b)) et de deux groupes de pompage indépendants (c) et (d) assurant le vide. Les échantillons en poudre sont déposés sur une bande autocollante conductrice en cuivre et les échantillons, sous

forme de plaquettes, sont directement posés sur la barre de transfert pouvant accueillir 5 échantillons à la fois (e). La barre est introduite successivement dans la chambre de préparation où les échantillons subissent un dégazage (eau, solvant, ...) ($P < 10^{-10}$ bar) puis dans la chambre d'analyse ($P < 10^{-12}$ bar). Pour les échantillons altérables à l'air, il est possible de les préparer via une boite à gants (f) afin d'éviter tout contact avec l'oxygène de l'air lors de la fixation des échantillons sur la barre. La chambre d'analyse est équipée d'une source de rayons X monochromatique (g) émettant les radiations Kα de l'aluminium (1486,6 eV) et d'une source de rayons X non monochromatisée (non visible sur la Figure III-K) pouvant émettre les radiations Kα de l'aluminium (1486,6 eV) ou du magnésium (1253.6 eV). L'analyseur hémisphérique (h) compte simultanément les photoélectrons ayant des énergies différentes grâce à un détecteur multicanaux DLD (Delay-Line Detector, 115 canaux). En plus de l'analyse spectroscopique classique (Figure III-L), cette appareil offre la possibilité de cartographier la surface de l'échantillon pour un élément chimique donné (énergie de liaison fixée).

En mode analyse spectroscopique (Figure III-L(A)), les photoélectrons sont focalisés à l'entrée de l'analyseur hémisphérique à l'aide de lentilles électrostatiques et magnétiques qui diminuent considérablement l'angle de collection des photoélectrons. Un spot d'électrons, inférieur à 15 μm de diamètre, est ainsi obtenu à l'entrée de l'analyseur. L'application d'une différence de potentiel entre la sphère interne et la sphère externe de l'analyseur permet la distinction des photoélectrons par des trajectoires (rayons de courbure) différentes en fonction de leurs énergies cinétiques. A la sortie de l'analyseur, les photoélectrons sont comptabilisés simultanément en fonction du temps à l'aide du détecteur multicanaux DLD. Ainsi, un spectre de photoémission représente le nombre de photoélectrons exprimé en coups par seconde en fonction de l'énergie de liaison en eV. La résolution spectrale obtenue est de 0,5 eV.

En mode imagerie (Figure III-L(B)), l'ouverture de la fente d'entrée de l'analyseur hémisphérique est plus importante. Les photoélectrons sont acheminés directement vers un analyseur cylindrique en passant au travers de l'analyseur hémisphérique sans en y être déviés. Les photoélectrons sont également comptabilisés par le détecteur DLD pour une valeur d'énergie cinétique fixée par l'analyseur cylindrique. Une image « chimique »

(200μm x 200μm, 400μm x 400μm ou 800μm x 800μm) de la surface de l'échantillon pour un élément est obtenue avec une résolution spatiale de 5 μm.

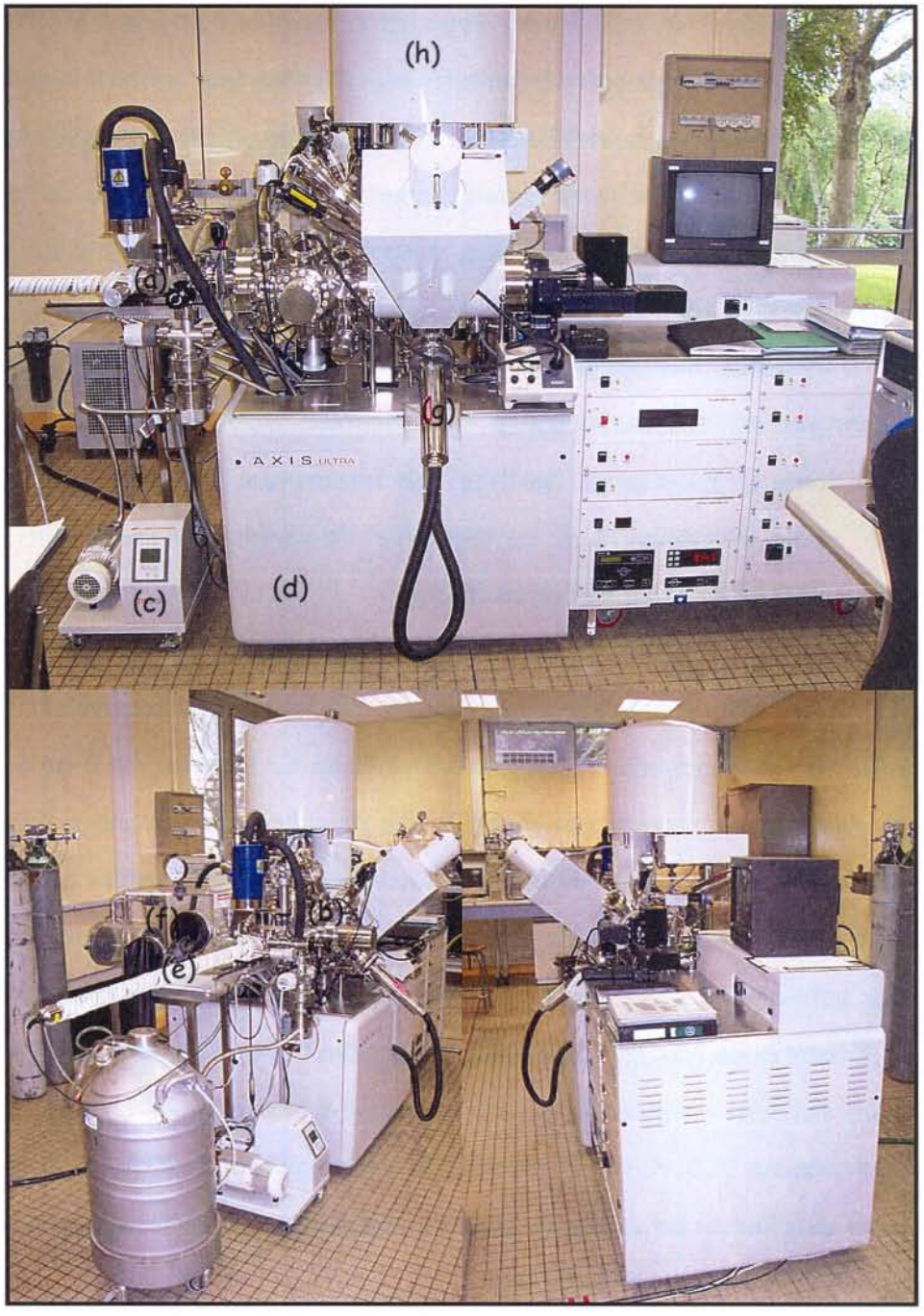


Figure III-K : Vue d'ensemble de l'appareil XPS (KRATOS Axis Ultra ^{DLD}): (a) chambre de préparation, (b) chambre d'analyse, (c) & (d) groupes de pompage indépendants, (e) barre de transfert, (f) boite à gants (g) source de rayon X monochromatique (Al Kα (1486.6 eV), (h) analyseur hémisphérique équipé d'un détecteur DLD (Delay-Line Detector, 115 canaux).

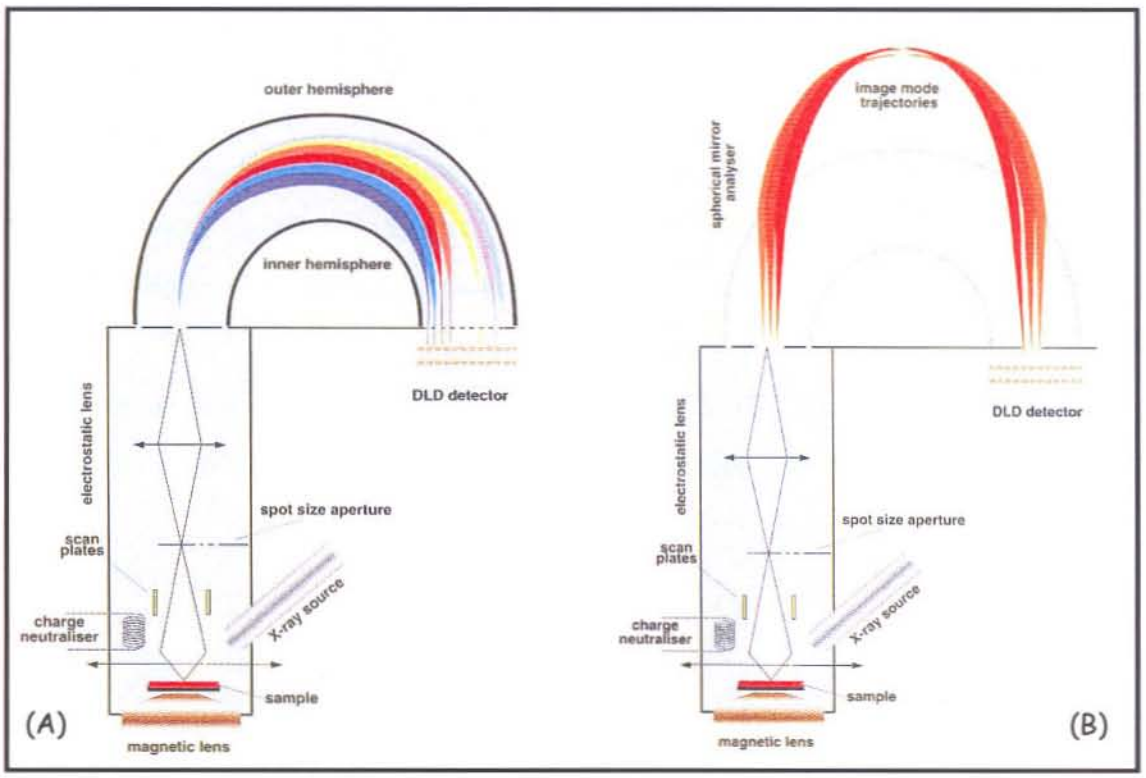


Figure III-L : Configurations de l'appareil XPS (KRATOS Axis Ultra ^{DLD}): (A) mode d'analyse spectroscopique, (B) mode imagerie.

Un exemple de spectre XPS du niveau 2p du soufre et une cartographie d'un éclat de pyrite d'environ 800 µm sur 500 µm sont présentés en Figure III-M. La décomposition du spectre met en évidence 3 degrés d'oxydation du soufre, l'espèce majoritaire étant du S(-I) caractéristique de la pyrite. La cartographie est obtenue en collectant tous les photoélectrons d'énergie de liaison 162 eV (S(-I) $2p_{3/2}$) sur une surface de 0,64 mm^2 (temps d'acquisition : 2 minutes).

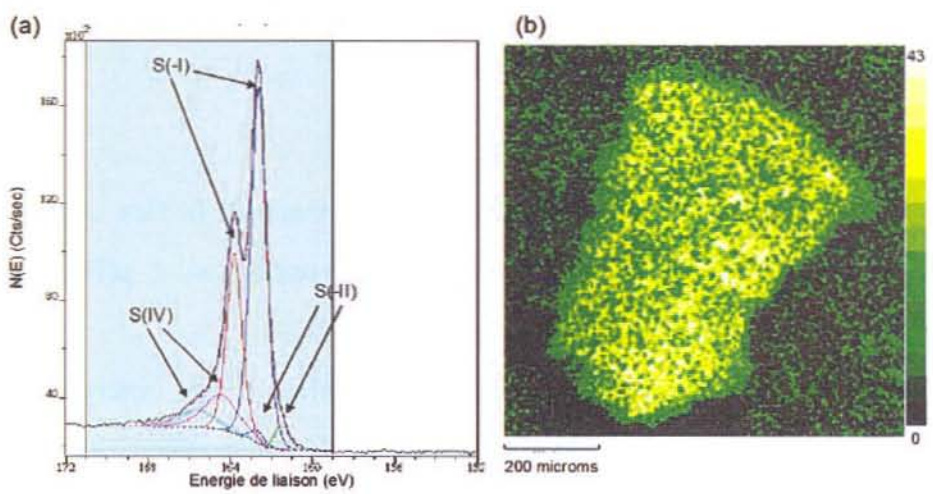


Figure III-M : (a) spectre XPS du niveau S_{2p} (résolution spectrale : 0,5 eV) obtenu sur un éclat de pyrite cartographié en (b) (E_L= 162 eV, résolution spatiale : 5 µm).

III.3.2. Les spectroscopies d'absorption X (XANES et EXAFS)

Les spectroscopies d'absorption X apportent des informations sur :

- la structure électronique d'un atome considéré (degré d'oxydation) par absorption de rayons X au voisinage d'un seuil de photoinisation (XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure),
- l'environnement de cet atome (distances interatomiques, nature et nombre d'atomes voisins) par absorption de rayons X éloignés du seuil de photoinisation (EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure).

III.3.2.1. Principe

A la différence de la spectroscopie de photoélectrons (XPS), les spectroscopies d'absorption X correspondent essentiellement à la photoexcitation des couches profondes K(1s), L(2s, 2p), ... d'un atome absorbeur considéré. En absorption X, l'absorption est mesurée en fonction de l'énergie des rayons X alors qu'en XPS, on irradie à énergie fixe et on mesure l'énergie des photoélectrons. La source de rayons X pour les expériences d'absorption doit être monochromatique, continûment accordable et intense sur toute la gamme de longueur d'onde considérée. Actuellement les sources les mieux adaptées à ce type de mesure sont les sources de rayonnement synchrotron (anneaux de stockage).

L'intensité du faisceau de rayons X transmis au travers de l'échantillon suit une loi d'atténuation de type exponentielle (Beer Lambert) :

Eq. III-10 $I = I_0 \exp(-\mu(E_{RX})x)$

où I_0 et I représentent respectivement le flux incident de photons X d'énergie E_{RX} et transmis par l'échantillon d'épaisseur x et $\mu(E_{RX})$ correspond au coefficient d'absorbance.

Le coefficient d'absorbance $\mu(E_{RX})$ présente, à des énergies parfaitement répertoriées, une succession de discontinuités correspondant aux seuils E^j_0 de photoionisation des couches K, L, M de tous les éléments j contenus dans l'échantillon. Par conséquent le rapport des flux I_0/I présentera aussi ces discontinuités.

Différents processus physiques conduisent à des structures distinctes du spectre d'absorption X selon la valeur de E_{RX}. Un exemple de spectre d'absorption du seuil K du Nickel est donné en Figure III-N, le seuil K correspondant à l'excitation d'un électron 1s.

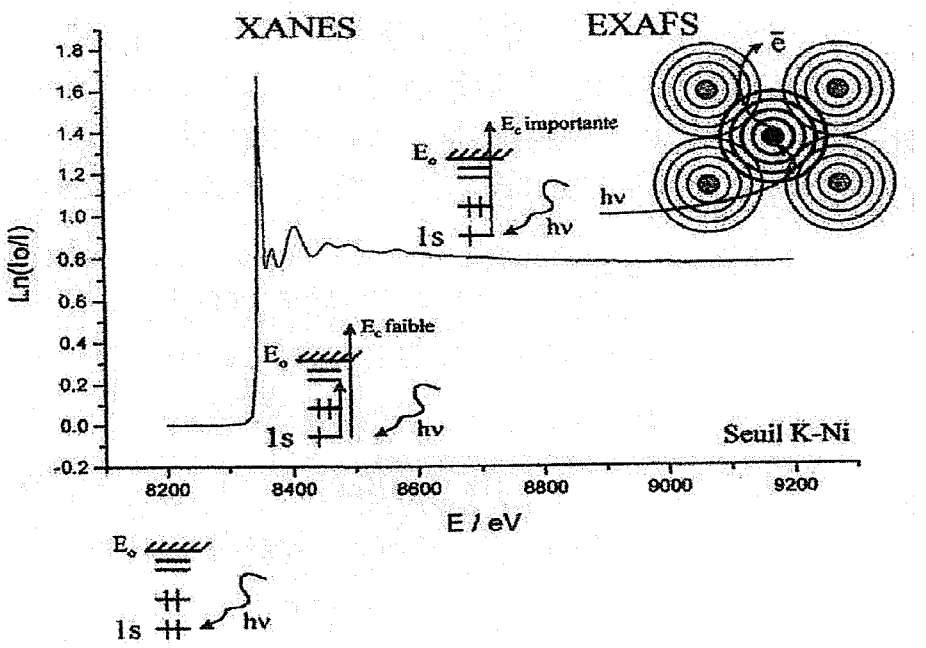


Figure III-N : Spectre d'adsorption (seuil K du nickel) pour le solide moléculaire $CsNi[Cr(CN)_6]$ (Initiation à la spectroscopie d'absorption X (EXAFS), Montpellier (juin 2001)).

Lorsque l'énergie du photon est suffisante pour exciter un électron 1s de l'atome absorbeur mais reste inférieure à l'énergie d'ionisation E_0, les transitions électroniques ont lieu vers les premiers niveaux occupés. Dans l'exemple présenté en Figure III-N, ces transitions impliquent les premiers niveaux partiellement remplis, non liants ou faiblement antiliants, auxquels participent les orbitales 3d du métal. Elles interviennent avant la « rampe » d'absorption : cette région est appelée pré-seuil.

Lorsque l'énergie du photon augmente sans dépasser E_0, des transitions vers les états du continuum surviennent. Le photoélectron est alors émis avec une énergie cinétique faible et un libre parcours moyen important. Il est alors impliqué dans des phénomènes de diffusion multiple avec les atomes environnants. Cette région de spectre s'étend de quelques eV en dessous du seuil à environ 50 eV au-delà. Elle est appelée spectre XANES. Ces structures prés du seuil contiennent donc des informations sur l'ordre local autour de l'atome absorbeur et sur sa structure électronique.

La partie EXAFS s'étend, quant à elle, de 50 à 1000 eV au-delà du seuil d'absorption et correspond à l'éjection de l'électron de cœur vers les états du continuum avec une énergie cinétique importante. Le libre parcours moyen est alors plus faible. Le photoélectron est essentiellement impliqué dans des phénomènes de diffusion simple avec les atomes entourant l'atome absorbeur. L'onde émise par ce photoélectron est rétrodiffusée par les proches voisins, ce qui génère dans l'état final, des interférences entre onde incidence et onde rétrodiffusée. Ces interférences, constructives ou destructives, sont à l'origine des variations sinusoïdales de $\mu(E_{RX})$ en fonction de E_{RX}. Ces oscillations sont fonction de l'environnement atomique. L'analyse du signal EXAFS apporte donc des renseignements structuraux locaux, pour chaque couche atomique notée j, entourant l'atome absorbeur noté i. Il est possible de déterminer notamment :

- la distance R_{ij} de chaque atome de la couche centrale
- le nombre d'atome N_j constituant la couche j
- le facteur de Debye-Waller σ_j traduisant le désordre statique et thermique

On définit $\chi(E_{RX})$ (Eq. III-11) qui représente la composante oscillante de $\mu(E_{RX})$ autour de sa valeur atomique, normalisée à l'absorption de fond $\mu_0(E_{RX})$ par :

Eq. III-11 $$\chi(E_{RX}) = \frac{\mu(E_{RX}) - \mu_0(E_{RX})}{\mu_0(E_{RX})}$$

Pour relier $\chi(E_{RX})$ aux paramètres structuraux, il est nécessaire de convertir l'énergie E_{RX} en vecteur d'onde k du photoélectron selon l'expression :

Eq. III-12 $$k = \sqrt{\frac{2m(E_{RX} - E_0)}{\hbar^2}}$$

$\chi(k)$, fonction d'interférence représentant une somme de sinusoïdes dans le formalisme onde courbe et diffusion multiple, s'exprime alors :

Eq. III-13 $$\chi(k) = \sum \frac{N_j . S_i(k) F_j(k)}{k . R_j^2} \times e^{-2\sigma_j^2 . k^2} \times \sin\left(2k . R_{ij} + \phi_{ij}(k)\right) \times e^{-2R_j/\lambda_j}$$

La somme des fonctions sinusoïdales est effectuée sur toutes les couches j différentes par nature et /ou par la distance des atomes rétrodiffuseurs. $F_j(k)$ est l'amplitude de rétrodiffusion de chaque atome N_j avec un facteur σ_j, situé à la distance R_{ij}. ϕ_{ij} est le déphasage total subit par le photoélectron. Le terme $e^{-2Rj/\lambda j}$ représente les

pertes inélastiques dans le processus de diffusion produites par les atomes voisins et le milieu entre les atomes. λ_j est le libre parcours moyen des électrons j. $S_i(k)$ est le facteur de réduction d'amplitude à l'atome central i engendrée par des phénomènes d'interférences liés à la présence des autres atomes.

Les spectres d'absorption X sont détectés le plus souvent par émission secondaire. En effet, l'excitation d'un électron d'une couche de cœur se solde par la création d'une lacune électronique profonde, une telle configuration est instable et relaxe immédiatement vers un état d'équilibre par des mécanismes secondaires. Ces mécanismes peuvent être radiatifs, non radiatifs et mixtes :

- le mécanisme le plus simple est celui de l'émission de fluorescence qui permet de transférer la lacune d'une couche de cœur vers un niveau moins profond, puis éventuellement d'effectuer « une cascade ascendante » vers les niveaux de valence par une fluorescence de moins en moins énergétique.
- les transitions biélectroniques de type Auger conduisent à substituer deux lacunes moins profondes à la lacune initiale. Ces transitions biélectroniques sont connues pour être accompagnées ou suivies d'émissions radiatives de faible intensité voire d'une luminescence UV-visible.

Ces émissions secondaires de photons de fluorescence X et de luminescence UV-visible, ou même d'électrons Auger, permettent d'obtenir indirectement toutes les informations contenues dans les spectres d'absorption X (EXAFS et XANES). Il suffit de collecter tous les photons (ou électrons) secondaires émis et d'analyser les variations de ce signal en fonction de l'énergie E_{RX} des photons X incidents provoquant l'excitation primaire.

Pour extraire les oscillations EXAFS et l'information structurale qui en découle, une procédure, détaillée en Annexes (Partie A.8.), en plusieurs étapes est nécessaire :

- soustraction de l'absorption atomique et normalisation de $\mu(E_{RX})$ pour obtenir $\chi(E_{RX})$ (Eq. III-11),
- passage dans l'espace k (Eq. III-12), vecteur d'onde du photoélectron,
- double déconvolution à transformée de Fourier,
- simulation des ondes sinusoïdales (contributions individuelles aux oscillations EXAFS) pour finalement obtenir le nombre de voisins de type j et leurs distances

par rapport à l'atome absorbant i.

Les signaux EXAFS sont extraits à l'aide du programme développé par Michalovicz (1990) au LURE. Une description complète de la procédure classique de l'analyse EXAFS est donnée en Annexes (Partie A.8.).

III.3.2.2. Appareillage

Les analyses ont été effectuées sur la ligne "LUCIA" (Line for Ultimate Characterisation by Imaging and Absorption) temporairement basée au synchrotron SLS (Villigen, près de Zürich, Suisse) qui constitue la première ligne du synchrotron SOLEIL (gamme d'énergie : 0,8 - 8 keV, taille du faisceau sur l'échantillon : 4x5 μm^2 depuis février 2005).

La Figure III-O présente une vue d'ensemble du spectromètre d'absorption X. Les spectres d'absorption sont obtenus par détection de fluorescence X et traités par le logiciel EXAFS 98-ppc.

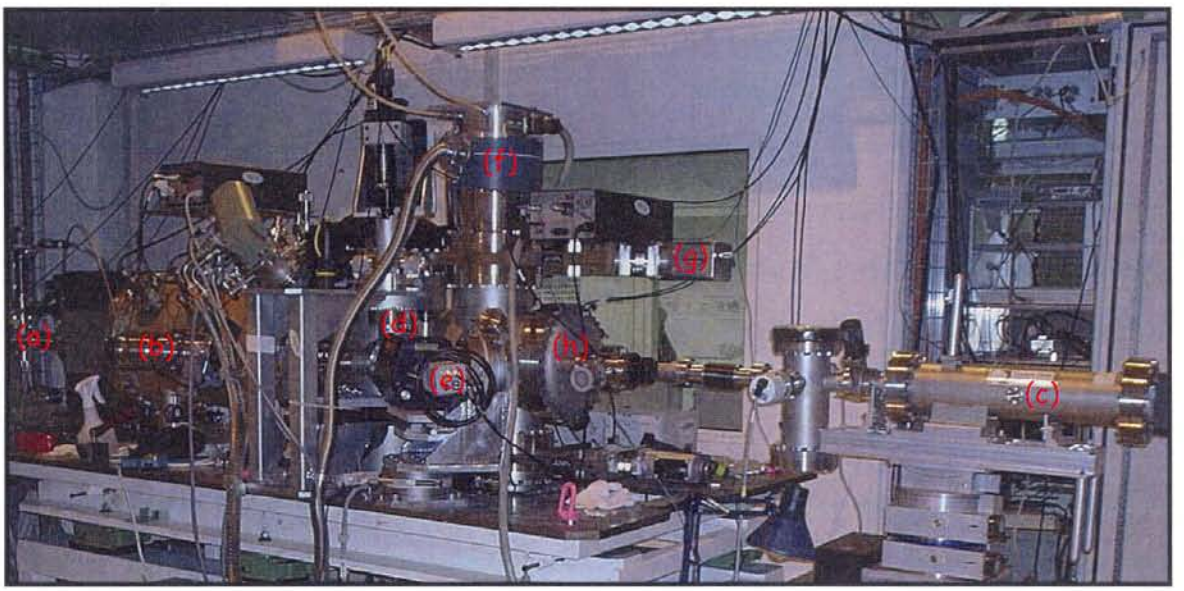


Figure III-O : Dispositif expérimental de la ligne "LUCIA" permettant l'obtention de spectres EXAFS et XANES : (a) faisceau monochromatisé X, (b) dispositif de focalisation du faisceau X, (c) dispositif optique d'alignement du faisceau X, (d) chambre d'analyse, (e) observation de l'échantillon à l'aide d'une caméra couleur CCD (grossissement X300), (f) pompe turbo ultravide, (g) vanne d'isolement de la chambre d'analyse, (h) détecteur par fluorescence X.

III.3.3. La spectroscopie Raman en mode microscope confocal

Cette spectroscopie permet d'identifier, par une empreinte spectrale bien caractéristique, une phase minérale à partir de mesures d'énergie vibrationnelle spécifiques à chaque type de liaison. Le couplage de cette technique à un microscope confocal offre la possibilité de sonder des hétérogénéités à l'échelle micronique.

III.3.3.1. Principe

La spectroscopie de diffusion Raman est fondée sur les interactions lumière-matière mettant en jeu les différents niveaux d'énergie de rotation ou vibration des molécules. Une molécule comportant *N* atomes peut être assimilée à un système mécanique à *3N* degrés de liberté. En retirant les mouvements d'ensemble, soit trois rotations et trois translations, il reste *3N-6* mouvements attribuables à des vibrations moléculaires. On peut associer à chacun de ces mouvements de vibration une valeur de fréquence $\upsilon_1, \upsilon_2, \upsilon_3, \ldots, \upsilon_{3N-6}$ et chaque niveau d'énergie $E_{Q,k}$ associé dans l'approximation de l'oscillateur harmonique est repéré par le nombre quantique de vibration *k* = 0, 1, 2, ... et par υ_Q la fréquence de vibration moléculaire Q (Eq. III-14) :

Eq. III-14 $$E_{Q,k} = \left(k + \frac{1}{2}\right) h\upsilon_Q$$

La diffusion Raman est liée à la variation de la polarisabilité d'une molécule lors d'une transition vibrationnelle. La polarisabilité d'une molécule reflète l'aptitude de déformation du nuage électronique sous l'action d'un champ électrique $\vec{E}_0$ pour acquérir un moment dipolaire induit $\vec{\mu}_{induit}$. L'équation générale (Eq. III-15) rend compte de cette propriété pour tout type de molécule (isotrope ou anisotrope) :

Eq. III-15 $$\vec{\mu}_{induit} = \overline{\overline{\alpha}}\vec{E}_0$$

Si on soumet une molécule à une onde électromagnétique $\vec{E}$ de fréquence υ_0 (Eq. III-16):

Eq. III-16 $$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\upsilon_0 t)$$

l'expression du moment dipolaire induit devient :

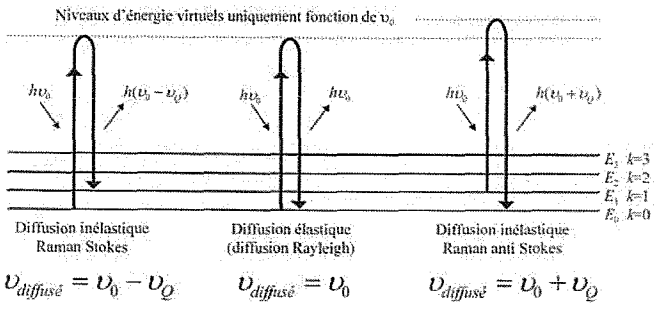
Eq. III-17 $$\vec{\mu}_{induit} = \overline{\overline{\alpha}}\vec{E}_0(\cos 2\pi\upsilon_0 t)$$

Au cours de la vibration moléculaire à la fréquence υ_Q, le nuage électronique est périodiquement déformé en fonction de la distance entre les atomes provoquant un changement de la polarisabilité moléculaire. L'expression simplifiée du moment dipolaire induit devient alors :

Eq. III-18 $$\vec{\mu}_{induit} = \overline{\overline{\alpha}}_0\vec{E}_0\cos 2\pi\upsilon_0 t + \sum_Q \left(\frac{\partial\overline{\overline{\alpha}}}{\partial Q}\right)_{Q=0} \frac{Q_0\vec{E}_0}{2}\left[\cos 2\pi(\upsilon_0 - \upsilon_Q)t + \cos 2\pi(\upsilon_0 + \upsilon_Q)t\right]$$

Comme le moment dipolaire induit présente trois composantes à trois fréquences différentes υ_0, υ_0-υ_Q et υ_0+υ_Q, la molécule diffuse dans tout l'espace trois rayonnements de fréquences distinctes. Le principe de la diffusion Raman et la présentation générale d'un spectre Raman sont illustrés dans la Figure III-P.

(a)



(b)

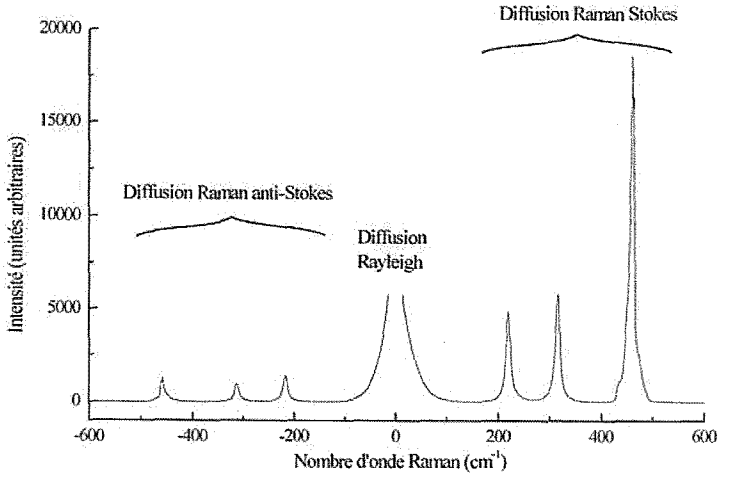


Figure III-P : (a) principe de la diffusion Raman. υ_0 est la fréquence de la source d'excitation (faisceau laser). E_0 est le niveau d'énergie vibrationnel fondamental ; E_1, E_2,... sont des niveaux d'énergie vibrationnels excités. Dans cet exemple, $h\upsilon_Q=E_1-E_0$, (b) présentation générale d'un spectre Raman.

Le premier terme à la fréquence υ_0 correspond à la diffusion élastique, la molécule n'a ni gagné, ni cédé de l'énergie. Les deux autres termes correspondent à la diffusion inélastique ou diffusion Raman lors de la vibration moléculaire. Cette diffusion peut avoir lieu à plus basse fréquence υ_0-υ_Q ou à plus haute fréquence υ_0+υ_Q, ce qui correspond respectivement à la diffusion Raman Stokes (RS) et à la diffusion Raman Anti-Stokes (RAS). La diffusion Raman Stokes correspond à une diffusion de lumière de plus faible énergie (à plus basse fréquence, donc à une longueur d'onde plus élevée). La molécule a gagné de l'énergie en passant par exemple de l'état vibrationnel fondamental *k=0* à un état vibrationnel excité *k=1*. La diffusion Raman Anti-Stokes correspond à une diffusion de lumière de plus forte énergie (à plus haute fréquence, donc à plus petite longueur d'onde). La molécule a cédé de l'énergie en passant par exemple d'un état vibrationnel *k=1* à l'état fondamental *k=0*. Les transitions vibrationnelles sont gouvernées par des règles de sélection dans l'approximation de l'oscillateur harmonique. D'un point de vue pratique, un spectre Raman est généralement représenté en nombres d'onde relatifs à la raie excitatrice utilisée, encore appelés nombres d'onde Raman $\overline{\upsilon}_Q$. La raie excitatrice correspond alors au zéro et la position d'une raie Raman est déterminée par l'écart en cm^{-1} par rapport à la raie excitatrice. Cet écart correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux vibrationnels mis en jeu.

III.3.3.2. Appareillage

Le système optique dispersif du spectromètre Raman Jobin-Yvon T64000 comporte des réseaux holographiques, un détecteur CCD refroidi à l'azote et un microscope confocal. Ce dernier élément permet l'analyse de solides avec une résolution spatiale de l'ordre du micron. L'excitation est obtenue à l'aide d'un laser Spectra-Physics laser Stabilite 2017 (488 ou 514 nm).

➢ Le système optique dispersif

Le système optique dispersif est constitué de deux ensembles indépendants, un double monochromateur et un spectrographe. Le double monochromateur, encore appelé

pré-monochromateur, comporte deux réseaux plans holographiques de 1800 traits par millimètre et le spectrographe comporte le détecteur CCD et un réseau qui disperse la lumière issue du pré-monochromateur. Le spectromètre peut être utilisé en configuration passage direct ou mode triple soustractif.

En passage direct (Figure III-Q), le faisceau incident, composé de la diffusion élastique et de la diffusion Raman de l'échantillon, traverse un filtre coupe bande (filtre notch) à la fréquence de la raie laser excitatrice utilisée qui élimine la diffusion Rayleigh. Le faisceau, dépourvu de la diffusion élastique, pénètre le spectrographe par la fente F_3 et est dispersé par le réseau du spectrographe. La résolution spectrale est uniquement fonction de la dispersion du réseau du spectrographe, comme en mode triple soustractif. Cette configuration enregistre le spectre Raman à partir de 300 cm^{-1} de la raie excitatrice.

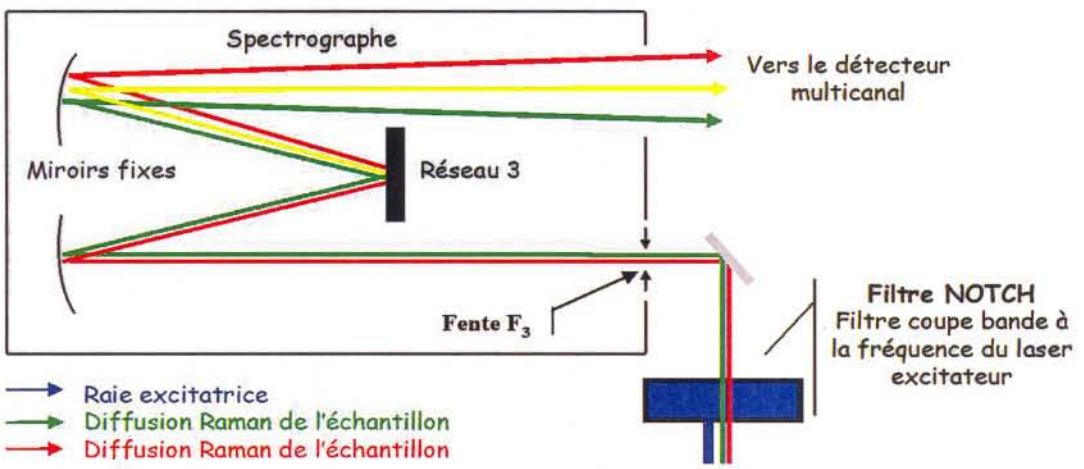


Figure III-Q : Configuration passage direct.

En mode triple soustractif (Figure III-R), le faisceau incident pénètre le pré-monochromateur par la fente d'entrée F_1. Le premier réseau disperse le faisceau incident et le second réseau concentre la lumière dispersée dans la fente de sortie F_{23} du pré-monochromateur. Le faisceau issu de la fente F_{23} est alors dispersé par le réseau du spectrographe et la résolution spectrale est uniquement déterminée par la dispersion de ce dernier réseau. La diffusion élastique est éliminée par l'intermédiaire de réseaux à 1800 traits par millimètre qui permettent une bonne dispersion du faisceau. Cette

configuration enregistre le spectre Raman à partir d'une dizaine de cm^{-1} de la raie excitatrice, ce qui représente le domaine des basses fréquences Raman (10 - 500 cm^{-1}).

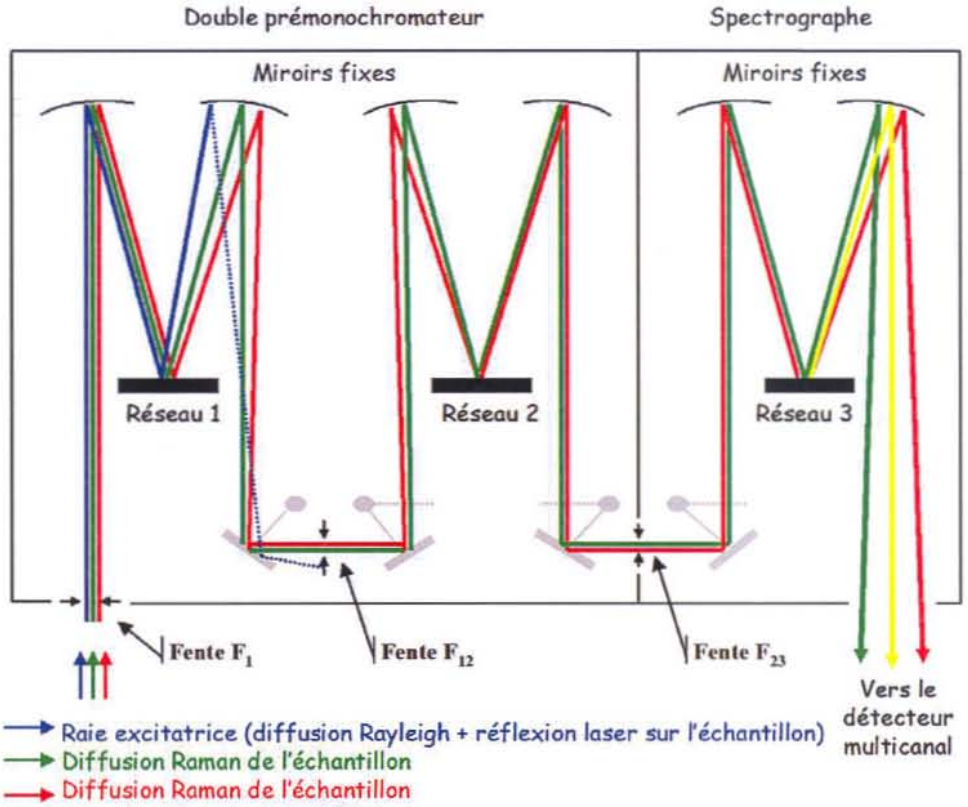


Figure III-R : Configuration triple soustractif.

➢ Le détecteur et la résolution spectrale

Le détecteur multicanal est une caméra CCD refroidie à l'azote liquide. Le Tableau III-C donne un aperçu des différentes résolutions spectrales que l'on obtient en fonction du type de réseau et de la longueur d'onde en mode triple soustractif ou passage direct. En général, les spectres des échantillons de pyrite sont enregistrés en mode triple soustractif en utilisant des réseaux holographiques de 1800 traits.mm^{-1}. La résolution spectrale est de 2 cm^{-1} en utilisant la source excitatrice à 514 nm. Les échantillons de gibbsite sont analysés en mode passage direct avec un réseau holographique de 600 traits.mm^{-1} afin d'obtenir une gamme spectrale d'environ 2600 cm^{-1} en une seule acquisition, la résolution spectrale est de 10 cm^{-1} (λ = 514nm).

λ (nm)	Réseau / Grandeur	150 traits/mm	300 traits/mm	600 traits/mm	1200 traits/mm	1800 traits/mm	3600 traits/mm
400	Dispersion	640,23	317,97	156,38	74,66	46,55	14,91
	Résolution	51,86	25,76	12,67	6,04	3,77	1,21
	Gamme spectrale	17701,08	8791,23	4323,59	2064,20	1287,01	412,23
500	Dispersion	409,09	202,74	99,11	46,35	27,83	4,26
	Résolution	33,14	16,42	8,02	3,75	2,25	0,34
	Gamme spectrale	11310,52	5605,35	2740,19	1281,48	769,44	117,78
600	Dispersion	283,62	140,23	68,07	31,03	17,68	-
	Résolution	22,97	11,36	5,51	2,51	1,43	-
	Gamme spectrale	7841,53	3877,08	1882,00	857,92	488,82	-
700	Dispersion	208,02	102,59	49,41	21,83	11,53	-
	Résolution	16,85	8,31	4,00	1,77	0,93	-
	Gamme spectrale	5751,34	2836,41	1366,09	603,55	318,78	-
800	Dispersion	158,98	78,19	37,33	15,87	7,46	-
	Résolution	12,88	6,33	3,02	1,28	0,60	-
	Gamme spectrale	4395,48	2161,80	1032,10	438,77	206,25	-
900	Dispersion	125,38	61,49	29,07	11,79	4,52	-
	Résolution	10,16	4,98	2,35	0,96	0,37	-
	Gamme spectrale	3466,51	1700,07	803,73	325,97	124,97	-

Tableau III-C : Résolution spectrale en mode triple soustractif ou passage direct. La dispersion est donnée en cm^{-1}/mm sur le détecteur. La résolution (en cm^{-1}) est calculée sur trois pixels consécutifs (3x l'intervalle spectral d'un pixel). La gamme spectrale (en cm^{-1}) correspond à l'étendue en nombre d'onde du domaine spectral obtenu en une seule acquisition.

➢ Le microscope confocal et la résolution spatiale

Depuis sa création, par le Hollandais Van Loeuvenhook en 1590, le microscope optique associe une source de rayonnement à une optique de transmission qui assure l'agrandissement de l'objet observé et un détecteur permettant de visualiser l'image. Les distances entre la source de rayonnement, l'échantillon et le détecteur sont très grandes par rapport à la longueur d'onde du rayonnement utilisé, ce qui correspond au **champ lointain**. La résolution spatiale est limitée par les phénomènes de diffraction définie par le **critère de Rayleigh**. Il stipule que deux points ne sont distingués par un instrument que si la distance qui les sépare est supérieure à $\lambda/(2n\sin\theta)$, où λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé, n est l'indice optique du milieu ambiant et θ le demi-angle

d'ouverture du système optique imageur. Ce résultat, exprimé sous la forme d'un critère, est en fait l'équivalent, pour la propagation d'onde, du principe d'indétermination de Heisenberg en mécanique quantique (mécanique ondulatoire).

Au début du XXéme siècle, les recherches de Minski (1957), sur la limite de résolution spatiale liée à la longueur d'onde de la source de rayonnement, ont permis la naissance de la microscopie confocale. Un gain en résolution spatiale latérale de 30% est obtenu par rapport au microscope optique classique. Malheureusement, il est toujours impossible de résoudre des structures séparées de $\lambda/2$.

Le principe de la microscopie optique confocal est illustré à la Figure III-S. La source lumineuse est disposée en amont d'un diaphragme A placé au point de focalisation image de l'objectif, formant ainsi une source ponctuelle qui est focalisée sur l'échantillon par l'objectif. La lumière issue de l'échantillon est recueillie par l'objectif et réfléchie par une lame séparatrice vers un second diaphragme B (diaphragme de détection). Ce dernier est à la fois conjugué du point de focalisation et du premier diaphragme, ce qui confère le caractère de confocalité au microscope. Seule la lumière issue du point focal sur l'échantillon sera transmise au détecteur par l'intermédiaire du trou confocal B. La lumière provenant d'autres plans (en amont ou en aval du plan focal) sera éliminée au niveau de ce dernier. La résolution spatiale maximale est obtenue pour un diaphragme de détection de diamètre égal à la limite de diffraction.

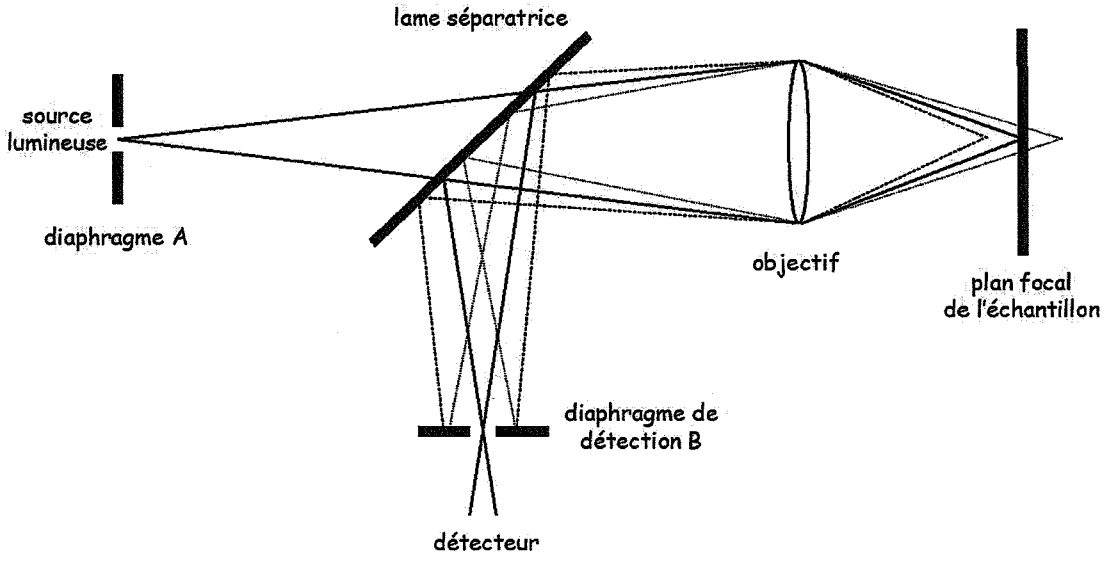


Figure III-S : Principe de fonctionnement du microscope confocal Raman.

Le microscope confocal couplé au spectromètre permet l'analyse d'échantillons solides jusqu'à une échelle spatiale de l'ordre du micron. Le système optique d'une caméra, permettant d'observer l'échantillon, présente un grossissement de 30, ce qui autorise des grossissements de X300 à X3000 suivant l'objectif du microscope confocal utilisé. Le Tableau III-D présente les caractéristiques des différents objectifs disponibles ainsi que les résolutions latérales et axiales spatiales que l'on peut obtenir.

Objectif	Ouverture numérique	Grossissement sur le moniteur	Résolution spatiale latérale ***théorique***	Résolution spatiale axiale ***théorique***
X10	0,3	300	0,77 µm	7,78 µm
X50	0,55	1500	0,42 µm	2,31 µm
X100	0,95	3000	0,24 µm	0,78 µm

Tableau III-D : Performances *théoriques* du microscope optique confocal (λ=500 nm).

III.3.4. La spectroscopie en champ proche optique

III.3.4.1. Rappel historique

Depuis le siècle dernier, les travaux de Synge (1928) ont montré que les **ondes propagatives** de la lumière recueillies en champ lointain ne contenaient pas toutes les informations sur l'objet avec lequel elles interagissaient. Ce phénomène était directement lié au critère de Rayleigh qui n'était pas atteint. Il mit en évidence qu'une partie de l'information restait confinée à proximité de l'objet par la création d'**ondes non propagatives** qu'il désigna par **ondes évanescentes**. Il proposait une méthode séduisante pour dépasser le **critère de Rayleigh**; elle consistait à s'affranchir des phénomènes de diffraction liés à la propagation de la lumière en champ lointain en détectant l'onde électromagnétique émise ou réfléchie par l'objet avant propagation. La détection se faisait dés lors à une distance très petite devant la longueur d'onde (distance bien inférieure à $\lambda/2$); il appela ce domaine particulier : le **champ proche**.

Les principes énoncés par Synge ne seront démontrés du point de vue théorique qu'en 1950 par Bouwkamp (1950). Malgré la remarquable description de Synge (1928), sur

la configuration de base que devait adopter les microscopes optiques en champ proche, ce n'est qu'en 1972 que Ash et *coll.* (1972) mirent en place l'expérience dans le domaine des micro-ondes. Il fallu attendre l'invention du microscope à effet tunnel électronique (STM) en 1982 (Binnig et *coll.*, 1982) pour que naissent les premières réalisations dans le domaine de l'optique classique. L'avantage du champ proche optique sur les STM est de fournir des informations spectrales (structure cristallographique, nature des liaisons chimiques, ...).

Le premier microscope en champ proche optique, adoptant la configuration proposée par Synge (1928) ne fut réalisé qu'en 1983 par Pohl (1983). La sonde optique était une nano-ouverture dans un plan métallique. Ce prototype avait un inconvénient majeur : il était impossible de déplacer ce plan métallique à quelques nanomètres de la surface de l'objet sans endommager l'un ou l'autre. C'est pour cette raison que la microscopie optique en champ proche va réellement se développer en utilisant comme sonde optique une pointe très fine utilisée en microscopie à force atomique (AFM). En 1985, une pointe de 30 nm de rayon de courbure fut réalisée en attaquant chimiquement un cristal de quartz (Pohl et *coll.*, 1984). Pohl et *coll.* démontrèrent que le critère de Rayleigh fut atteint et annoncèrent une résolution de $\lambda/20$. Les premières applications spectroscopiques furent publiées par Betzig et *coll.* (1986, 1987).

Dés lors, quelques équipes ont développé des microscopes optiques en champ proche. Ce fut le cas en 1995 au LCPME où Humbert et Grausem ont réalisé un microscope en champ proche, avec la collaboration de Spajer (Laboratoire d'Optique P. M. Duffieux, Besançon), pour atteindre l'analyse spectrale inélastique du champ proche optique. La première publication, relatant ce type d'approche date de 1995 (Jahncke et *coll.*, 1995). Elle fut suivie depuis par une vingtaine de publications en Raman du champ proche provenant de travaux d'une petite dizaine d'équipes internationales (Jahncke et *coll.*, 1996 ; Grausem et *coll.*, 1997, 1999; Humbert et *coll.*, 1999, 2004; Webster et *coll.*, 1998a, 1998b, 1998c ; Smith et *coll.*, 1995 ; Emory et *coll.*, 1997 ; Zeisel et *coll.*, 1998 ; Narita et *coll.*, 1998 ; Ayars et *coll.*, 2000a, 2000b, 2001 ; Hayazawa et *coll.*, 2001, 2002, 2003 ; Sands et *coll.*, 2002 ; Gucciardi et *coll.*, 2003 ; Hartschuh et *coll.*, 2003).

U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

III.3.4.2. Description moléculaire simplifiée du champ proche optique

Cette description a pour objectif de mieux apprécier les éléments d'un microscope optique à sonde locale. Pour mieux comprendre la notion de **champ proche**, une description interaction molécule-onde lumineuse par une description classique de la molécule (approximation dipôlaire) s'impose :

Hors absorption, l'essentiel de l'interaction entre une onde électromagnétique et un édifice moléculaire se fait via la polarisabilité de l'édifice. Dans une description classique, un champ électromagnétique appliqué à une molécule induit un dipôle qui s'exprime comme suit :

Eq. III-15 $$\vec{\mu}_{induit} = \overline{\overline{\alpha}}\vec{E}_0$$

La polarisabilité $\overline{\overline{\alpha}}$ (tenseur de rang deux) transforme la grandeur vectorielle champ électrique de l'onde $\vec{E}_0$ en une autre grandeur vectorielle : le moment dipolaire induit électrique de la molécule $\vec{\mu}_{induit}$. Le tenseur de polarisabilité $\overline{\overline{\alpha}}$ peut être subdivisé en un premier terme tensoriel qui correspond à la polarisabilité de la molécule dans son état fondamental, puis en des termes correspondants aux variations de ce tenseur dans les modes vibrationnels Q_k de fréquence propre ν_k caractérisant la molécule (Partie II.3.3.1).

Les champs électrique et magnétique ($\vec{E}$ et $\vec{B}$) générés par les dipôles oscillants peuvent être décrits de manière classique par les équations de Maxwell. On obtient en un point M éloigné de r du dipôle (Figure III-T) :

- le champ électrique $\vec{E}$ de la forme $\vec{E}=\vec{E}_r+\vec{E}_\theta$ avec :

Eq. III-19 $$\vec{E}_r=\frac{\mu}{4\pi\varepsilon_0 r^3}\ e^{j\vec{k}.\vec{r}}\left(1-j\vec{k}.\vec{r}\right)2\cos\theta\ \vec{u}_r$$

Eq. III-20 $$\vec{E}_\theta=\frac{\mu}{4\pi\varepsilon_0 r^3}\ e^{j\vec{k}.\vec{r}}\left(1-j\vec{k}.\vec{r}-k^2r^2\right)\sin\theta\ \vec{u}_\theta$$

- le champ magnétique $\vec{B}$, toujours transverse (j : notation complexe de $\sqrt{-1}$) :

Eq. III-21 $$\vec{B}=\vec{B}_\varphi=-j\omega\frac{\mu_0\mu\sin\theta}{4\pi r^2}\left(1-j\vec{k}.\vec{r}\right)e^{j\vec{k}.\vec{r}}\ \vec{u}_\varphi$$

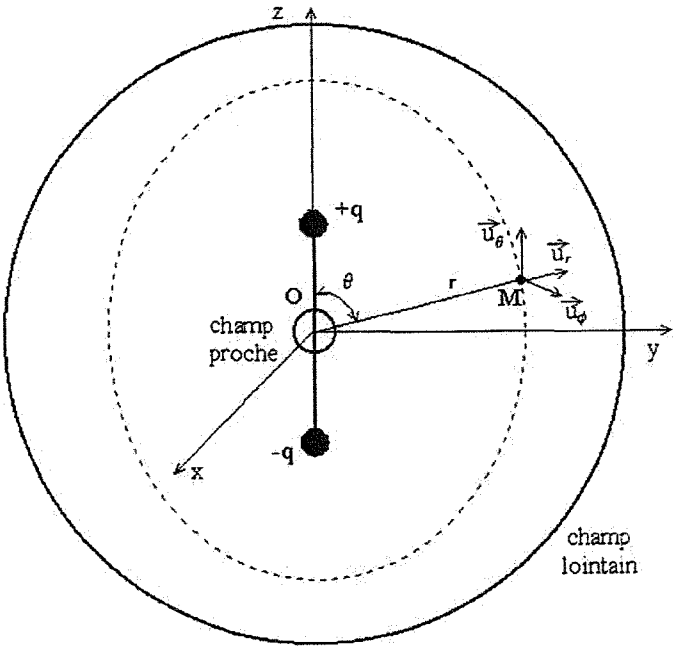


Figure III-T : Représentation dipolaire d'un édifice moléculaire constitué de deux charges +q et -q oscillant à la pulsation ω.

Le calcul du flux moyen du vecteur de Pointing $\left\langle \left\| \vec{S} \right\| \right\rangle$, montre que seuls les termes en 1/r donnent une contribution non nulle à l'irradiance I du rayonnement (puissance moyenne reçue à travers une unité de surface) :

Eq. III-22

$$I = \left\langle \left\| \vec{S} \right\| \right\rangle = \frac{\mu_0^2}{32\,\pi^2\,\varepsilon_0}\,\frac{\omega^4}{c^3}\,\frac{\sin^2\theta}{r^2}$$

où μ_0 est l'amplitude du dipôle.

Les termes en $1/r^2$ et $1/r^3$ du champ électrique $\vec{E}$, ne participant pas à l'énergie rayonnée, décrivent des ondes appelées **évanescentes**. Tout se passe comme si l'énergie associée à ces ondes n'était jamais perdue par le système (de Fornel, 1997).

Le champ $\vec{E}$ émis par le dipôle (Eq. III-19, Eq. III-20) se comporte différemment suivant la région spatiale :

- **en champ lointain**, c'est-à-dire à une distance $r \gg \lambda$, les termes en $1/r^2$ et $1/r^3$ sont négligeables devant le terme en $1/r$ et ainsi le champ électrique $\vec{E}$ a une

seule composante $\vec{E}_\theta$ dirigée suivant $\vec{u}_\theta$ perpendiculaire à $\vec{u}_r$. Le champ électrique varie avec le sinus de l'angle θ entre le dipôle et la direction d'observation. Il est maximum dans le plan perpendiculaire à l'axe du dipôle et nul dans l'axe du dipôle. Comme le champ magnétique est toujours orienté suivant $\vec{u}_\varphi$, le vecteur champ électrique est perpendiculaire au vecteur champ magnétique, il s'agit de la propagation d'une onde sphérique classique.

- **en champ proche**, c'est-à-dire à une distance $r < \lambda$, le terme en $1/r^3$ est prépondérant. Dans ce cas, le champ $\vec{E}$ possède deux composantes :

Eq. III-23
$$\vec{E}_r = \frac{\mu}{4\pi\varepsilon_0 r^3} e^{j\vec{k}.\vec{r}} 2\cos\theta \ \vec{u}_r$$

Eq. III-24
$$\vec{E}_\theta = \frac{\mu}{4\pi\varepsilon_0 r^3} e^{j\vec{k}.\vec{r}} \sin\theta \ \vec{u}_\theta$$

Ce champ électrique, appelé **champ proche**, est maximum dans l'axe du dipôle et son amplitude est nettement supérieure au terme de champ lointain. Ce champ et les informations qu'il peut contenir sont mesurés en microscopie de champ proche. Sa détection, fortement décroissante avec la distance en $1/r^3$ nécessite l'emploi d'une sonde capable d'aller le collecter quasiment au contact de l'objet (quelques nanomètres).

III.3.4.3. Eléments d'un microscope en champ proche

La microscopie optique de champ proche possède plusieurs configurations expérimentales présentées dans la Figure III-U. Les configurations sont classées en fonction du rôle de la nanosonde : nano-illuminateur, nano-collecteur ou nano-objet diffusant. Selon les positions de l'éclairage et de la détection par rapport à la sonde, nous parlerons de système en mode réflexion ou en mode transmission. L'éclairage et la détection lumineuse, lorsqu'ils ne sont pas assurés par la sonde, sont en général réalisés par les techniques classiques de champ lointain.

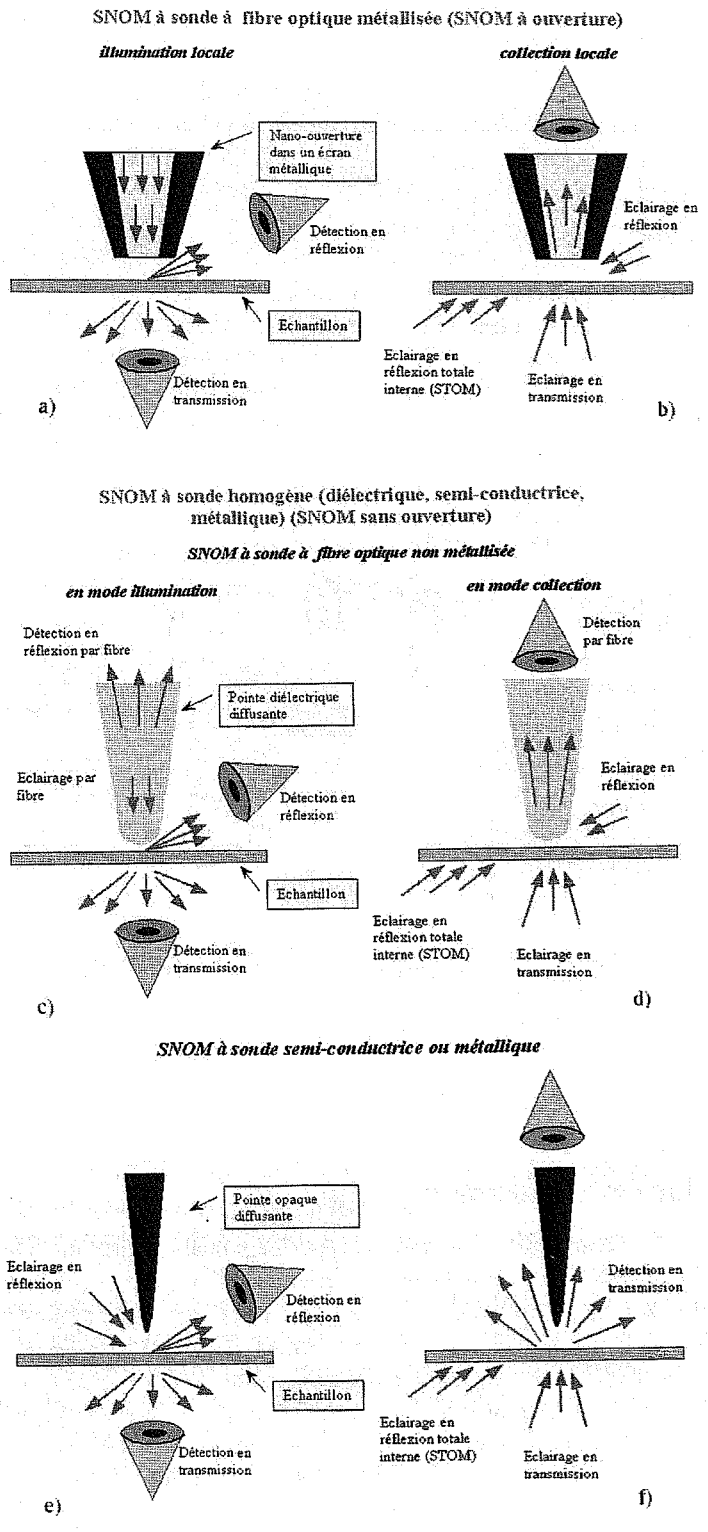


Figure III-U : Principales configurations de microscopes optiques en champ proche (Courjon et Bainier, 2001) (SNOM : Scanning Near Field Optical Microscopy) :

à sonde à ouverture : a) mode illumination local, b) mode collection local,

à sonde sans ouverture : c) et d) fibres optiques non métallisées,

e) et f) sondes opaques (semi-conductrices ou métalliques).

Quelle que soit la configuration adoptée, un montage SNOM (SNOM : Scanning Near Field Optical Microscopy) est constitué des éléments suivants : une nanosonde de lumière (nanosource et/ou nanodetecteur), un système de contrôle de la distance nanosonde - échantillon, un système de balayage spatial XY avec un pas de l'ordre du nanomètre, une source/détection en champ lointain.

➢ La nanosonde

La nanosonde, avec ou sans ouverture (Figure III-U), est le cœur du microscope optique en champ proche. Le problème technique le plus important est la réalisation de la sonde optique qui doit présenter le meilleur rendement optique (conversion onde évanescente - onde propagative), sans pour autant perdre la localisation de l'information que l'on essaie d'atteindre, imposant une taille de sonde la plus petite possible. Actuellement, une grande partie des microscopes en champ proche utilise une fibre taillée en pointe en guise de nanosonde (Courjon et *coll.*, 1989 ; Reddick et *coll.*, 1990 ; Betzig et *coll.*, 1991). L'intérêt majeur réside du fait que la sonde peut être facilement et directement couplée à une source laser ou à un détecteur via la fibre optique elle-même, à l'inverse d'autres sondes comme un trou dans un écran opaque (Ash et *coll.*, 1972), un cristal taillé en pointe (Pohl et *coll.*, 1983 ; Durig et *coll.*, 1986) ou une micropipette (Lewis et *coll.*, 1984) pour lesquelles le couplage optique sonde-source laser est souvent délicat. On différencie deux types de nano-sonde en fibre optique : celle taillée en pointe utilisée telle quelle sans aucun traitement, encore appelée *pointe diélectrique* et celle taillée en pointe sur laquelle est déposée par évaporation sous vide un film métallique, encore appelée *pointe métallisée.*

D'un point de vue pratique, la pointe peut être obtenue par deux procédés différents : une attaque chimique de la fibre par une solution d'acide fluorhydrique (Courjon et *coll.*, 1989 ; Saiki et *coll.*, 1996 ; Sayah et *coll.*, 1998) ou l'adaptation du principe des étireuses de pipettes appliquée à la fibre (Valaskovic et *coll.*, 1995).

➢ Système de contrôle distance nanosonde-échantillon

Trois modes de balayage de la nanosonde au dessus de l'échantillon sont envisageables (Figure III-V) : (a) balayage à hauteur constante, (b) balayage à intensité lumineuse recueillie constante, (c) balayage à distance nanosonde - échantillon constante.

Le mode (a) présente le risque de casser la nanosonde pour des échantillons à relief trop accidenté. Le mode (b) permet d'obtenir une convolution de la topographie et des propriétés optiques de l'échantillon à condition que le signal optique ne soit pas trop faible. Le mode (c), balayage à distance nanosonde - échantillon constante permet de palier aux inconvénients des modes (a) et (b).

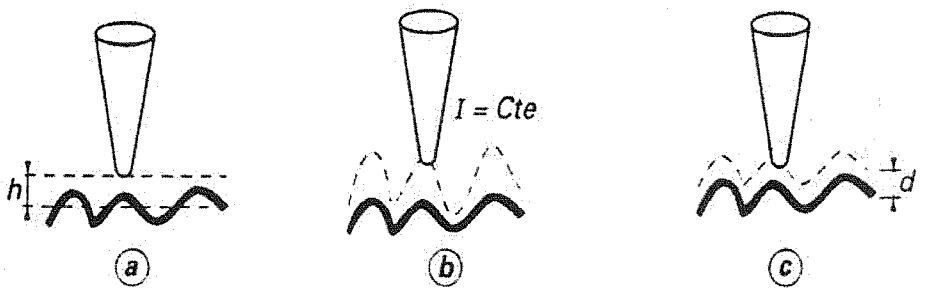


Figure III-V : Modes de balayage de la nanosonde sur l'échantillon (Van Labeke et *coll.*, 1998) :(a) à hauteur constante d'un plan moyen de l'objet, (b) à signal optique détecté I constant, (c) à distance constante d de la surface de l'objet.

Actuellement, de nombreuses méthodes de contrôle de la distance nanosonde-échantillon en microscopie optique en champ proche font appel à la détection des forces d'interaction entre pointe et échantillon appelée mode « shear-force » dans la littérature (Meyer et *coll.*, 1990 ; Yang et *coll.*, 1992). La pointe (extrémité libre d'une fibre) est mise en vibration, dans un mouvement parallèle au plan de l'échantillon, sur une fréquence égale à sa fréquence de résonance fondamentale. Lorsque la pointe est approchée de l'échantillon, les forces d'interaction avec l'échantillon agissent sur le mouvement de vibration et l'amortissement. L'amplitude de vibration décroît lorsque les forces d'interaction augmentent, c'est-à-dire quand la distance pointe-échantillon diminue et, simultanément, il se produit un décalage de la fréquence de résonance. De nombreux phénomènes ont été envisagés à ce jour pour expliquer l'amortissement de l'amplitude de vibration de la pointe, comme les forces de Van Der Waals, les phénomènes de capillarité

et des phénomènes de viscosité du milieu (Gregor et *coll.*, 1996 ; Okajima et *coll.*, 1997). De nombreux travaux très intéressants et quelquefois divergents en première lecture, montrent que les phénomènes mis en jeu dans l'interaction pointe-échantillon sont loins d'être élucidés et que de nombreuses études sont encore nécessaires pour pouvoir interpréter les images « shear force» (Humbert et *coll.*, 2004).

La mesure de l'amplitude de vibration de la pointe peut se faire par deux types de détection : une détection optique fondée sur l'ombrage d'un faisceau laser par la pointe mesuré par une photodiode ou une détection fondée sur l'exploitation de l'effet piézo-électrique proposée par Karrai et Grober (1995). Le principe de ce deuxième type de détection, consiste à coller une pointe en fibre optique sur le bras d'un cristal de quartz taillé en U. L'ensemble est excité à une de ses fréquences de résonance par une céramique piézo-électrique. Lorsque la pointe interagit avec la surface, les vibrations de l'ensemble sont amorties, ce qui provoque un changement de la tension piézo-électrique induit aux électrodes du diapason en quartz. Cette tension induite est comparée à une tension de référence dans une boucle d'asservissement, permettant de maintenir une amplitude de vibration constante lors du balayage de la surface de l'échantillon. Dans le cas d'études de fluorescence, la photodiode génère souvent des signaux parasites qui perturbent les informations du signal de fluorescence (issu du domaine éclairé directement par la source d'illumination).

➢ Dispositif de balayage

Comme tous les microscopes à sonde locale élaborés après l'invention du STM, les microscopes optiques en champ proche utilisent un dispositif de balayage comportant une ou plusieurs céramiques piézo-électriques pour déplacer et positionner la pointe et/ou l'échantillon dans les trois dimensions de l'espace. Un système de déplacement XYZ consiste à utiliser trois céramiques piézo-électriques indépendantes assemblées pour former un tripode, système utilisé à l'origine en STM. Cependant ce système est difficile à réaliser, fragile, relativement encombrant et sensible aux vibrations. Ces problèmes ont été résolus par Bining et Smith en 1986. Ils développèrent un dispositif de balayage XYZ ne comportant qu'une seule céramique piézoélectrique tubulaire.

III.3.4.4. Présentation du dispositif optique en champ proche du LCPME

➢ Le microscope optique en champ proche (SNOM)

Le microscope optique en champ proche du LCPME, dédié aux spectroscopies optiques dans le visible, utilise une nanosonde à fibre optique métallisée ou non, comme nano-source et/ou comme nano-detecteur de lumière. Les images MEB de la Figure III-W présentent la nanosonde métallisée utilisée dans cette étude.

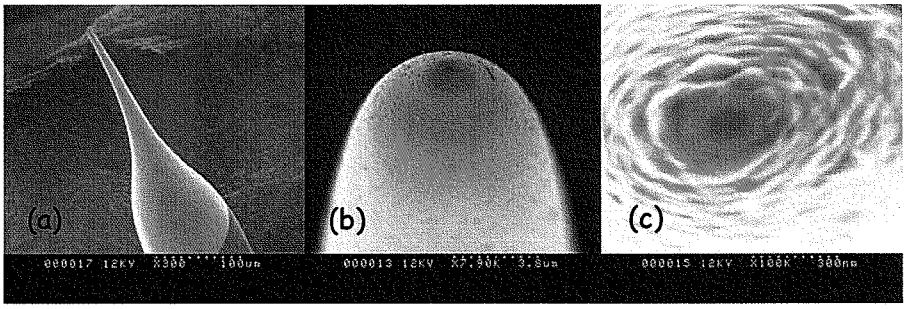


Figure III-W : Images MEB d'une nanosonde métallisée commercialisée par la societé Topometrix : (a) vue d'ensemble, (b) vue de l'extrémité (c) vue de dessus présentant le trou d'un diamètre d'environ 100 nm dans le film métallique.

L'avantage de ce SNOM, par rapport aux microscopes optiques en champ proche commercialisés, réside en son encombrement réduit, sa maniabilité et sa géométrie très ouverte, laissant libre accès à de nombreuses zones de l'espace autour de la nanosonde. Ce prototype inspiré de celui élaboré au Laboratoire d'Optique P. M. Duffieux de Besançon utilise un système d'asservissement de la distance pointe-échantillon par mesure des forces de cisaillement (« shear force ») avec une détection optique. La pointe est solidaire d'un support fixe. L'échantillon est déplacé sous la pointe suivant XYZ grâce à un système de balayage à haute résolution constitué d'une céramique piézo-électrique cylindrique.

✓ *Vue d'ensemble du prototype*

La Figure III-X présente une vue d'ensemble du microscope optique en champ proche du LCPME.

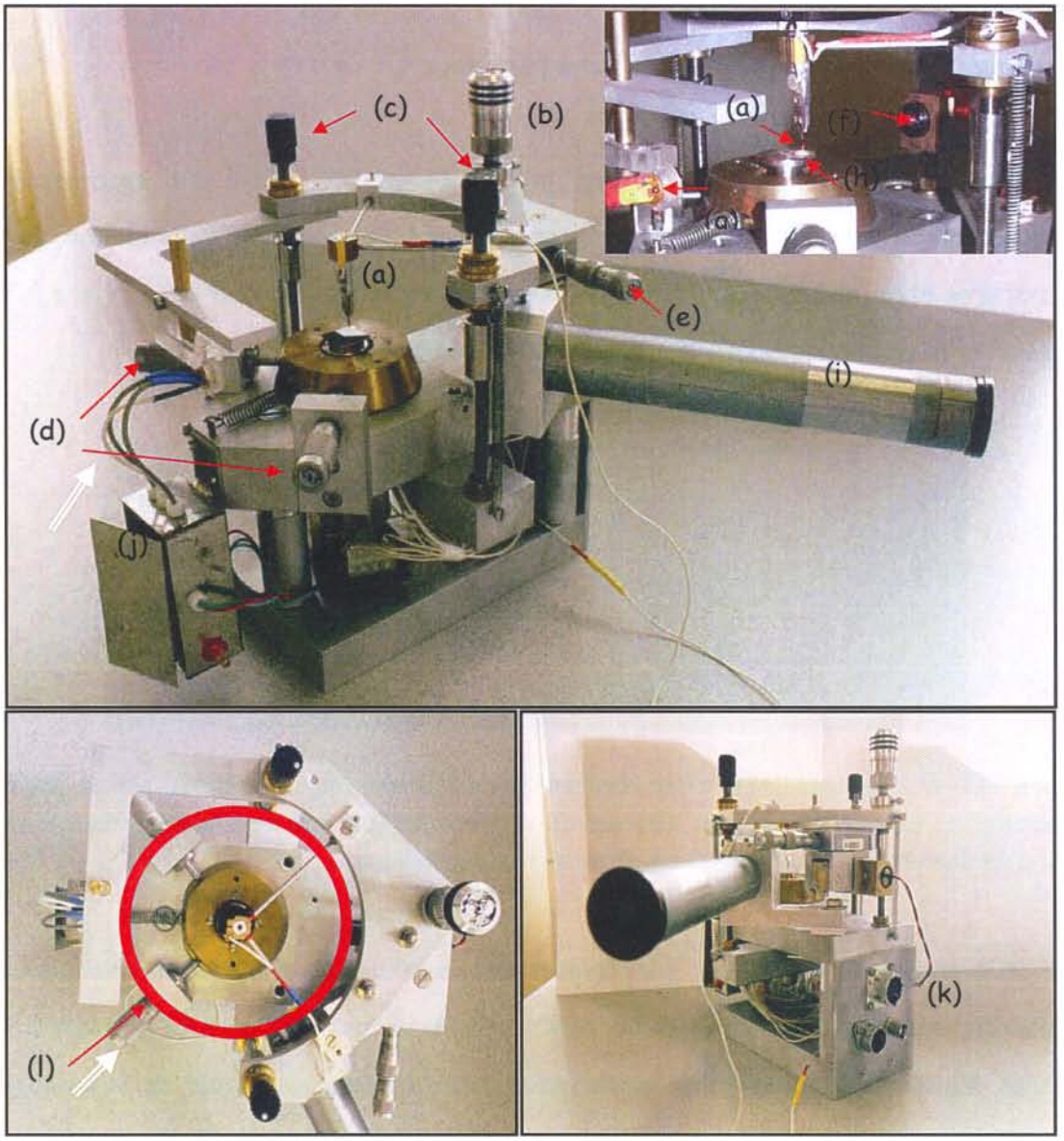


Figure III-X : Vue d'ensemble du microscope optique en champ proche du LCPME : (a) support de la pointe comportant la pastille piézo-électrique et la fibre optique, (b) butée différentielle permettant d'effectuer une approche manuelle, (c) deux vis micrométriques de réglage fin de la hauteur du plateau, (d) butées pour le déplacement grossier XY manuel de l'échantillon, (e) mécanisme de réglage latéral de la diode laser, (f) diode laser, (g) photo-détecteur à deux cadrans, (h) porte-échantillon fixé sur les céramiques de balayage, (i) lunette d'observation permettant d'estimer la distance pointe-échantillon lors du début de l'approche manuelle, (j) amplificateur différentiel du photo-détecteur à deux cadrans, (k) prises de connexion avec l'électronique de pilotage, (l) position d'un objectif Cassegrain du microscope en champ lointain symbolisée par le cercle rouge.

✓ *Mode d'asservissement*

Le microscope optique en champ proche est asservi à distance constante (Figure III-V, (c)) de la surface de l'objet. La mesure de ces forces d'interaction (« shear-force ») entre la pointe et l'échantillon s'effectue par détection optique (Figure III-Y).

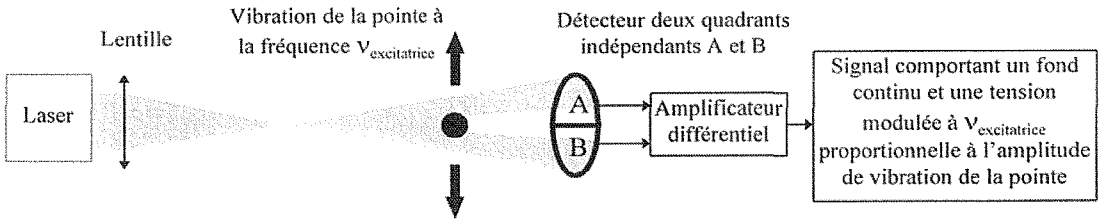


Figure III-Y : Principe de la détection optique des forces d'interaction (« shear-force ») entre la pointe et l'échantillon du microscope optique en champ proche du LCPME.

Un faisceau laser d'intensité constante et de direction fixe perpendiculaire au mouvement de la pointe est focalisé sur celle-ci. La pointe masque une partie du faisceau vu par la photodiode à deux cadrants.

A l'équilibre, lorsque la pointe ne vibre pas, l'alignement du laser par rapport à la pointe est réglé de telle sorte que l'ombre de cette dernière soit à cheval entre les deux quadrants A et B qui génèrent alors une tension continue identique. Ensuite, une tension sinusoïdale de fréquence $\nu_{exitatrice}$ de quelques volts d'amplitude est appliquée à une céramique piézo-électrique collée sur le support métallique portant la pointe (Figure III-X, (a)), provoquant ainsi la vibration de la pointe à la fréquence $\nu_{exitatrice}$. L'ombre de la pointe masque alternativement les deux photo-détecteurs A et B. Chaque photo-détecteur génère un signal de fréquence $\nu_{exitatrice}$ dont l'amplitude est proportionnelle à l'amplitude de vibration de la pointe. Les deux signaux déphasés de 180° sont acheminés vers un amplificateur différentiel qui fournit un signal d'amplitude à la fréquence $\nu_{exitatrice}$. En effectuant un balayage de la fréquence d'excitation $\nu_{exitatrice}$, on détermine une des fréquences de résonance $\nu_{0résonance}$ de la pointe libre, hors interaction pointe-échantillon. La fréquence de résonance $\nu_{0résonance}$ dépend de la nature et de la longueur de la pointe.

Lorsque la pointe est située à quelques nanomètres de l'échantillon, les forces à courte distance changent la fréquence de résonance de la pointe $\nu_{0résonance}$ en $\nu_{résonance}$, plus

étalée, se traduisant par une diminution de l'amplitude de la vibration de la pointe excitée à $\nu_{exitatrice}$. On suit la variation de l'amplitude du signal de fréquence $\nu_{exitatrice}$ issu de l'amplificateur différentiel grâce à un détecteur synchrone qui génère une tension V_{amp} proportionnelle à l'amplitude de vibration de la pointe. Le balayage se fait à amortissement constant de l'amplitude de vibration, permettant de maintenir en première approximation une distance pointe-échantillon constante. On choisit une tension de consigne V_c qui correspond à l'amplitude de vibration minimale que doit présenter la pointe en interaction avec l'échantillon. Durant le balayage, l'amplitude de vibration mesurée V_{amp} par le détecteur synchrone est comparée avec la consigne V_c grâce à une boucle d'asservissement qui maintient ainsi constante la distance pointe-échantillon.

✓ *Dispositif de balayage*

Le système de balayage utilisé comporte une céramique tubulaire de type PZT-5H (Figure III-Z,(a)). La surface externe comporte quatre électrodes identiques et la surface interne forme une seule électrode. Lorsque l'on applique un potentiel +V à l'électrode +X et -V à l'électrode -X, l'électrode interne étant au potentiel zéro, la céramique piézoélectrique courbe suivant la direction X. Le même principe s'applique aux électrodes +Y et -Y en modifiant le potentiel de l'électrode centrale, la céramique se dilate en Z. La déflexion latérale pour une céramique est de 10 μm pour une tension de 100 V et une extension en Z de 1,3 μm pour une tension de 50 V.

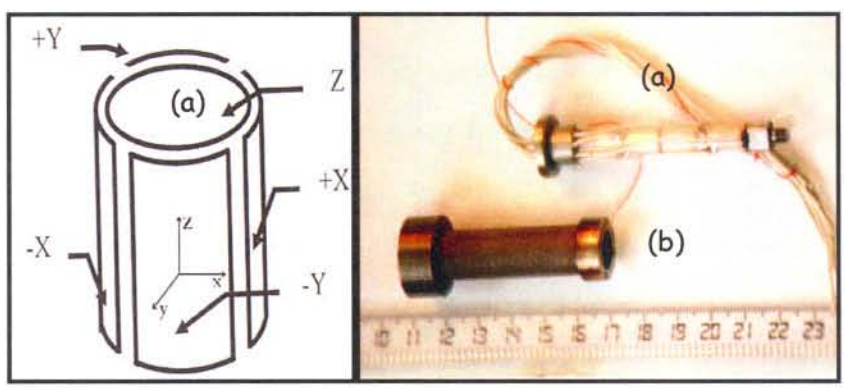


Figure III-Z : Système de balayage en XYZ du microscope optique en champ proche du LCPME : (a) piézo de balayage XYZ, (b) piézo « grand Z ».

En complément de ce piézo de balayage, une autre céramique (Figure III-Z, (b)) permet de déplacer l'ensemble échantillon-piézo de balayage de ± 3,5 µm suivant la direction Z. Ce piézo « grand Z » peut être piloté directement par l'expérimentateur ou par informatique, permettant de ramener, lors du balayage, la distance pointe-échantillon à une valeur comprise dans la dynamique en Z du piézo de balayage. Ce piézo évite de casser la pointe ou de sortir du domaine d'interaction des forces d'interaction entre la pointe et l'échantillon. L'échantillon est déposé sur le support solidaire de la céramique (Figure III-X, (h)).

✓ *Electronique de pilotage*

Le balayage XY est assuré par un dispositif électronique qui génère les tensions V_X et V_Y par l'intermédiaire d'une carte de conversion numérique analogique (carte DA). Ces tensions sont amplifiées par l'électronique de pilotage qui génère à son tour les hautes tensions $+V_X$, $-V_X$, $+V_Y$, $-V_Y$. Ces hautes tensions appliquées aux électrodes de la céramique de balayage permettent de déplacer l'échantillon en XY. L'asservissement en Z de la distance pointe-échantillon est assuré par la seconde partie de l'électronique de pilotage. La différence de tension $V_{amp} - V_c$ est amplifiée en une tension V_z. Lorsque V_z est positive, l'amplitude de vibration de la pointe est trop grande, il faut donc diminuer la distance pointe-échantillon afin de retrouver le niveau d'amplitude de vibration défini par la consigne. Ainsi, la tension V_z est soustraite à toutes les tensions $+V_X$, $-V_X$, $+V_Y$, $-V_Y$ de balayage. Inversement, lorsque la tension V_z est négative, il faut augmenter la distance pointe-échantillon. La tension V_z, enregistrée par l'ordinateur, représente en première approximation la topographie de l'échantillon ; elle donne l'image pseudo-topographique.

✓ *Calibration des déplacements de la céramique piézo-électrique de balayage*

L'obtention d'une image pseudo-topographique nécessite préalablement un étalonnage des déplacements des céramiques piézo-électrique grâce à des échantillons modèles utilisés en AFM. La grille de calibration utilisée est constituée de barreaux de silice rectangulaires de 458 nm de hauteur et 1,5 µm de largeur sur un substrat en silicium (vérification par AFM). La périodicité spatiale de répétition est de 3 µm. Un

exemple d'image pseudo-topographique, obtenue avec une fibre optique Topométrix est présentée en Figure III-AA.

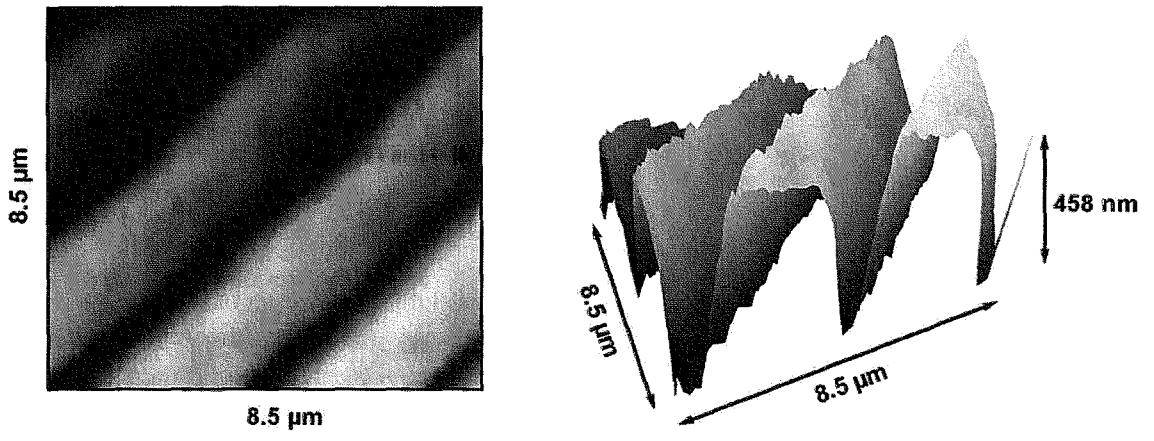


Figure III-AA : Images pseudo-topographiques d'une grille de calibration constituée de barreaux de silice rectangulaires de 458 nm de hauteur et 1,5 µm de largeur sur un substrat en silicium (périodicité spatiale de répétition : 3 µm)

➢ Couplage SNOM - spectromètre Raman

L'obtention de spectres en champ proche nécessite un complément de montage comme l'illustre la Figure III-BB.

Le SNOM (a) est positionné sur une platine XYZ (b) permettant de déplacer l'ensemble du SNOM sous un objectif Tris-Star (c). Cet objectif, couplé à un microscope classique ou à une caméra, permet de visualiser l'échantillon déposé sur le porte échantillon du SNOM (grossissement X200) et de placer la nanosonde dans la trajectoire du faisceau laser excitateur rasant (d). Les ondes électromagnétiques, frustrées par la nanosonde et véhiculées par la fibre, sont recueillies par un objectif X 50 (e). L'analyse spectrale du champ proche est obtenue par le spectromètre Raman couplé au microscope confocale présenté en II.3.2 (f).

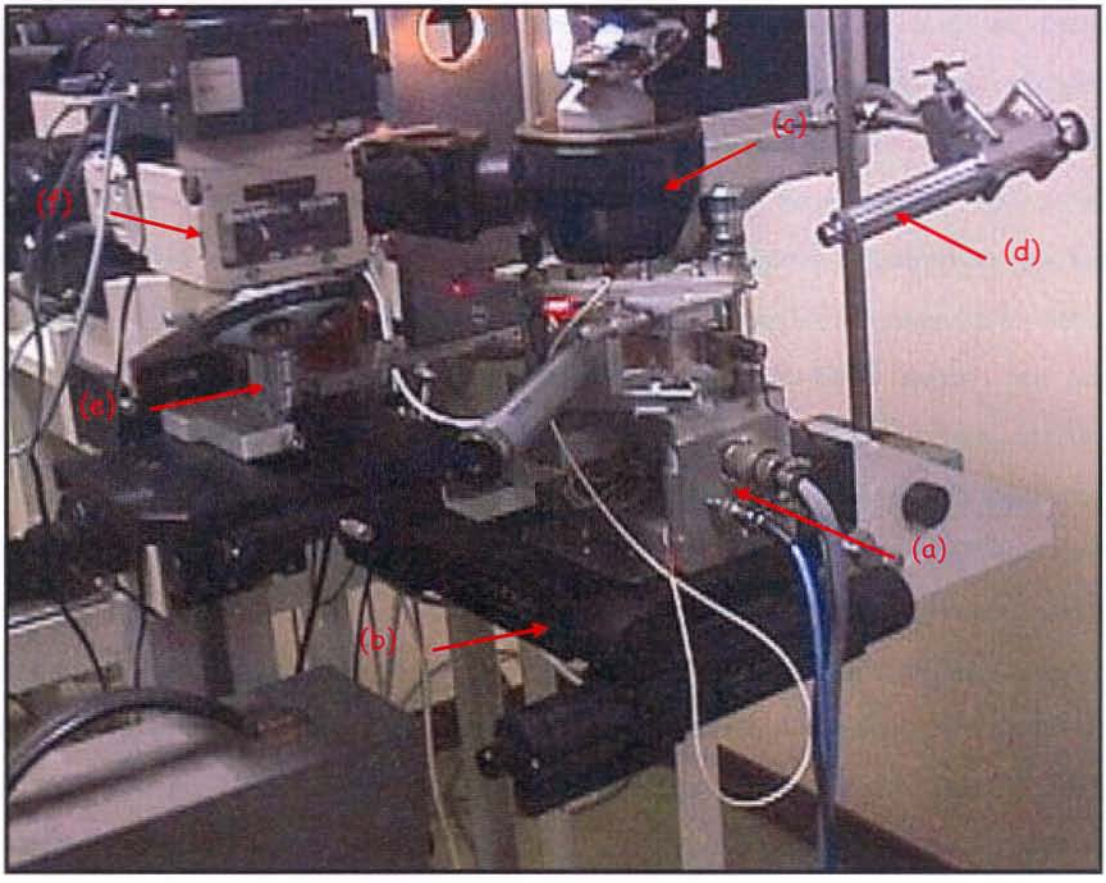


Figure III-BB : Vue d'ensemble du couplage SNOM- spectromètre confocal Raman : (a) Microscope optique en champ proche (Figure III-X), (b) Platine de déplacement XYZ permettant de positionner le SNOM sous un objectif Tris-Star (ou Cassegrain) (c), (d) faisceau laser excitateur provenant d'un Laser Spectra-Physics laser Stabilite 2017 (488 ou 514 nm) via une fibre optique, (e) Objectif X50 d'un microscope confocal (l'ouverture numérique de 0,55 permet un rendement convenable de couplage avec l'extrémité de la fibre), (f) spectromètre Raman Jobin-Yvon T64000.

III.3.5. La Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Cette microscopie, couplée à une méthode de micro analyse chimique, permet d'obtenir des informations structurales, diffractionnelles et chimiques de la matière dans son volume.

III.3.5.1. Principe

Cette technique visualise la matière dans son volume, simultanément dans l'espace réel et réciproque. Le principe est basé sur les interactions entre les électrons d'un

faisceau incident et la matière de l'échantillon. La caractéristique principale d'un microscope électronique est sa résolution ou pouvoir séparateur « d » (critère de Rayleigh). La résolution d est de l'ordre de 0,1 à 0,4 nm, ce qui est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Cela permet de visualiser la structure des matériaux cristallins à l'échelle atomique. L'acquisition de clichés de diffraction dans l'espace réciproque défini par le cristal apporte des informations supplémentaires : le cliché est formé de taches si l'échantillon est monocristallin, d'anneaux s'il est polycristallin et d'anneaux diffus si la phase est amorphe. Les distances interréticulaires, déterminées d'après la distance entre deux taches symétriques ou le rayon des anneaux, permettent l'identification de la phase cristalline. Des analyses élémentaires sont également possibles en MET. Lors du bombardement par le faisceau incident d'électrons, les atomes de l'échantillon sont excités et retrouvent leur état fondamental en émettant des photons X. La détection de ces photons détermine pour chaque élément présent dans la zone irradiée, les intensités des raies caractéristiques. En MET, la détection est réalisée par un spectromètre à dispersion d'énergie (SDE) qui a l'avantage d'effectuer en simultanée une analyse de toutes les raies du spectre.

III.3.5.2. Appareillage

Les analyses sont effectuées au service commun de microscopie électronique à transmission de l'Université Henri Poincaré, Nancy I. L'appareil est un microscope CM 20 Philips® opérant à 120 ou 200kV, équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie des photons X EDAX®.

CHAPITRE IV

Oxydation de la pyrite par le chrome (VI) en milieu aqueux, influence de l'oxygène dissous. Mécanismes et hétérogénéités réactionnels.

Chapitre IV. Oxydation de la pyrite par le chrome (VI), influence de l'oxygène dissous. Mécanismes et hétérogénéités réactionnels. 119
IV.1. Dissolution/oxydation de la pyrite en l'absence de chrome (VI) 119
IV.1.1. Suivis au cours du temps des concentrations en espèces du fer 119
IV.1.1.1. Effet du pH ; expériences réalisées en présence ou non d'oxygène 119
IV.1.1.2. Effet de l'oxygène dissous ; expériences menées en milieu acide 122
IV.1.2. Concentration en espèces soufrées en fin de suivis 123
IV.1.3. Propriétés chimiques et structurales de la pyrite en fin de suivis 125
IV.1.3.1. Analyse par spectroscopie Raman confocal 125
IV.1.3.2. Analyse de la surface par XPS 128
➢ Spectres du niveau soufre 2p 130
➢ Spectres du niveau fer $2p_{3/2}$ 130
IV.1.4. Discussion : Réactivité en milieu acide de la pyrite en l'absence de chrome (VI) 134
IV.1.4.1. Processus de dissolution 134
IV.1.4.2. Modification chimique de la phase solide 136
IV.1.4.3. Congruence de la dissolution de la pyrite 138
IV.2. Oxydation de la pyrite par le chrome (VI) 139
IV.2.1. Expériences menées sous barbotage d'argon 139
IV.2.1.1. Suivis des concentrations en espèces métalliques au cours du temps 140
IV.2.1.2. Influence de paramètres physico-chimiques sur l'élimination du chrome (VI) 147
➢ Le pH 148
➢ La concentration initiale de chrome (VI) 149
➢ La teneur en pyrite 150
➢ La nature de l'électrolyte 151
IV.2.1.3. Concentrations en espèces soufrées en fin de suivis 152
IV.2.1.4. Propriétés chimiques et structurales des phases superficielles en fin de suivis 153
➢ Analyse par spectroscopie Raman confocal 154
➢ Analyse de la surface par XPS 160
➢ Analyse par spectroscopies d'absorption X (XANES et EXAFS) 164
IV.2.2. Expériences menées sous barbotage d'air synthétique 168
IV.2.2.1. Suivis des concentrations en espèces métalliques en fonction du temps 168
IV.2.2.2. Concentrations en espèces soufrées en fin de suivis 173
IV.2.2.3. Propriétés chimiques et structurales des phases superficielles en fin de suivis 174
➢ Analyse par spectroscopie Raman confocal 175
➢ Analyse de la surface par XPS 181
IV.3. Discussion : Mécanismes réactionnels d'oxydation de la pyrite 183
IV.3.1. Elimination incomplète du chrome (VI) 183
IV.3.2. Elimination totale du chrome (VI) 189
IV.3.3. Bilan : couplage des processus réactionnels entre la phase liquide et l'interface solide/liquide 191
IV.4. Perspectives 195

Chapitre IV. Oxydation de la pyrite par le chrome (VI), influence de l'oxygène dissous. Mécanismes et hétérogénéités réactionnels.

L'oxydation de la pyrite en présence de chrome (VI) a été étudiée à partir de suivis de concentration en espèces métalliques en fonction du temps. L'influence de paramètres tels que le pH, la concentration initiale en chrome (VI), la teneur en pyrite, la nature de l'électrolyte et la présence ou non d'oxygène dissous a été prise en compte. A la fin de chaque expérience, la concentration en espèces soufrées solubles, sous forme de sulfate a été déterminée. Les rapports de concentrations chrome (III) sur fer (III) au cours du temps et chrome (VI) éliminé sur sulfate en fin de suivis ont permis l'approche des mécanismes réactionnels en phase liquide. Les processus à l'interface liquide/solide ont été appréhendés à l'aide des spectroscopies Raman confocal, de photoélectrons (XPS) et d'absorption X (XANES et EXAFS) par la caractérisation de différents produits d'oxydation.

IV.1. Dissolution/oxydation de la pyrite en l'absence de chrome (VI)

IV.1.1. Suivis au cours du temps des concentrations en espèces du fer

Avant d'aborder les processus de dissolution/oxydation de la pyrite avec le chrome (VI), une étude préliminaire du comportement de la pyrite sans ajout de l'oxydant a été réalisée. Le pH et l'oxygène dissous ont principalement été pris en considération pour décrire le processus de dissolution de la pyrite.

IV.1.1.1. Effet du pH ; expériences réalisées en présence ou non d'oxygène

La Figure IV-A présente les suivis des concentrations en fer (II) et fer (III) au cours du temps pour des valeurs de pH = 2,0, 3,5 et 5,0 et sous atmosphère d'argon. L'influence du pH sur le processus de dissolution n'a pas été étudiée pour des valeurs de

pH supérieures du fait de la précipitation à la fois des espèces du fer (II) et du fer (III) sous forme d'(oxyhydr)oxydes (Baes et *coll.*, 1976). Les incertitudes aux niveaux des concentrations tiennent compte des imprécisions instrumentales (balance, verrerie, spectromètre, ...) de la préparation des solutions pour les dosages (dilutions successives, ...) jusqu'aux mesures d'absorbance par spectroscopie UV-visible.

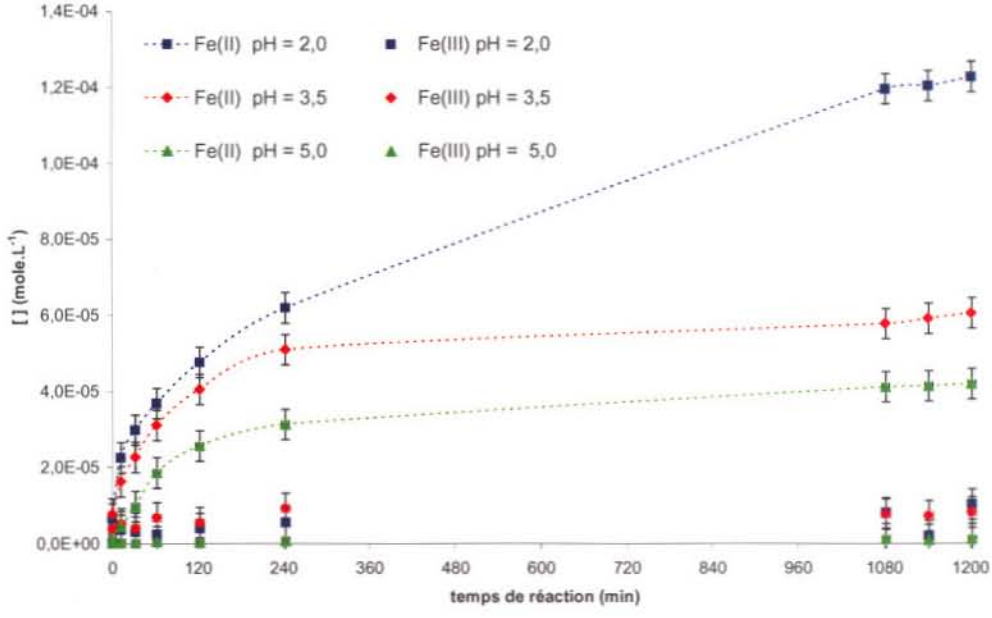


Figure IV-A : Influence du pH sur la dissolution/oxydation de la pyrite : suivis au cours du temps des concentrations en espèces du fer pour des valeurs de pH de 2,0 ; 3,5 et 5,0 ([FeS_2] = 6g.L^{-1}, [$NaClO_4$] = 0,1 M, barbotage d'argon).

La dissolution de la pyrite en milieu acide est mise en évidence par la présence d'espèces du fer en solution, majoritairement sous forme d'ions ferreux. En effet, quelque soit la valeur du pH, les concentrations en ions ferriques sont proches de la limite de détection (10^{-6}M), suggérant que le taux d'oxygène résiduel est suffisamment faible et l'oxydation du fer (II) lente pour que le fer (III) ne soit pas observé en solution. Par ailleurs, les concentrations en fer (II) augmentent d'autant plus que le pH diminue pour un temps de réaction donné. Par exemple, en fin de suivis, une diminution en pH de 5,0 à 2,0 est accompagnée d'une augmentation en concentration de $0,42 \times 10^{-4}$ M à $1,23 \times 10^{-4}$ M. Cette augmentation est très rapide sur les deux premières heures de suivis pour les trois valeurs de pH et pourrait être en partie expliquée par une dissolution préférentielle des plus petites particules de pyrite (Figure III-F).

L'influence du pH sur la dissolution de la pyrite a également été étudiée en présence d'oxygène dissous pour des valeurs de pH = 2,0 et 5,0. De manière analogue aux résultats obtenus pour les expériences réalisées sous atmosphère d'argon, le graphique de la Figure IV-B indique que la quantité de fer (II) en solution est plus importante à pH = 2,0 qu'à pH = 5,0.

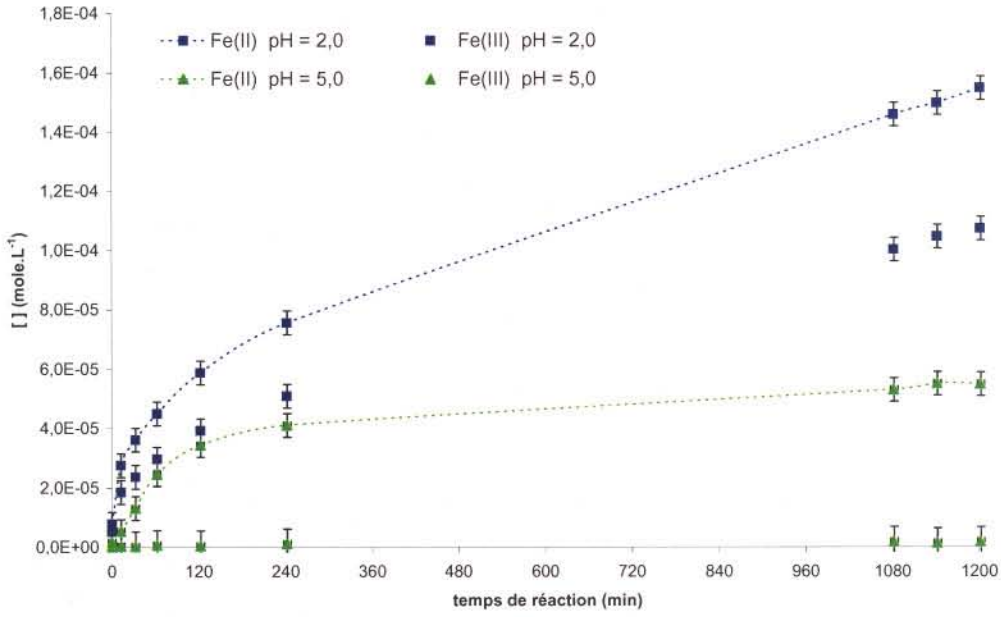


Figure IV-B : Influence du pH sur la dissolution/oxydation de la pyrite en présence d'oxygène : suivis au cours du temps des concentrations en espèces du fer pour des valeurs de pH de 2,0 et 5,0 ($[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, $[NaClO_4]$ = 0,1 M, barbotage d'air synthétique (20% O_2)).

Toutefois en présence d'oxygène dissous, on observe des quantités importantes de fer (III) en solution à pH = 2,0, environ $1x10^{-4}$M pour un temps de réaction égal à 20 heures, mettant en évidence l'oxydation des ions ferreux. En effet, les concentrations en fer (III) sont trop importantes pour provenir d'une éventuelle libération de fer (III) résiduel présent en surface de la pyrite (Nesbitt et *coll.*, 1998). De plus, le fer (III) n'a pas été observé dans les expériences réalisées sous atmosphère d'argon. A pH = 5,0, le fer (III) n'est pas observé car il précipite sous forme d'(oxyhydr)oxydes.

La nature et les concentrations en espèces du fer différentes en présence et absence d'oxygène dans le milieu réactionnel ont justifié une étude plus détaillée de l'influence de la nature du gaz de barbotage et par voie de conséquence de l'oxygène dissous.

IV.1.1.2. Effet de l'oxygène dissous ; expériences menées en milieu acide

La Figure IV-C présente les concentrations en espèces du fer (II) et (III) au cours du temps pour des expériences réalisées à pH = 2,0 sous flux d'argon, en réacteur fermé (arrêt du barbotage d'argon en début de suivi) et sous flux d'oxygène (barbotage d'air synthétique (20% O_2) en début de suivi). Le but de l'expérience en réacteur fermé est d'étudier l'influence du barbotage d'un gaz sur la dissolution de la pyrite.

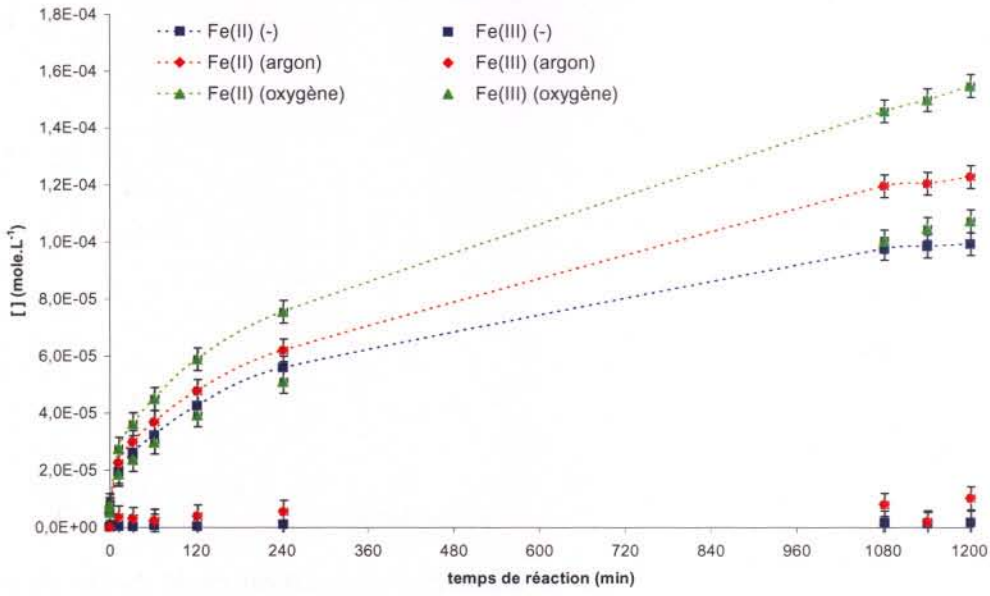


Figure IV-C : Influence de l'oxygène dissous sur la dissolution/oxydation de la pyrite à pH = 2,0 : suivis au cours du temps des concentrations en espèces du fer en réacteur fermé, sous barbotage d'argon ou d'air synthétique (20% O_2) ([FeS_2] = 6g.L^{-1}, [$NaClO_4$] = 0,1 M).

La comparaison des résultats obtenus pour les trois expériences indique que la dissolution la plus importante de la pyrite a lieu en présence d'oxygène dissous. Une augmentation de concentration en fer (II) d'environ 50 % est notamment observée en fin de suivi entre les expériences en réacteur fermé et sous barbotage d'air synthétique. De plus, seule l'expérience réalisée sous barbotage d'oxygène révèle la présence de fer (III). L'ion ferrique est un oxydant de la pyrite (Partie I.1.3.2., Eq. I-2). Même si l'oxydation du fer (II) en fer (III) par l'oxygène dissous en milieu acide est lente (Partie I.1.3.2., Eq. I-4), la quantité d'oxygène est suffisante pour déplacer l'équilibre d'oxydation des ions ferreux vers la droite, c'est-à-dire vers la formation de fer (III). Par ailleurs, la concentration en fer (II) est, de manière surprenante, plus importante

sous barbotage d'argon qu'en réacteur fermé, en moyenne 20% sur les 20 heures de suivi. La dissolution plus importante de la pyrite en présence d'oxygène dissous est confirmée à pH = 5,0 (Figure IV-D).

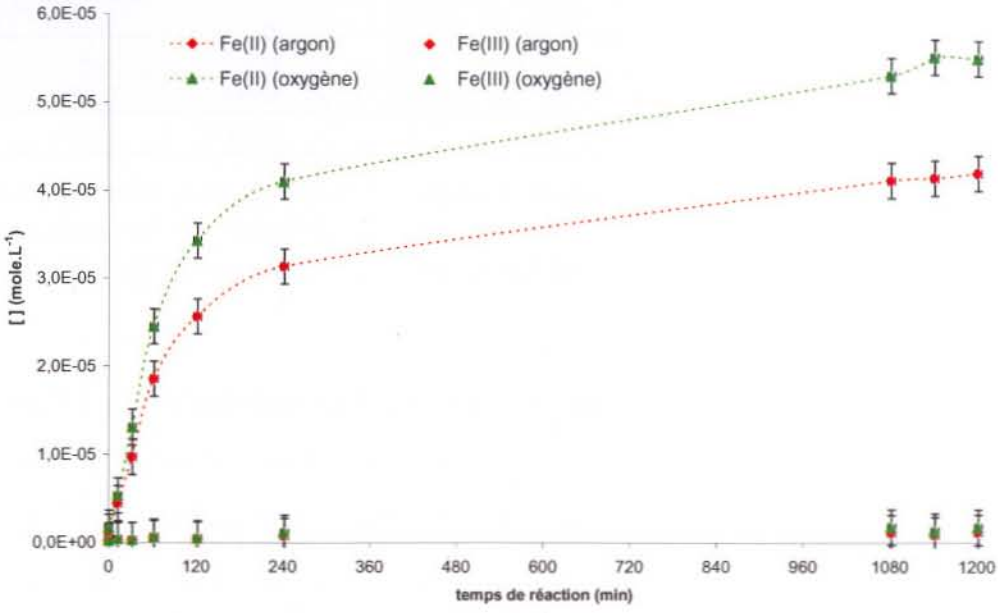


Figure IV-D : Influence de l'oxygène dissous sur la dissolution/oxydation de la pyrite à pH = 5,0 : suivis au cours du temps des concentrations en espèces du fer sous barbotage d'argon et d'air synthétique (20% O_2) ([FeS_2] = 6g.L^{-1}, [$NaClO_4$] = 0,1 M).

L'ensemble de ces résultats et notamment la concentration moins importante en fer (II) observée en réacteur fermé sera discutée à partir de l'équilibre de solubilisation de la pyrite et des équations d'oxydation dans la Partie IV.1.4..

Afin d'effectuer un bilan global des espèces en solution, les concentrations en espèces soufrées sous forme de sulfate ont été également déterminées.

IV.1.2. Concentration en espèces soufrées en fin de suivis

Les concentrations en espèces du soufre, dosées sous forme de sulfate en fin d'expériences de dissolution/oxydation de la pyrite en milieu acide (Figures IV-A à IV-D), sont rapportées dans le Tableau IV-A. Les concentrations en fer (II) et fer (III) sont également rappelées dans ce tableau.

Nature du gaz de barbotage	pH de consigne	$[Fe(II)]_{20h}$ x 10^4 M	$[Fe(III)]_{20h}$ x 10^4 M	$[Fe(tot)]_{20h}$ x 10^4 M	$[SO_4^{2-}]_{20h}$ x 10^4 M	R_1
argon	2,0	1,23	0,10	1,33	1,16	0,87
argon	3,5	0,61	0,08	0,69	0,65	0,95
argon	5,0	0,42	0,01	0,43	0,41	0,95
air synthétique	2,0	1,55	1,07	2,62	3,06	1,17
air synthétique	5,0	0,55	0,02	0,57	0,48	0,84
réacteur fermé	2,0	0,99	0,02	1,01	1,18	1,16

Tableau IV-A : Concentrations en espèces du fer et soufrées sous forme de sulfate en fin de suivis de dissolution/oxydation de la pyrite (t=20h) pour différentes conditions expérimentales (pH, nature du gaz de barbotage), $[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, $[NaClO_4]$ = 0,1 M, $R_1 = [SO_4^{2-}]_{20h}/[Fe(tot)]_{20h}$.

Pour les expériences réalisées sous barbotage d'argon (pH = 2,0, 3,5 et 5,0) ou d'air synthétique (pH = 2,0 et 5,0), la concentration en sulfate suit la même tendance que la concentration en fer total : elle est d'autant plus faible que le pH augmente. Par ailleurs, pour une même valeur de pH, la concentration en sulfate est de manière prévisible plus importante sous barbotage d'air synthétique que sous barbotage d'argon. Enfin, les concentrations en sulfate à pH = 2,0 sous barbotage d'argon et en réacteur fermé sont très proches ($\approx 1{,}2 \times 10^{-4}$ M) alors que celles sous flux d'oxygène dissous est environ trois fois plus importante.

A partir des concentrations en fer total et en sulfate, le rapport $R_1 = [SO_4^{2-}]_{20h}/[Fe(tot)]_{20h}$ a été déterminé. Un rapport R_1 de 2, en accord avec la stoechiométrie du solide, est attendu dans le cas d'une dissolution congruente de la pyrite. Or, d'après le Tableau IV-A, les valeurs de R_1 sont d'une part très inférieures à 2 et d'autre part comprises entre 0,9 et 1,2 quelques soient les conditions expérimentales. La dissolution de la pyrite aurait lieu selon un processus non congruent en accord avec les travaux antérieurs (McKibben et Barnes, 1986 ; Bonnissel-Gissinger et *coll.*, 1998 ; Descotes et *coll.*, 2004). Cette non congruence pourrait notamment se traduire par des zones enrichies en soufre au niveau de la phase solide. Par ailleurs, il est important de souligner la présence systématique d'un film très mince (hydrophobe) surnageant la suspension de pyrite en fin de chaque expérience.

IV.1.3. Propriétés chimiques et structurales de la pyrite en fin de suivis

Les phases solides en fin d'expériences de dissolution/oxydation de la pyrite en milieu acide ont été systématiquement analysées par spectroscopie Raman en mode microscope confocal et par XPS.

IV.1.3.1. Analyse par spectroscopie Raman confocal

Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés en mode triple soustractif et l'excitation produite par un laser argon à 514,53 nm avec une puissance inférieur à 5 mW sur l'échantillon. Le temps d'acquisition de chaque fenêtre spectrale est de 3 x 120 secondes. Ces conditions correspondent à une optimisation d'analyse afin d'obtenir des spectres avec un suffisamment bon rapport signal/bruit sans modification de l'échantillon par échauffement ou phénomène photochimique occasionnés par le laser. En effet, de Faria (1997) a mis en évidence des changements de structure et des phénomènes d'oxydation sur les principaux oxydes de fer lorsque la puissance du laser est trop importante. Ces réglages sont conservés pour toutes les analyses présentées dans cette étude.

Le spectre de la Figure IV-E est obtenu sur une particule de pyrite après expérience de dissolution à pH = 2,0 et sous barbotage d'argon. La particule de pyrite, d'aspect « argenté » et d'environ 2 μm de diamètre est représentative de l'échantillon. Le spectre est identique à celui de la pyrite lavée avant expérience (Figure III-H), les déplacements Raman situés à 340, 377 et 428 cm^{-1} sont respectivement caractéristiques des modes de vibration E_g, A_g et T_{g3} de la pyrite (Partie I.1.2.3.). Aucune phase de type (oxyhydr)oxyde de fer n'a été détectée. Des spectres de référence des principaux (oxyhydr)oxydes de fer sont présentés en Annexes (Partie A.7.). De plus, l'analyse jusqu'à 1200 cm^{-1} ne révèle pas la présence d'espèces soufrées (sulfate, sulfite, thiosulfate, ...). Des spectres identiques sont obtenus pour les expériences menées à pH = 3,5 et 5,0 sous barbotage d'argon.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

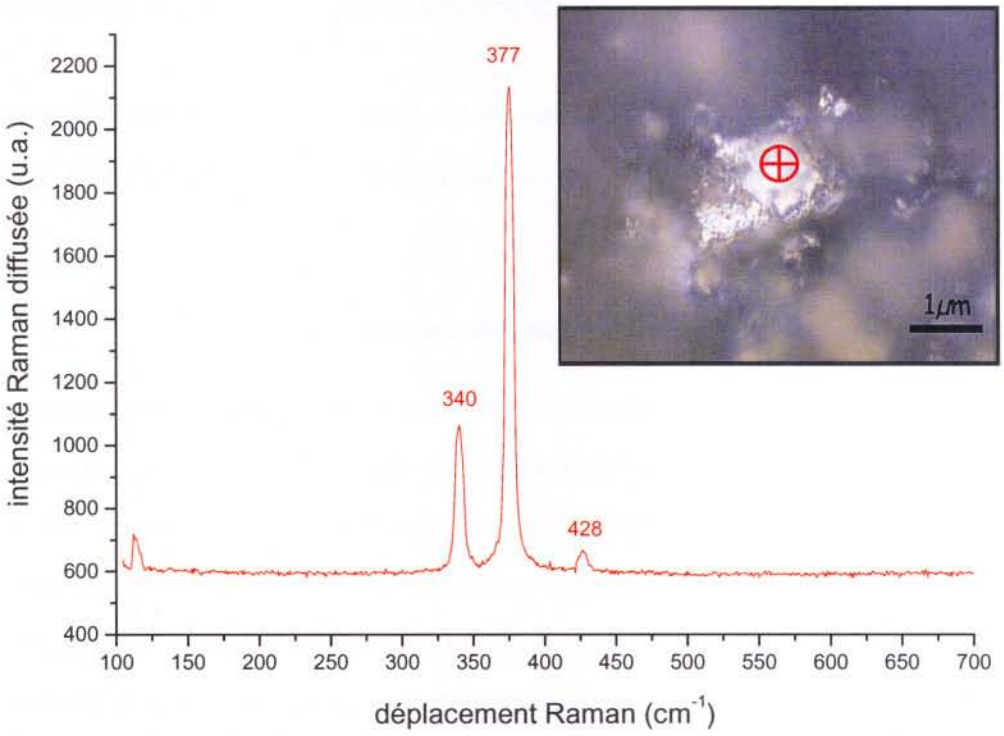


Figure IV-E : Spectre Raman collecté sur une particule de pyrite après 20 heures de dissolution /oxydation à pH = 2,0 ; expérience menée sous barbotage d'argon (Figure IV-A).

Des spectres Raman et des images optiques sensiblement différents sont observés pour les expériences réalisées en présence d'oxygène. Les spectres et les zones analysées présentés en Figure IV-F sont obtenus à pH = 2,0. On observe sur l'image optique à la fois des zones « argentées » et des zones « orangées ». Comme précédemment, le spectre Raman collecté sur la zone « argentée » est caractéristique de la pyrite. En revanche, le spectre Raman relatif à la zone « orangée » indique des glissements en nombre d'onde de -3 et -6 cm^{-1} respectivement des modes de vibration E_g et A_g de la pyrite. Ces zones « orangées », rencontrées très rarement à pH = 2,0, sont également présentes sur les échantillons issus des expériences réalisées à pH = 3,5 et 5,0.

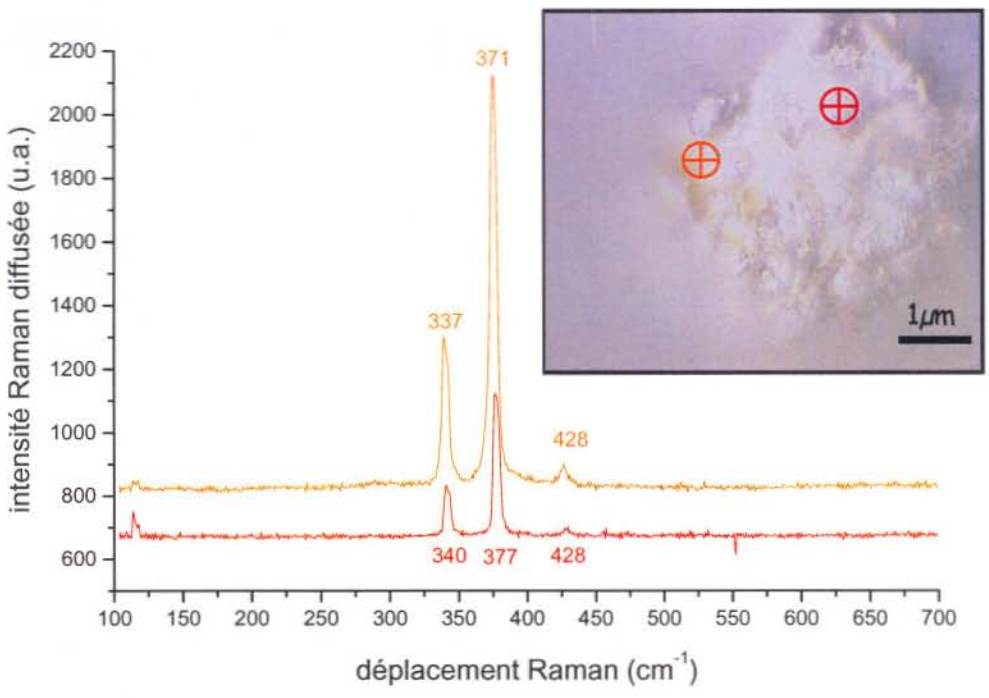


Figure IV-F : Spectres Raman collectés sur des zones « orangée » et « argentée » de pyrite après 20 heures de dissolution/oxydation en présence d'oxygène à pH = 2,0, expérience menée sous barbotage d'air synthétique (Figure IV-B).

De plus, à pH = 5,0 (Figure IV-G), on note l'apparition d'un ou plusieurs (oxyhydr)oxydes de fer (III) dont les nombres d'onde caractéristiques sont situés à environ 216 et 280 cm^{-1}. Il pourrait s'agir d'hématite (α-Fe_2O_3) ou de goethite (α-FeOOH) (Partie A.7.). Cependant, le faible rapport signal/bruit et la largeur importante des pics à mi-hauteur indiquent que cette phase est présente en faible quantité et ne permettent pas de discriminer l'un des deux oxydes de fer. Cette nouvelle phase n'est rencontrée que très rarement. On remarque également que le déplacement en nombre d'onde du mode A_g de la pyrite sur cette zone « orangée » est de -8 cm^{-1}.

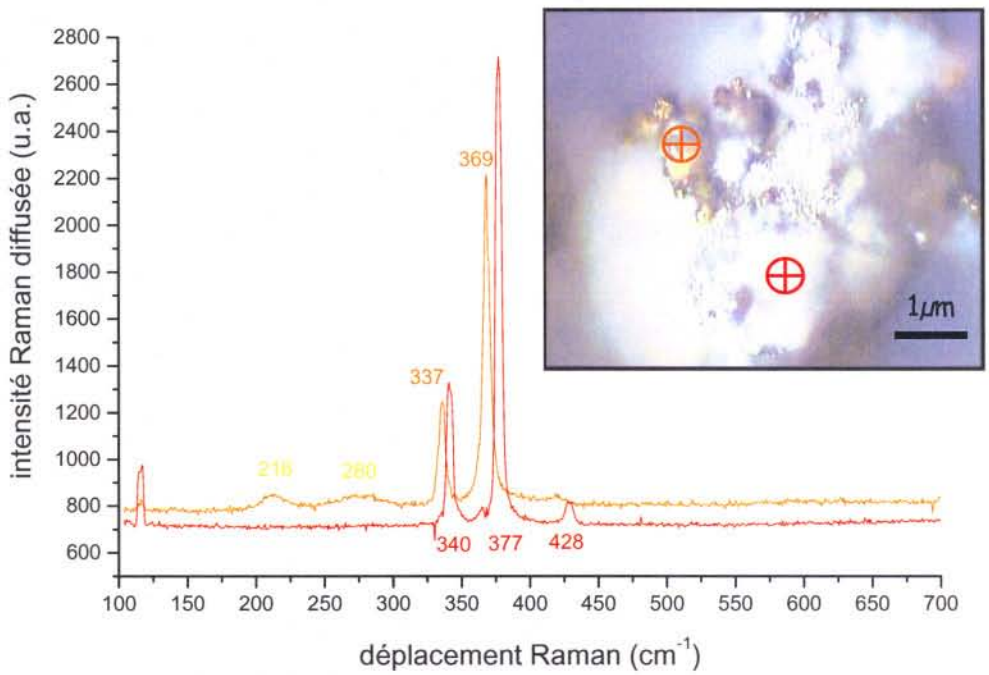


Figure IV-G : Spectres Raman collectés sur des particules « orangée » et « argentée » de pyrite après 20 heures de dissolution/oxydation en présence d'oxygène à pH = 5,0, expérience menée sous barbotage d'air synthétique (Figure IV-B).

Le bilan de l'analyse microconfocale Raman indique que la présence d'oxygène dissous pendant les expériences de dissolution/oxydation modifie chimiquement la pyrite. Des hétérogénéités à l'échelle micronique apparaissent de manière significative, caractérisées soit par des glissements en nombre d'onde des modes de vibration E_g et A_g de la pyrite ($2 \leq pH \leq 5$) soit par la présence d'oxyde(s) de fer (essentiellement à pH = 5,0). La présence d'espèces soufrées oxydées n'a pas été mise en évidence. En particulier, le soufre élémentaire, précédemment observé dans les études relatives à l'oxydation de la pyrite par voie électrochimique (Partie I.1.3.3.) et caractérisé par un pic intense à 215 cm^{-1} n'est pas détecté. L'éventuelle dissolution non congruente de la pyrite ($R_1 = [SO_4^{2-}]_{20h}/[Fe(tot)]_{20h} < 2$) en milieu acide et en présence ou non d'oxygène dissous n'engendre pas de modification détectable par l'analyse microconfocale Raman de la phase solide.

IV.1.3.2. Analyse de la surface par XPS

L'interprétation des spectres XPS des niveaux Fe($2p_{3/2}$) et S(2p) des échantillons est effectuée à partir du Tableau IV-B regroupant les valeurs des énergies de liaison de

la littérature relatives à différents sulfures de fer (pyrite, mackinawite, pyrrhotite) ainsi qu'à leurs produits d'oxydation. Aucune correction d'effet de charge n'a été nécessaire lors du traitement des spectres des échantillons avant expériences de dissolution contrairement à ceux obtenus en fin d'expériences. Cette information traduit l'apparition d'une (ou plusieurs) nouvelle(s) phase(s) oxydée(s) en surface de la pyrite.

Composantes	Energies de liaison (eV)	Références
Fe($2p_{3/2}$)		
Fe(II)-S	707,0	Mycroft et *coll.*, 1990
	707,1	Pratt et *coll.*, 1994
	707,3	Herbert et *coll.*, 1998
	707,0	Nesbitt et coll., 1998
Fe(II)-O	709,5	McIntyre et Zetaruk, 1977
	709,0	Thomas et *coll.*, 1998
Fe(III)-S	709,2[a]	Pratt et *coll.*, 1994
	709,15[a]	Herbert et *coll.*, 1998
	708,75[a]	Nesbitt et *coll.*, 1998
Fe(III)-O	710,3[a]	Nesbitt et Muir, 1994
	710,45[a]	Pratt et *coll.*, 1994
	710,8[a]	Schaufuß et *coll.*, 1998
S($2p_{3/2}$)		
S^{2-}	161,8	Mycroft et *coll.*, 1990
	161,3	Pratt et *coll.*, 1994
	160,9	Herbert et *coll.*, 1998
S_2^{2-}	162,9	Brion, 1980
	162,5	Mycroft et *coll.*, 1990
	162,45	Eggelston et *coll.*, 1996
S_n^{2-}	163,6	Nesbitt et Muir, 1994
	163,4	Thomas et *coll.*, 1998
S_8	164,3	Brion, 1980
	164,0	Thomas et *coll.*, 1998
$S_xO_y^{2-}$	164,2	Thomas et *coll.*, 1998
SO_4^{2-}	168,1	Thomas et *coll.*, 1998

Tableau IV-B : Energie de liaison des niveaux Fe($2p_{3/2}$) et S($2p_{3/2}$) des sulfures de fer et de leurs produits d'oxydation (a : énergie de liaison de la composante principale de la structure multiplet).

Les spectres des niveaux soufre 2p et fer $2p_{3/2}$ des échantillons relatifs aux expériences réalisées à pH = 2,0 et 5,0 sont présentés respectivement en Figure IV-H

et Figure IV-I. Les spectres de l'état de surface initial de l'échantillon sont également rappelés.

➢ Spectres du niveau soufre 2p

Chaque composante du soufre est constituée des pics $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ provenant du couplage spin-orbite. Ces deux pics sont séparés de 1,2 eV et le rapport des aires est de 0,5. Initialement, la surface de la pyrite est composée majoritairement du doublet du soufre au degré d'oxydation -I (S_2^{2-}, 162,3 ± 0,1 eV pour la composante $2p_{3/2}$) caractéristique de la pyrite (Figure IV-H). On note également la présence minoritaire de soufre au degré d'oxydation -II (S^{2-}, 161,6 ± 0,1 eV pour la composante $2p_{3/2}$) ainsi que des espèces soufrées de type polysulfures (S_n^{2-}), soufre élémentaire (S(0)) et/ou oxydées ($S_xO_y^{2-}$) (164,1 eV ± 0,1 eV pour la composante $2p_{3/2}$). La présence de S(-II) peut s'expliquer par la présence de Fe(III) stabilisant l'énergie de surface de la pyrite. Ce point est encore débattu dans la littérature (Nesbitt et *coll.*, 1994; Mattila et *coll.*, 2004). En plus des espèces soufrées précédemment citées, les échantillons en fin d'expériences comportent également des sulfates (SO_4^{2-}, 168,7 ± 0,1 eV pour la composante $2p_{3/2}$). La quantité de sulfate est plus importante à pH = 2,0 qu'à pH = 5,0. Cette tendance est clairement observée pour les expériences réalisées sous barbotage d'argon. De plus, pour une même valeur de pH, la quantité de sulfate en surface est plus faible pour les expériences en présence d'oxygène.

➢ Spectres du niveau fer $2p_{3/2}$

Les spectres relatifs au niveau $2p_{3/2}$ du fer des échantillons sont présentés en Figure IV-I. Les décompositions ont été effectuées en considérant trois environnements distincts du fer. La composante principale est située à 707,2 ± 0,1 eV et correspond à des atomes de fer (II) liés à du soufre caractéristique de la pyrite. Elle est accompagnée d'un pic satellite situé à 712,8 ± 0,1 eV. La deuxième composante principale, correspond à du fer (III) lié à du soufre et/ou du fer (II) lié à de l'oxygène située à 708,9 ± 0,1 eV et la troisième (711,1 ± 0,1 eV) à du fer (III) dans un environnement oxygène (Tableau IV-B).

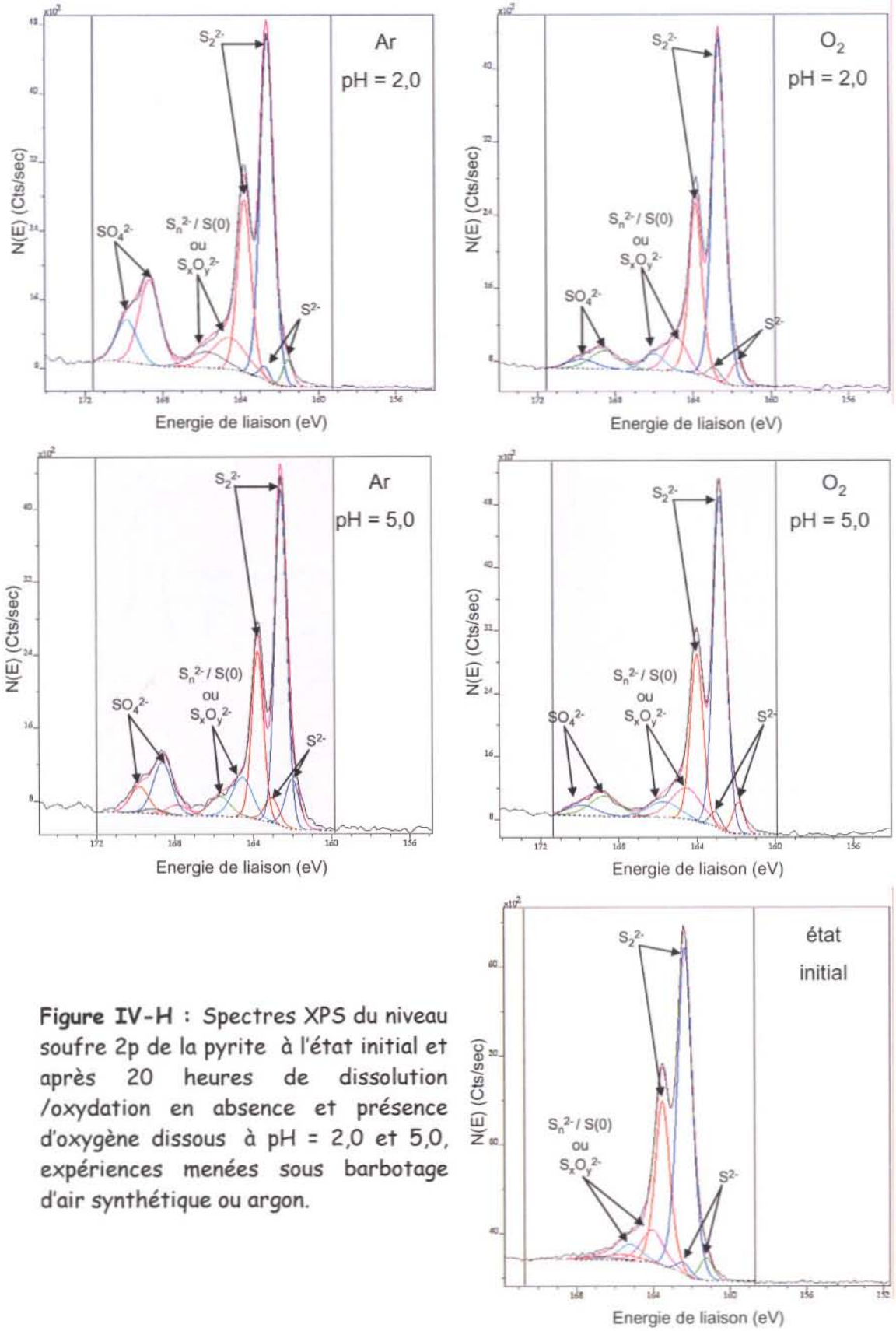


Figure IV-H : Spectres XPS du niveau soufre 2p de la pyrite à l'état initial et après 20 heures de dissolution /oxydation en absence et présence d'oxygène dissous à pH = 2,0 et 5,0, expériences menées sous barbotage d'air synthétique ou argon.

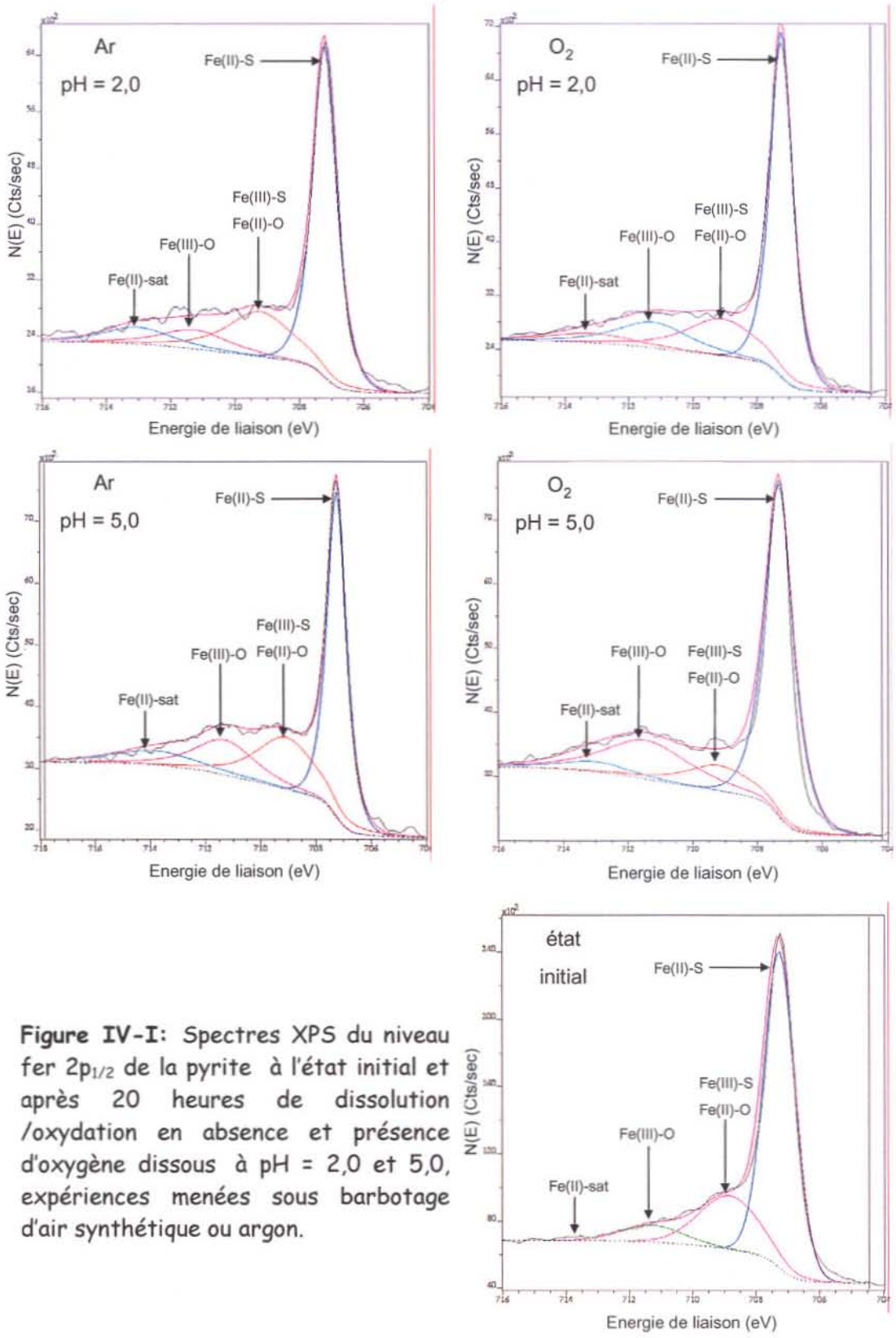


Figure IV-I: Spectres XPS du niveau fer $2p_{1/2}$ de la pyrite à l'état initial et après 20 heures de dissolution /oxydation en absence et présence d'oxygène dissous à pH = 2,0 et 5,0, expériences menées sous barbotage d'air synthétique ou argon.

Des calculs théoriques indiquent que les composantes du fer (III) se présentent sous la forme d'une structure multiplet constituée d'un pic principal et de trois ou quatre pics d'intensité décroissante vers les énergies de liaison plus élevées. En effet, il existe

un électron non apparié sur le niveau t_2, entraînant un couplage avec un des électrons p rendu célibataire après le processus de photoémission. Plusieurs procédures de décomposition ont été proposées dans la littérature (Pratt et *coll.*, 1994 ; Herbert et *coll.*, 1998). Cependant, cette structure multiplet, étant incertaine dans les phases minérales de type sulfure de fer et oxyde de fer, est représentée dans le cadre de cette étude par une composante globale de largeur à mi-hauteur égale à 2,5 ± 0,2 eV.

Initialement, les atomes de fer, majoritairement de degré d'oxydation +II, ont un environnement de type Fe(II)-S caractéristique de la pyrite (Figure IV-I). On note toutefois la présence de fer (II) lié à de l'oxygène et de fer (III) dans un environnement soufre et oxygène en faibles quantités. Ce fer (III) pourrait s'expliquer à la fois par une légère oxydation de l'échantillon avant expérience par de l'oxygène résiduel et / ou par la stabilisation de l'énergie de surface. La composante Fe(III)-O est cependant peu importante. En fin d'expériences réalisées en présence et en absence d'oxygène dissous, le fer (III) lié à de l'oxygène est en quantité plus importante à pH = 5,0 qu'à pH = 2,0. De plus, pour une valeur de pH identique, on remarque également une croissance très nette de cette composante pour les expériences menées en présence d'oxygène dissous.

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) indique ainsi que les expériences de dissolution/oxydation réalisées en présence et en absence d'oxygène dissous modifient chimiquement l'état de surface de la pyrite au niveau du fer et du soufre. Contrairement à l'analyse microconfocale Raman, des espèces du soufre de degré d'oxydation supérieur à -I sont détectées. Par conséquent, le soufre de la pyrite est essentiellement oxydé en surface. Cependant, les signaux relatifs aux différentes espèces oxydées du soufre sont faibles, excepté celui du sulfate. L'hétérogénéité à l'échelle micronique perçue par l'analyse Raman peut être à l'origine de ces faibles intensités. En effet, l'analyse par XPS est effectuée sur une centaine de microns carrés et par conséquent, une surface modifiée chimiquement sur quelques microns carrés engendrera un très faible signal. Néanmoins, des tendances apparaissent : d'une part, la quantité de fer (III) liée à de l'oxygène augmente et celle du sulfate diminue lorsque le pH augmente en milieu acide et d'autre part, la quantité de sulfate est plus faible et celle en fer (III) lié à de l'oxygène plus importante pour les expériences réalisées en présence d'oxygène dissous.

IV.1.4. Discussion : Réactivité en milieu acide de la pyrite en l'absence de chrome (VI)

IV.1.4.1. Processus de dissolution

Les suivis de concentrations en espèces du fer au cours du temps en milieu acide (pH = 2,0, 3,5 et 5,0) et sous flux d'argon (Figure IV-A) mettent en évidence la dissolution de la pyrite par la présence de fer (II) en solution. Sous barbotage d'oxygène dissous (Figure IV-B), des ions ferriques sont également présents à pH = 2,0. Le bilan des espèces du fer effectué à partir des Figures IV-A à IV-D indique que la concentration en fer (II), augmentant au cours du temps de réaction, est plus importante en présence d'oxygène et diminue lorsque le pH augmente. De plus, le graphique de la Figure IV-D montre que la concentration en fer (II) est moins importante en réacteur fermé que sous barbotage d'argon.

Pour rendre compte de la dissolution de la pyrite, la phase la moins soluble des sulfures de fer, Davison (1991) a proposé l'équilibre suivant :

Eq. IV-1 $FeS_2 + 2H^+ = Fe^{2+} + S(0) + H_2S$ (pKs = 16,4 ± 1,2, Davison, 1991)

En milieu acide, la pyrite est solubilisée en ions ferreux, soufre élémentaire et acide sulfureux. La valeur du produit de solubilité donnée est une valeur théorique obtenue indirectement à partir des énergies libres standard de formation. Des paramètres, comme la taille des particules, la présence de fer (III) en surface de la pyrite (Nesbitt et *coll.*, 1998), la présence d'impuretés ou encore les conditions expérimentales, comme par exemple la présence d'oxygène dissous, sont susceptibles de fortement influencer la solubilité du minéral. De plus, la solubilisation de la pyrite pourrait être envisageable en faisant l'hypothèse de la formation de polysulfures suivant l'équilibre :

Eq. IV-2 $(n+2)\,FeS_2 + (2n+2)\,H^+ = (n+2)\,Fe^{2+} + S_{n+2}^{2-} + S(0) + (n+1)\,H_2S$

En effet, le surnageant observé en fin d'expériences suggère la formation de soufre élémentaire et de polysulfures (espèces hydrophobes).

Contrairement aux expériences réalisées sous barbotage d'air synthétique, les ions ferriques ne sont pas détectés sous flux d'argon. Cette observation suggère que la quantité d'oxygène résiduel dans l'argon est très faible. Les valeurs proches des concentrations en espèces soufrées déterminées à pH = 2,0 (~ $1,2x10^{-4}$ M) en réacteur fermé et sous barbotage d'argon (Tableau IV-A) confirment la faible quantité d'oxygène résiduel. En effet, la solubilisation de la pyrite combinée à une dissolution oxydative par de l'oxygène dissous (Partie I.1.3.2.), même en quantité résiduelle, aurait entraînée une concentration en sulfate plus importante dans le milieu réactionnel.

L'expérience réalisée en réacteur fermé indique également que le barbotage d'un gaz semble exacerber la solubilité de la pyrite. Le graphique de la Figure IV-D révèle que la concentration en fer (II) est plus importante de 20% (en moyenne) pour l'expérience réalisée sous barbotage d'argon que celle menée en réacteur fermé alors que l'argon est dépourvu d'oxygène (<20 ppm). Les équilibres décrivant la solubilité de la pyrite (Eq. IV-1 et Eq. IV-2) sont d'autant plus déplacés vers la solubilisation que le milieu est acide : la concentration en fer (II) augmente et doit théoriquement se stabiliser. Or, l'ensemble des suivis indique que celle-ci augmente sur toute la durée des suivis sous flux d'argon (Figure IV-A). Le barbotage en continu du gaz provoquant l'évacuation permanente de H_2S gazeux déplacerait les équilibres Eq. IV-1 ou Eq. IV-2 vers la droite, c'est-à-dire vers la solubilisation de la pyrite, expliquant ainsi l'augmentation continue de la concentration en fer (II) observée. L'analyse du gaz en sortie du réacteur par chromatographie en phase gazeuse pour différents débits de barbotage d'argon permettrait de confirmer cette hypothèse par la détection et la quantification de H_2S gazeux.

En plus d'une dissolution favorisée par le barbotage d'argon dans le milieu réactionnel, la dissolution oxydative de la pyrite en présence d'oxygène dissous est clairement démontrée par des concentrations en fer (II) (Figures IV-C et IV-D) et sulfate plus importantes (Tableau IV-A) que sous flux d'argon et par la présence d'ions ferriques (essentiellement à pH = 2,0). En accord avec le processus global cyclique proposé par Singer et Stumm (1970) (Partie I.1.3.2.) l'oxydation de la pyrite aurait lieu selon un processus en trois étapes :

- oxydation de la pyrite par l'oxygène dissous (essentiellement le soufre est oxydé en sulfate ; le fer est solubilisé sous forme d'ions ferreux) :

Eq. I-3 $2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 2Fe^{2+} + 4SO_4^{2-} + 4H^+$

- oxydation des ions ferreux issus de Eq. I-3 en ions ferriques par l'oxygène :

Eq. I-4 $2Fe^{2+} + 1/2O_2 + 2H^+ = 2Fe^{3+} + H_2O$

Selon Singer et Stumm (1970), cette réaction (Eq. I-4) est l'étape déterminante de la cinétique globale d'oxydation de la pyrite lorsque la teneur en oxygène est insuffisante dans le milieu réactionnel. Cependant, dans les conditions expérimentales de cette étude, le débit d'air synthétique est continu et la quantité d'oxygène est certainement suffisamment importante pour déplacer l'équilibre Eq. I-4 vers la droite, ce qui expliquerait l'observation d'ions ferriques.

- enfin, oxydation de la pyrite par des ions ferriques précédemment formés :

Eq. I-2 $FeS_2 + 8H_2O + 14Fe^{3+} = 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$

Dans ces conditions expérimentales, le facteur limitant la cinétique globale de réaction serait l'étape Eq. I-2.

IV.1.4.2. Modification chimique de la phase solide

Les analyses par XPS (profondeur d'analyse < 5 nm, Figure IV-H) révèlent la présence de sulfate en surface de la pyrite en fin d'expériences réalisées en présence ou non d'oxygène dissous. L'absence des modes de vibration caractéristiques du sulfate en spectroscopie Raman (profondeur d'analyse : 50-100 nm) montre que cette espèce oxydée du soufre est présente essentiellement sur une dizaine de couches atomiques. En l'absence d'oxygène dissous, la surface de l'échantillon comporte plus d'espèces sulfatées (Figure IV-H). Cependant, l'analyse en solution (Tableau IV-A) indique que la quantité d'espèces soufrées est plus importante en présence d'oxygène dissous (à pH = 2, facteur 3). Les sulfates étant plus solubles, l'interprétation des différences observées en surface de la pyrite entre les expériences réalisées avec et sans oxygène apparaît délicate. De plus, le stockage des échantillons dans le caisson de pompage pendant une année avant leur analyse doit être pris en considération. Un vieillissement des échantillons (oxydation très lente) est fort probable et pourrait expliquer les résultats

obtenus. En effet, on peut envisager une origine différente des sulfates sur les deux types d'échantillon :

- Pour les expériences réalisées en l'absence d'oxygène (barbotage d'argon), le mécanisme de dissolution de la pyrite est essentiellement décrit par l'équilibre de solubilité de la pyrite (Eq. IV-1 ou Eq. IV-2) Des espèces hydrophobes S(0) et S_{n+2}^{2-} restent en surface de la pyrite et d'autres participent à la formation du surnageant. Les espèces présentes en surface seraient alors oxydées en sulfates au cours du vieillissement de l'échantillon. Peu d'espèces solubles de type $S_xO_y^{2-}$ ($S_2O_3^{2-}$, ...), SO_4^{2-} sont produites.
- Pour les expériences menées en présence d'oxygène, le processus de dissolution/oxydation de la pyrite est composé de l'équilibre de solubilité (Eq. IV-1 ou Eq. IV-2) et du cycle oxydatif (Eq. I-3, Eq. I-4 et Eq. I-2). Des espèces solubles de type $S_xO_y^{2-}$ ($S_2O_3^{2-}$, ...), SO_4^{2-} sont essentiellement formées. Une majorité de ces dernières est libérée en solution. Ainsi, les échantillons, comporteraient moins de sulfate en surface, en accord avec les analyses réalisées.

La différence de profondeur d'analyse entre les deux techniques de caractérisation est également détectable au niveau des espèces du fer. En effet, le spectre XPS du niveau Fe($2p_{3/2}$) de chaque échantillon présenté en Figure IV-I possède une composante Fe(III)-O, plus ou moins prononcée, alors que les spectres Raman ne comportent pas de modes de vibration caractéristiques d'oxydes de fer, excepté l'échantillon obtenu à pH = 5,0 et en présence d'oxygène dissous (Figure IV-G) pour lequel un ou plusieurs (oxyhydr)oxydes de fer (III) ont été détectés. On remarquera que la composante Fe(III)-O (niveau Fe $2p_{3/2}$ en XPS) de cet échantillon (Figure IV-I) est relativement importante. L'oxygène dissous favorise ainsi la formation d'oxyde de fer (III) à la surface de la pyrite. De plus, l'hétérogénéité chimique de la pyrite a été mise en évidence sur les spectres Raman par des glissements en nombre d'onde des modes de vibration E_g et A_g respectivement de -3 et -6 cm^{-1} (Figures IV-F et IV-G). Ces déplacements peuvent s'expliquer par une lacune de fer ou de soufre dans le réseau cristallin de la pyrite. Cependant, l'oxygène dissous n'a aucune incidence significative sur le rapport $R_1 = [SO_4^{2-}]_{20h}/[Fe(tot)]_{20h}$ (Tableau IV-A), proche de 1. En revanche une

interprétation est possible à partir des travaux entrepris par Rimstidt et Vaughan (2003) sur l'oxydation de la pyrite par l'oxygène dissous et les ions ferriques (Partie I.1.3.2.). Ces auteurs ont tenu compte des propriétés semi-conductrices de la pyrite en considérant des sites anodiques et cathodiques à la surface du minéral. Au niveau des sites cathodiques, un transfert d'électrons a lieu des atomes de fer (II) en surface de la pyrite vers l'oxydant O_2 adsorbé. Au niveau des sites anodiques, les atomes d'oxygène de l'eau interagissent avec les atomes de soufre de la pyrite en surface pour transférer les électrons nécessaires aux sites cathodiques. Des espèces soufrées hydroxylées sont ainsi formées. La séquence réactionnelle proposée (Eq. I-13) fait intervenir des espèces de type S-S-OH, S-S-O, S-S-O_2 et S-S-O_3 en surface de la pyrite. La liaison S-S est affaiblie par l'effet electroactracteur de l'oxygène et par conséquent, la constante de liaison S-S est modifiée. Le champ de force global de l'échantillon (tout du moins sur une profondeur de 100 nm) est perturbé et ainsi les fréquences des modes de vibration varient. Des travaux de modélisation quantique permettront de valider cette hypothèse.

IV.1.4.3. Congruence de la dissolution de la pyrite

Un rapport R_1 ($[SO_4^{2-}]_{20h}/[Fe(tot)]_{20h}$) égal à 2, en accord avec la stoechiométrie du solide, est attendu dans le cas d'une dissolution congruente de la pyrite. Or, d'après le Tableau IV-A, les valeurs de R_1 sont proches de 1 quelles que soient les conditions expérimentales (valeur du pH et présence ou non d'oxygène dissous). Par conséquent, la dissolution de la pyrite aurait lieu a priori selon un processus non congruent en accord avec les travaux antérieurs (Partie I.1.3.4., exemples : McKibben et Barnes, 1986 ; Bonnissel-Gissinger et *coll.*, 1998 ; Descotes et *coll.*, 2004). Cette non congruence se traduirait soit par une hétérogénéité de surface avec des zones enrichies en soufre, soit par une dissolution préférentielle du fer. L'analyse par XPS du niveau soufre 2p (Figure IV-H) indique la présence d'espèces du soufre de degré d'oxydation intermédiaire entre -I (S_2^{2-}) et +VI (SO_4^{2-}) à la surface des différents échantillons. Les énergies de liaison très proches (< 0,6 eV) entre les espèces S_n^{2-}, $S_xO_y^{2-}$ et S(0) ne permettent pas de les discerner dans la décomposition des spectres. De plus, le soufre élémentaire se sublime facilement sous vide et des analyses à basses températures sont nécessaires pour confirmer son éventuelle présence en surface des échantillons. De plus, il est important de souligner la présence d'un surnageant constitué certainement d'un mélange de soufre

élémentaire et de polysulfures. Ces espèces soufrées ne sont pas dosées par la méthode au sulfate de baryum (Partie III.1.3.3.) et des concentrations importantes auraient comme conséquence directe une augmentation des valeurs de R_1. Les techniques de dosages de ces différentes espèces soufrées (HPLC, Mustin (thèse, 1992) ; GC-MS, Tonazzio (thèse, 1998)) sont requises pour une meilleure compréhension de la congruence de la dissolution de la pyrite dans ces conditions expérimentales.

IV.2. Oxydation de la pyrite par le chrome (VI)

L'étude des processus réactionnels d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) a été réalisée à partir de suivis de concentrations en espèces du fer (Fe(II) et Fe(III)) et du chrome (Cr(III) et Cr(VI)) en fonction du temps et pour différentes conditions physico-chimiques. Le rôle du pH, de la concentration initiale en chrome (VI), de la teneur en pyrite et de la nature de l'électrolyte, sur les processus réactionnels ont été pris en considération. La compétition entre l'oxygène dissous et le chrome (VI) a également été étudiée. De plus les concentrations en espèces soufrées sous forme de sulfate en fin de suivis ont systématiquement été déterminées et les phases solides caractérisées par spectroscopie Raman en mode microscope confocal et par XPS. Quelques analyses ont été effectuées par spectroscopies d'absorption X (XANES & EXAFS). Enfin, les mécanismes réactionnels ont été abordés à partir des rapports de concentrations chrome (III) sur fer (III) au cours du temps et chrome (VI) éliminé sur sulfate en fin de suivis et en tenant compte de l'hétérogénéité détectée sur la phase solide. Cette étude a notamment permis l'identification d'une espèce soufrée métastable mise en jeu dans le processus d'oxydation de la pyrite.

IV.2.1. Expériences menées sous barbotage d'argon

Afin d'éviter la compétition dans un premier temps entre l'oxygène dissous et le chrome (VI) dans les mécanismes d'oxydation de la pyrite, les expériences ont été réalisées sous barbotage d'argon.

IV.2.1.1. Suivis des concentrations en espèces métalliques au cours du temps

Les évolutions de concentrations en espèces du chrome et du fer en fonction du temps ont été réalisées en milieu acide et pour des valeurs de pH inférieures ou égales à 5. Au-delà, les produits de réaction, notamment les ions ferriques, précipitent sous forme d'(oxyhydr)oxydes (Baes et *coll.*, 1976).

Les concentrations en espèces métalliques en fonction du temps pour trois concentrations initiales en chrome (VI) et à pH = 2,0 sont présentées en Figure IV-J et Figure IV-K. Pour des concentrations initiales en chrome (VI) de $1,80x10^{-4}$M et $2,38x10^{-4}$M (Figure IV-J), le chrome (VI) est complètement éliminé à l'échelle de temps des expériences. Pour la concentration initiale la plus élevée, c'est-à-dire $6,60x10^{-4}$M (Figure IV-K), l'élimination du chrome (VI) n'est pas totale après 20 heures de réaction. De plus, si moins de 4 heures suffisent pour éliminer la totalité des $1,80x10^{-4}$ M en chrome (VI) initiale (Figure IV-J(a)), seulement $4,3x10^{-4}$M sont éliminés pour la concentration initiale de $6,60x10^{-4}$M après 20 heures de réaction (Figure IV-K). La quantité de chrome (VI) éliminée dépend fortement de sa concentration initiale, suggérant un processus réactionnel limitant. Cette ou ces étape(s) déterminante(s) peut (peuvent) être liée(s) à la dissolution de la pyrite (processus en phase liquide) et/ou à une saturation des sites réactifs à la surface de la pyrite (processus à l'interface liquide/solide).

Par ailleurs, la réduction du chrome (VI) est mise en évidence par la présence de chrome (III) en solution dont la concentration augmente jusqu'à atteindre un palier lorsque le chrome (VI) est totalement éliminé de la solution. Ce palier représente environ 87 % de la concentration initiale en chrome (VI) pour les expériences présentées en Figure IV-J, 13 % de la concentration initiale est alors adsorbée à la surface de la pyrite ou participe à la formation d'une nouvelle phase solide.

Des espèces du fer sont également observées en solution, celles-ci étant majoritairement sous la forme d'ions ferriques lorsque les ions chromates sont présents en solution. De plus, la concentration en fer (III) augmente au fur et à mesure de l'élimination du chrome (VI), ce qui est parfaitement illustré sur les trois suivis (Figure IV-J et Figure IV-K). Toutefois, dés lors que le chrome (VI) est totalement éliminé (Figure IV-J), la concentration en fer (III) diminue tandis que des ions ferreux

apparaissent en solution. Les ions ferriques oxydent donc la pyrite en accord avec l'étude bibliographique (Partie I.1.3.2.). Les concentrations en ion ferreux observées en fin de suivis sont toutefois supérieures à celles attendues par l'oxydation de la pyrite par le fer (III) : ces concentrations sont du même ordre de grandeur que celles déterminées lors des expériences de dissolution de la pyrite sans ajout de chrome (VI) (Partie IV.1.1.).

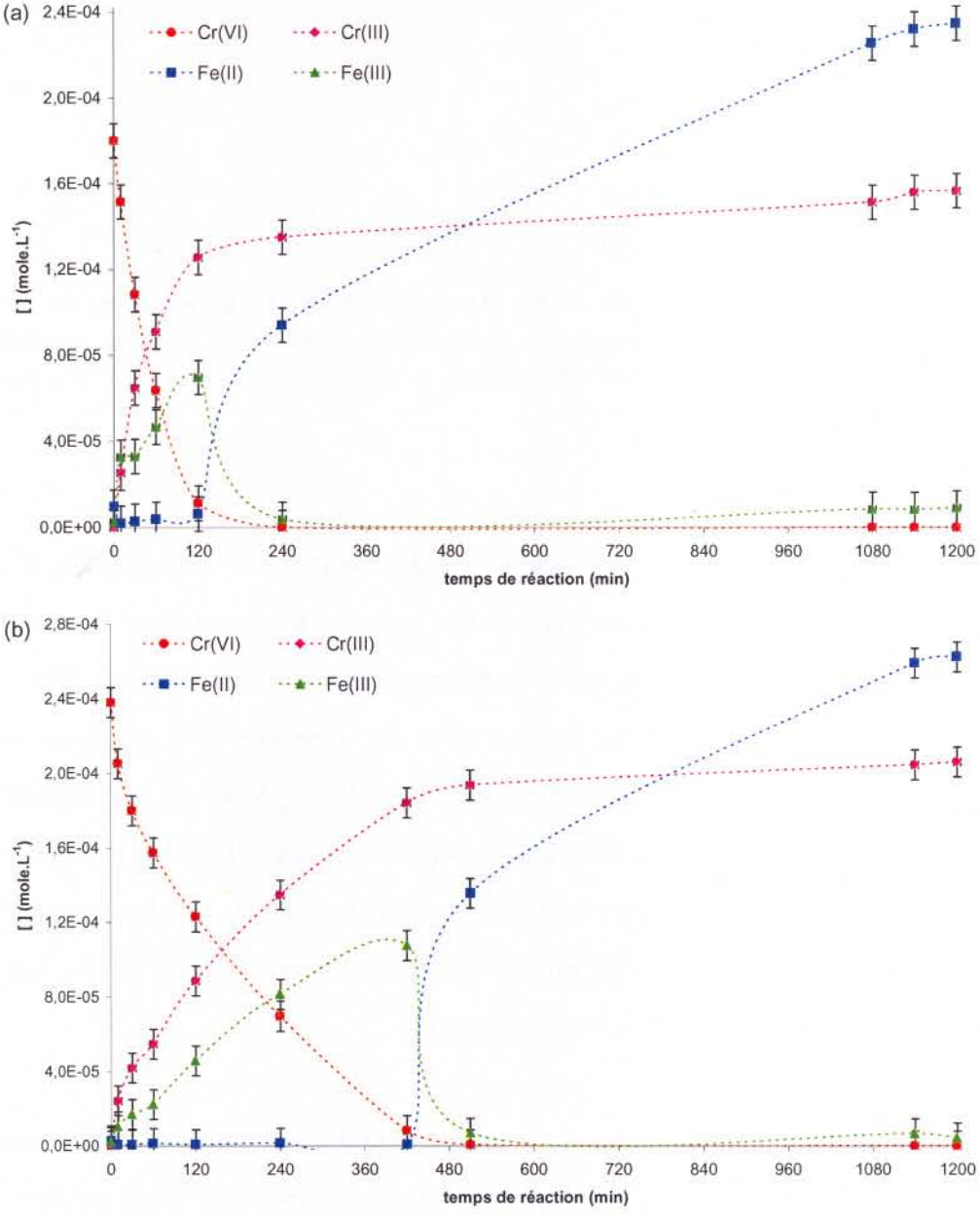


Figure IV-J : Suivis au cours du temps des concentrations en espèces du fer et du chrome pour des expériences d'oxydation de la pyrite à pH = 2,0 et des concentrations initiales en chromate de (a) $1{,}80 \times 10^{-4}$ M et (b) $2{,}38 \times 10^{-4}$ M ($[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, $[NaClO_4]$ = 0,1 M, barbotage d'argon).

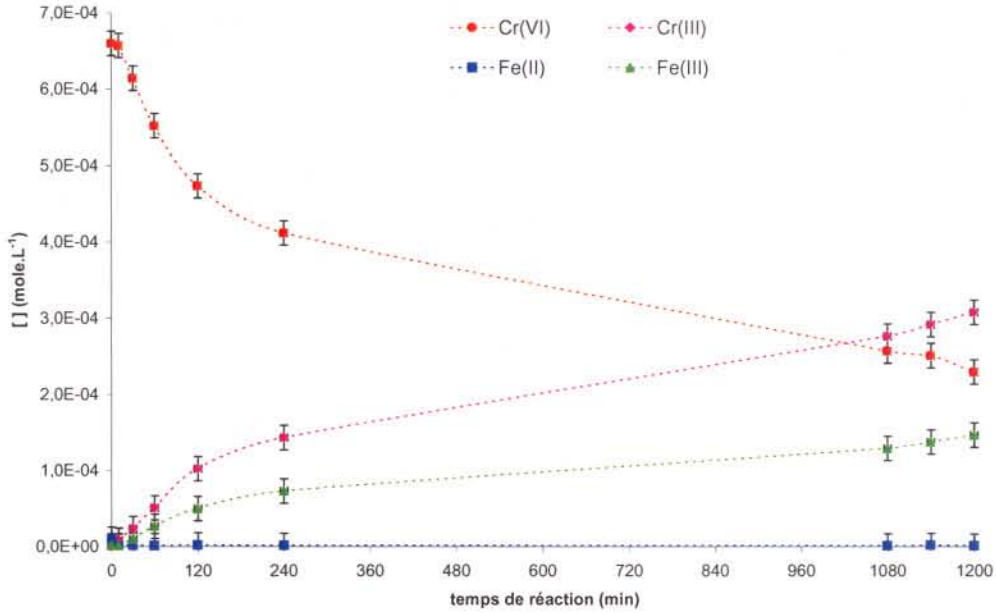


Figure IV-K : Suivis au cours du temps des concentrations en espèces du fer et du chrome pour une expérience d'oxydation de la pyrite à pH = 2,0 et une concentration initiale en chromate de $6,60 \times 10^{-4}$ M ($[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, $[NaClO_4]$ = 0,1 M, barbotage d'argon).

A partir du suivi des concentrations en chrome (III) et en fer (III), le rapport $R_2 = [Cr(III)]_t/[Fe(III)]_t$ a été déterminé. Les valeurs obtenues pour les expériences présentées en Figure IV-J et Figure IV-K sont rapportées dans le Tableau IV-C. Pour les trois expériences, une valeur de R_2 proche de 2 est observée tant que le chrome (VI) n'est pas totalement éliminé de la solution. La valeur de R_2 proche de 8 observée pour la concentration initiale en chrome (VI) de $6,60 \times 10^{-4}$M (Figure IV-K) est probablement un « artefact » lié à la faible concentration en fer (III). Dés lors que le chrome (VI) est totalement éliminé de la solution, R_2 n'a plus de signification puisque la pyrite est oxydée par les ions ferriques qui sont réduits rapidement.

Des suivis de concentration en espèces métalliques en fonction du temps ont également été réalisés à pH = 3,5 et pour trois concentrations initiales en chrome (VI). Les suivis sont présentés en Figure IV-L pour une concentration initiale en chromate de $0,97 \times 10^{-4}$M et en Figure IV-M pour des concentrations initiales en chromate de $1,61 \times 10^{-4}$M et $4,40 \times 10^{-4}$M. Les résultats sont identiques à ceux obtenus à pH = 2,0.

$[Cr(VI)]_0$ x 10^4 M	temps (min)	[Cr(VI)] x 10^4 M	[Fe(II)] x 10^4 M	[Cr(III)] x 10^4 M	[Fe(III)] x 10^4 M	R_2
6,60 (Figure IV-K)	10	6,57	0,01	0,08	0,01	8,00
	30	6,14	0,02	0,24	0,10	2,40
	60	5,52	0,01	0,51	0,27	1,88
	120	4,74	0,02	1,03	0,50	2,03
	240	4,12	0,02	1,43	0,73	1,96
	1080	2,57	0,01	2,77	1,29	2,15
	1140	2,51	0,02	2,92	1,38	2,12
	1200	2,30	0,01	3,08	1,47	2,10
2,38 (Figure IV-J(a))	10	2,05	0,01	0,24	0,10	2,40
	30	1,80	0,01	0,42	0,17	2,47
	60	1,57	0,01	0,55	0,22	2,50
	120	1,23	0,01	0,89	0,46	1,93
	240	0,70	0,01	1,35	0,81	1,66
	420	0,08	0,01	1,84	1,08	1,70
	510	0,01	1,36	1,94	0,07	27,71
	1140	0,00	2,59	2,05	0,07	29,29
	1200	0,00	2,62	2,06	0,04	51,50
1,80 (Figure IV-J(b))	10	1,51	0,02	0,55	0,33	1,66
	30	1,08	0,03	0,65	0,33	1,96
	60	0,64	0,04	0,91	0,47	1,94
	120	0,11	0,06	1,26	0,70	1,80
	240	0,00	0,94	1,35	0,04	33,75
	1080	0,00	2,26	1,51	0,08	18,88
	1140	0,00	2,32	1,56	0,08	19,50
	1200	0,00	2,35	1,57	0,09	17,44

Tableau IV-C : Rapport R_2 = [Cr(III)]/[Fe(III)] en fonction du temps pour les expériences d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) à pH = 2,0 et sous barbotage d'argon (Figure IV-K, Figure IV-J).

La réduction des ions chromates par la pyrite conduit à la formation d'ions ferriques et chromiques dont les concentrations augmentent au fur et à mesure de l'élimination du chrome (VI) en solution. Cependant, la concentration en fer (III) atteint un palier proche de $3x10^{-5}$ M pour les trois suivis (Figure IV-L et Figure IV-M). Ce palier de concentration est lié au produit de solubilité du fer (III) qui est atteint à pH = 3,5. Enfin, lorsque l'élimination de chrome (VI) est totale (Figure IV-L), le fer (III) oxyde également la pyrite comme le démontre la disparition du fer (III) en solution. A nouveau, la quantité de fer (II) apparue en fin de suivi est supérieure à celle attendue par la réduction du fer (III).

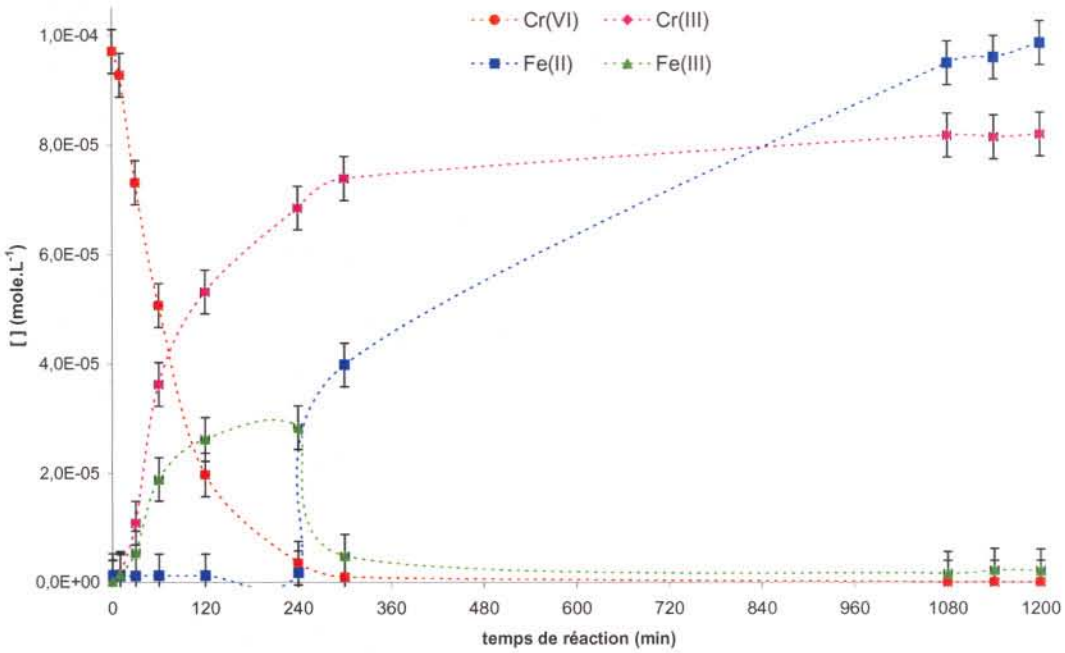


Figure IV-L : Suivi au cours du temps des concentrations en espèces du fer et du chrome pour une expérience d'oxydation de la pyrite à pH = 3,5 et une concentration initiale en chromate de $0,97 \times 10^{-4}$ M ($[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, $[NaClO_4]$ = 0,1 M, barbotage d'argon).

La comparaison des expériences menées à pH = 3,5 et 2,0 met en évidence le rôle important du pH sur la quantité de chromate éliminée. En effet, à pH = 2,0 (Figure IV-J(a)), moins de quatre heures sont nécessaires pour éliminer la totalité des $1,80 \times 10^{-4}$M en chromate initiale, alors que 20 heures de réaction ne permettent pas d'en réduire $1,61 \times 10^{-4}$M à pH = 3,5 (Figure IV-M(a)). Cette limitation de quantité de chrome (VI) éliminée peut être en relation avec une dissolution moins importante de la pyrite lorsque le pH augmente et/ou une inhibition des sites réactifs à la surface de la pyrite. La formation d'(oxyhydr)oxydes ferriques et/ou chromiques « passiveraient » la surface de la pyrite. Cette dernière hypothèse sera évaluée lors de la caractérisation de la phase solide en fin de suivis.

Les concentrations en espèces métalliques et les valeurs de R_2 relatives aux expériences présentées en Figure IV-L et Figure IV-M sont rapportées dans le Tableau IV-D. De manière analogue aux expériences réalisées à pH = 2,0, un rapport R_2 proche de 2 est obtenu lorsque les ions ferriques et chromates co-existent en solution. Lorsque le chrome (VI) est totalement éliminé, la valeur de R_2 augmente. Toutefois, cette

observation n'est pas valable lorsque la limite de solubilité du fer (III) est atteinte comme dans le cas présent pour l'expérience réalisée à une concentration initiale en chrome (VI) de $4,40 \times 10^{-4}$ M (Figure IV-M(b)).

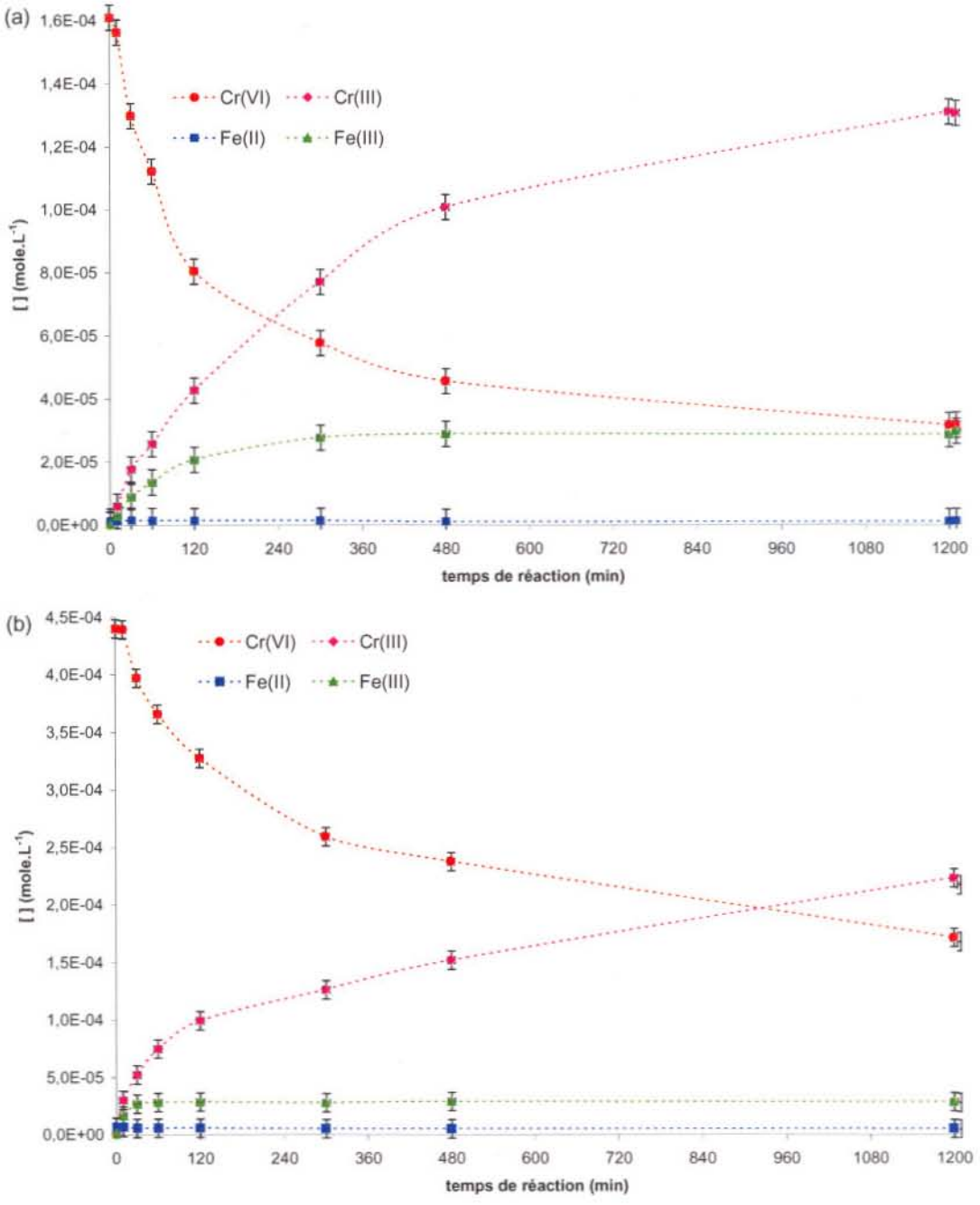


Figure IV-M : Suivis au cours du temps des concentrations en espèces du fer et du chrome pour des expériences d'oxydation de la pyrite à pH = 3,5 et des concentrations initiales en chromate de (a) $1,61 \times 10^{-4}$ M et (b) $4,40 \times 10^{-4}$ M ($[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, $[NaClO_4]$ = 0,1 M, barbotage d'argon).

$[Cr(VI)]_0$ x 10^4 M	temps (min)	[Cr(VI)] x 10^4 M	[Fe(II)] x 10^4 M	[Cr(III)] x 10^4 M	[Fe(III)] x 10^4 M	R_2
4,40 (Figure IV-M(b))	10	4,39	0,07	0,30	0,17	1,76
	30	3,97	0,06	0,52	0,27	1,93
	60	3,66	0,06	0,75	0,28	2,67
	120	3,27	0,06	0,99	0,29	3,41
	300	2,59	0,05	1,26	0,28	4,50
	480	2,37	0,05	1,52	0,29	5,24
	1200	1,71	0,05	2,23	0,28	7,96
	1210	1,67	0,04	2,17	0,28	7,75
1,61 (Figure IV-M(a))	10	1,56	0,01	0,06	0,03	2,00
	30	1,30	0,01	0,18	0,09	2,00
	60	1,12	0,01	0,26	0,14	2,00
	120	0,80	0,01	0,43	0,21	2,05
	300	0,58	0,01	0,77	0,28	2,75
	480	0,46	0,01	1,01	0,29	3,48
	1200	0,31	0,01	1,31	0,29	4,52
	1210	0,32	0,01	1,31	0,30	4,36
0,97 (Figure IV-L)	10	0,93	0,01	0,02	0,01	2,00
	30	0,73	0,01	0,11	0,05	2,20
	60	0,51	0,01	0,36	0,19	1,89
	120	0,20	0,01	0,53	0,26	2,04
	240	0,03	0,02	0,68	0,28	2,43
	300	0,01	0,40	0,74	0,05	14,80
	1080	0,00	0,95	0,82	0,02	41,00
	1140	0,00	0,96	0,81	0,02	40,50
	1200	0,00	0,99	0,82	0,02	41,00

Tableau IV-D : Rapport R_2 = [Cr(III)]/[Fe(III)] en fonction du temps pour les expériences d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) à pH = 3,5 et sous barbotage d'argon (Figure IV-M, Figure IV-L).

Pour l'expérience réalisée à pH = 5 (Figure IV-N) et une concentration initiale en chrome (VI) de $1,97 \times 10^{-4}$M, les ions ferriques ne sont pas observés en solution, ceux-ci étant précipités sous la forme d'(oxyhydr)oxydes ferriques. Pour cette raison, les rapports R_2 ne sont plus à prendre en considération. L'effet inhibiteur du pH sur la réduction du chrome (VI) est également observé au travers de cette expérience. En effet, après 2 heures de réaction, seulement 30 % de chrome (VI) est éliminé contre 95% à pH = 3,5 (Figure IV-M(a)) et une élimination totale à pH = 2,0 (Figure IV-J(b)) pour une concentration initiale en chromate sensiblement identique (~ $1,80 \times 10^{-4}$ M).

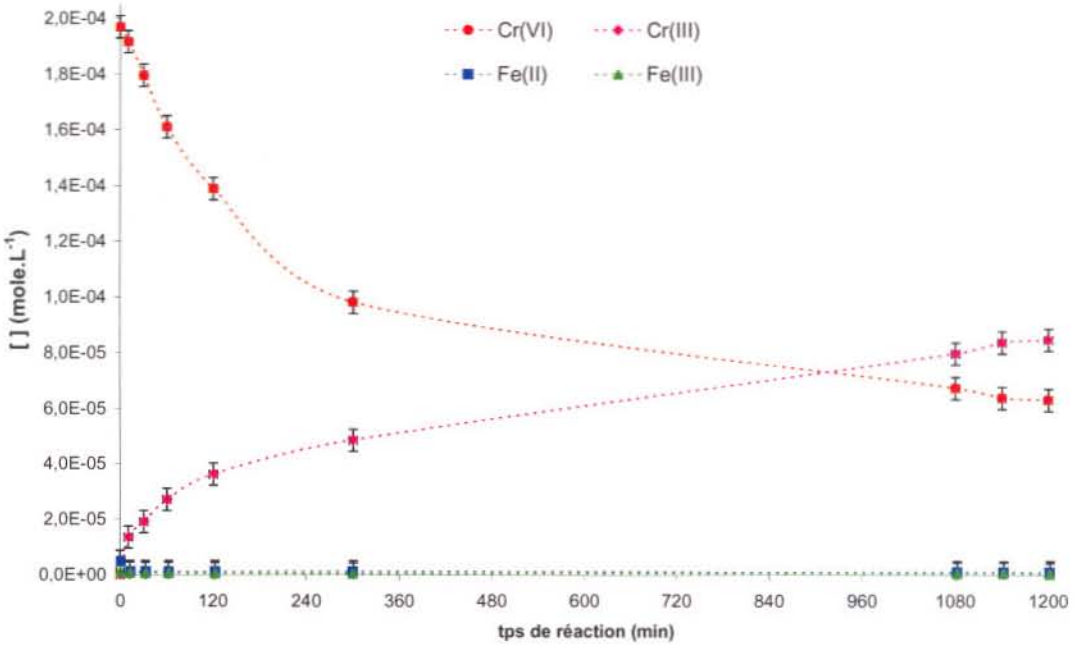


Figure IV-N : Suivis au cours du temps des concentrations en espèces du fer et du chrome pour une expérience d'oxydation de la pyrite à pH = 5,0 et une concentration initiale en chromate de $1,97 \times 10^{-4}$ M ($[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, $[NaClO_4]$ = 0,1 M, barbotage d'argon).

Ces expériences révèlent que le pourcentage de chrome (VI) éliminé de la solution à un temps de réaction donné dépend de la concentration initiale en chrome (VI) et du pH. Des effets limitants interviennent dans le processus d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) liés certainement à la dissolution de la pyrite (processus en phase liquide) et/ou à une saturation des sites réactifs à la surface de la pyrite (processus à l'interface liquide/solide), notamment à pH = 3,5 et 5,0.

IV.2.1.2. Influence de paramètres physico-chimiques sur l'élimination du chrome (VI)

Compte tenu des résultats précédents, l'effet du pH sur la quantité de chrome (VI) éliminée est examiné sur une gamme de pH plus étendue en suivant essentiellement la concentration en chrome (VI) en fonction du temps. Par ailleurs l'influence de la concentration initiale en chrome (VI) sur la quantité réduite est étudiée en milieu acide. La teneur en pyrite et la nature de l'anion de l'électrolyte ont également été prises en compte. A partir de ces résultats, une étude cinétique a été réalisée (Partie A.9.).

➢ Le pH

Les suivis de concentration en chrome (VI) en fonction du temps pour des valeurs de pH comprises entre 2,0 et 12,0 et une concentration initiale en chromate d'environ $1x10^{-4}M$ sont rapportés en Figure IV-O. Cette valeur de concentration a été choisie car elle conduit à une élimination complète du chrome (VI) en milieu acide à l'échelle de temps des expériences.

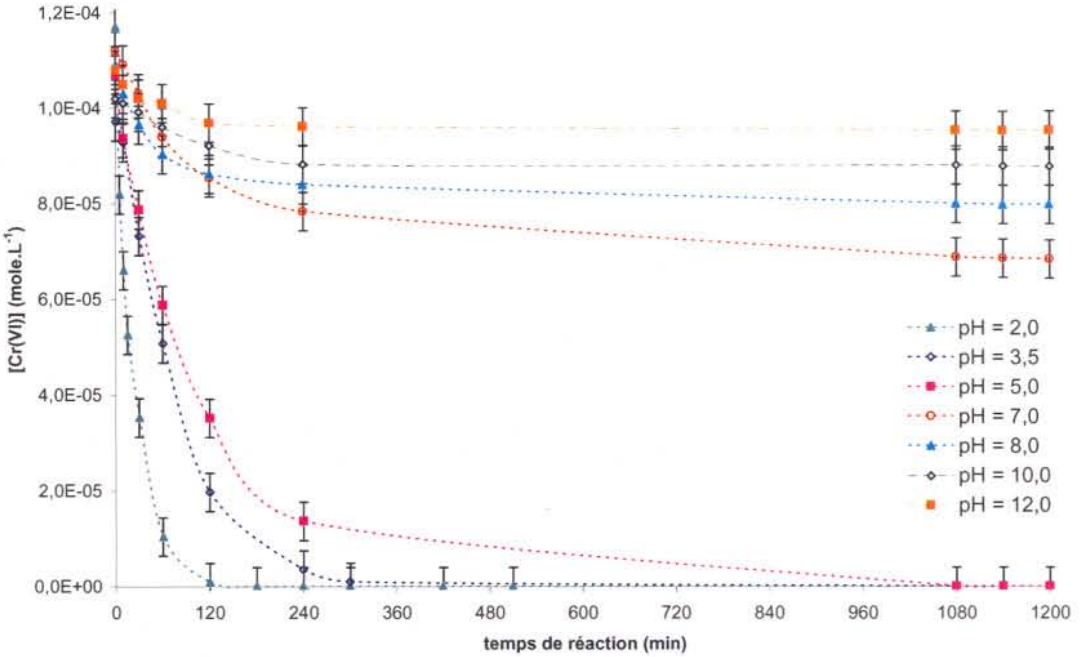


Figure IV-O : Influence du pH sur la réduction du chrome (VI) par la pyrite : suivis au cours du temps de la concentration en chrome (VI) pour des valeurs de pH comprises entre 2,0 et 12,0 ($[Cr(VI)]_0 = 1,0x10^{-4}M$, $[FeS_2] = 6g.L^{-1}$, $[NaClO_4] = 0,1$ M, barbotage d'argon).

La vitesse d'élimination du chrome (VI) par la pyrite et la quantité éliminée à un instant donné sont fortement dépendantes du pH : elles diminuent lorsque le pH augmente. L'influence du pH sur la quantité de chrome (VI) éliminée est très marquée au-delà de pH = 5,0 (Figure IV-O). En effet, après 1200 minutes de réaction, le pourcentage de chrome (VI) réduit est de 100% à pH = 5 contre 40% et 10% respectivement à pH = 7,0 et 12,0. Une influence similaire du pH sur la quantité de chrome (VI) réduite (à un instant donné) par des sulfures de fer a été observée dans les travaux antérieurs (Zouboulis et *coll.*, 1995 ; Mullet et *coll.*, 2004). Par ailleurs, Eary et

Rai (1989) ont montré que la vitesse initiale de réduction du chrome (VI) par des oxydes de fer diminuait également fortement lorsque le pH augmentait. Au contraire, un effet modéré du pH sur la réduction du chrome (VI) par les rouilles vertes a été observé par Williams et *coll.* (2001) et Bond et *coll.* (2003) pour des valeurs de pH comprises entre 5 et 9.

➢ La concentration initiale de chrome (VI)

L'influence de la concentration initiale en chrome (VI) sur la quantité réduite a été examinée en milieu acide, pour lequel l'élimination de chrome (VI) est importante. La Figure IV-P présente les concentrations en chrome (VI) en fonction du temps à pH = 2,0 et pour des concentrations initiales ($[Cr(VI)]_0$) comprises entre $1{,}17\times10^{-4}$M et $6{,}57\times10^{-4}$M.

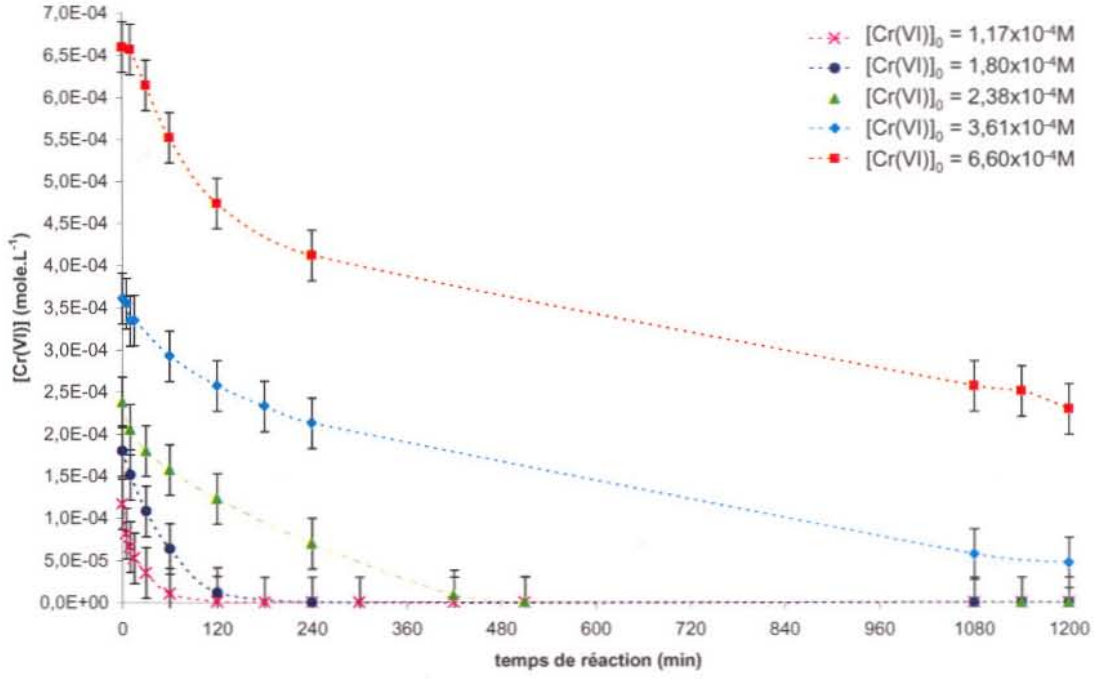


Figure IV-P : Influence de la concentration initiale en chrome (VI) sur l'oxydation de la pyrite : concentration en Cr(VI) en fonction du temps pour des valeurs initiales comprises entre $1{,}17\times10^{-4}$M et $6{,}60\times10^{-4}$M (pH = 2,0, $[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, $[NaClO_4]$ = 0,1 M, barbotage d'argon).

La quantité de chrome (VI) éliminée au cours du temps dépend de sa concentration initiale. En effet, pour une concentration initiale inférieure ou égale à $2{,}38\times10^{-4}$M, la

réduction est rapide et le chrome (VI) est complètement éliminé sur une période inférieure à 20 heures de réaction. Au delà de $2{,}38\times10^{-4}$M, le temps et le pourcentage de chrome (VI) éliminé diminuent. Le temps de demi-réaction, correspondant au temps de réaction pour lequel 50% de chrome (VI) est consommé, augmente de 15 à 540 minutes pour des concentrations initiales de $1{,}17\times10^{-4}$ M et $6{,}57\times10^{-4}$ M respectivement. Des tendances similaires ont été observées par Zouboulis et *coll.* (1995) et Mullet et *coll.* (2004) pour des sulfures de fer et par Williams et *coll.* (2001) et Bond et *coll.* (2003) pour des rouilles vertes.

➢ La teneur en pyrite

Les suivis de concentration en chrome (VI) en fonction du temps pour trois teneurs en pyrite (6, 9 et 12 $g.L^{-1}$), une concentration initiale en chrome (VI) d'environ 5×10^{-4} M et une valeur de pH fixé à 5,0 sont présentés en Figure IV-Q.

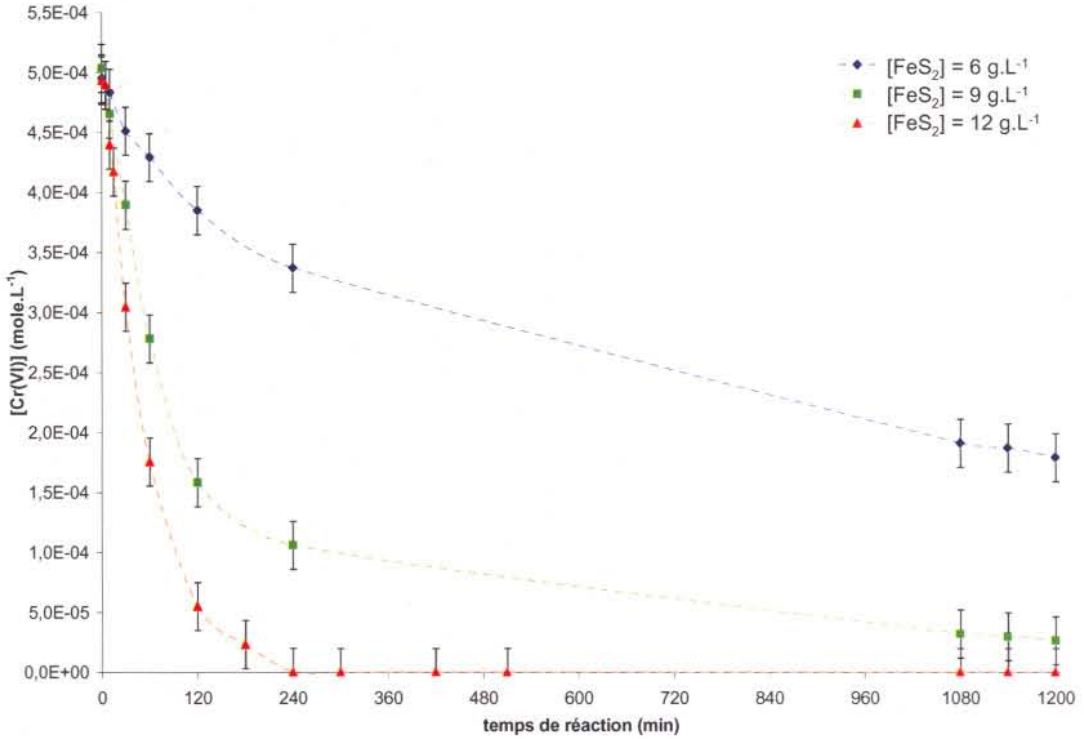


Figure IV-Q : Influence de la teneur en pyrite sur la réduction du chrome (VI) : concentration en chrome (VI) en fonction du temps pour des teneurs en pyrite de 6, 9 et 12 $g.L^{-1}$ (pH = 5,0, $[Cr(VI)]_0 = 5{,}0\times10^{-4}$M, $[NaClO_4]$ = 0,1 M, barbotage d'argon).

Dans ces conditions expérimentales, le chrome (VI) n'est pas complètement consommé pour une teneur en pyrite de 6 $g.L^{-1}$. Le but de cette étude est d'examiner l'effet de teneurs plus importantes sur la quantité de chrome (VI) éliminée. D'après la Figure IV-Q, la vitesse de réaction et la quantité de chrome (VI) réduite augmentent avec la teneur en pyrite. En effet, pour un temps de réaction de 1200 minutes, le pourcentage de chrome (VI) éliminé est de 65% et 95% pour des teneurs respectives en pyrite de 6 et 9 $g.L^{-1}$ tandis que 100% du chrome (VI) est éliminé en 240 minutes pour une teneur en pyrite de 12 $g.L^{-1}$. Cette tendance est en accord avec les travaux de Zouboulis *et coll.* (1995).

➢ La nature de l'électrolyte

Les travaux de Eary et Rai (1989) sur la cinétique de réduction du chrome (VI) par l'hématite et la biotite ont montré que la vitesse de réaction et la quantité de chrome (VI) éliminée sont plus importantes en milieu chlorure qu'en milieu perchlorate. La cinétique de dissolution du fer (II) contenu dans ces phases minérales serait plus rapide en présence d'anions chlorure qui complexent le fer (II), conduisant ainsi à des concentrations plus élevées en fer (II) en solution. Pour évaluer l'influence de l'anion sur le processus d'élimination du chrome (VI) par la pyrite, une expérience a été réalisée en milieu chlorure. La Figure IV-R présente les concentrations en espèces du fer et du chrome en fonction du temps pour des expériences menées en milieu NaCl (0,1M) et $NaClO_4$ (0,1M). Les concentrations en espèces métalliques au cours du temps sont remarquablement proches, ce qui suggère que l'anion de l'électrolyte support n'affecte pas le processus réactionnel de réduction du chrome (VI) par la pyrite. Des résultats différents ont été obtenus lors d'une étude relative à la réduction du chrome (VI) par un sulfure de fer, la mackinawite (Boursiquot-Michel, thèse 2002). Les concentrations en fer (II) à un instant donné étaient plus élevées en milieu chlorure qu'en milieu perchlorate, résultat en accord avec l'étude de Eary et Rai (1989). Cependant cette divergence de résultat peut être liée à la différence de solubilité entre la pyrite et la mackinawite. En effet, la mackinawite est un sulfure de fer très soluble (pKs = 3,6, Davison, 1991) contrairement à la pyrite (pKs = 16,4, Davison, 1991) et l'effet complexant

des chlorures sur les ions ferreux doit favoriser davantage la dissolution de la mackinawite que celle de la pyrite.

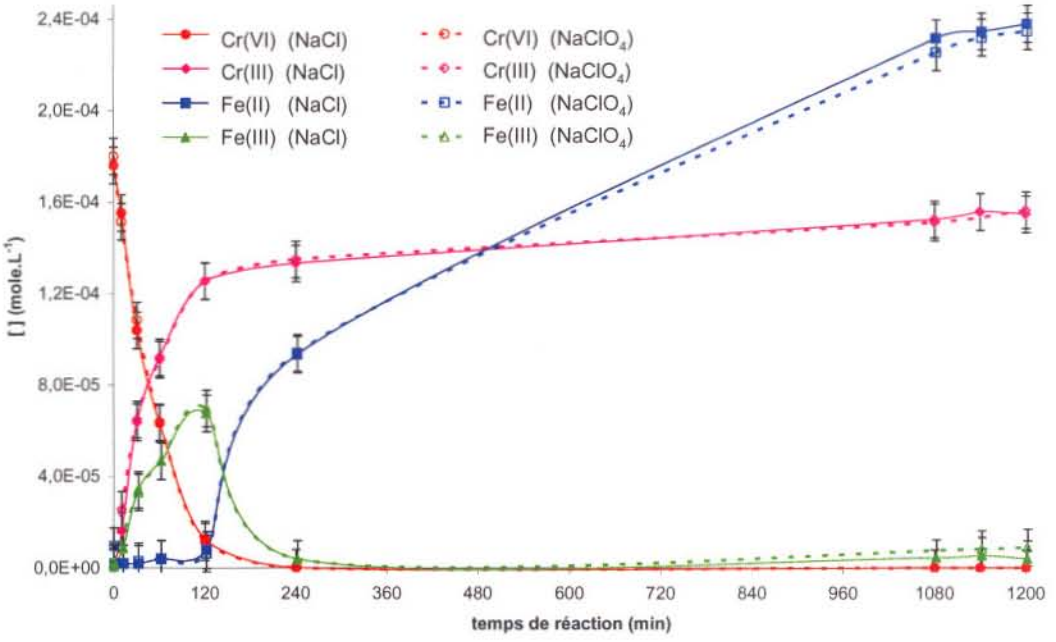


Figure IV-R : Effet de la nature de l'anion de l'électrolyte sur la réduction du chrome (VI) par la pyrite : concentrations en espèces métalliques en fonction du temps pour des expériences menées en milieu NaCl (0,1 M) et $NaClO_4$ (0,1 M) (pH = 2,0, $[Cr(VI)]_0$ = $1,8x10^{-4}$M, $[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, barbotage d'argon).

IV.2.1.3. Concentrations en espèces soufrées en fin de suivis

Afin d'effectuer un bilan global des espèces en solution en fin d'expériences, les concentrations en espèces soufrées sous forme de sulfate ont été déterminées. Les concentrations en espèces métalliques (Figures IV-J à IV-P), en sulfate ainsi que le rapport de concentration $R_3 = [Cr(VI)]_{éliminé}/[SO_4^{2-}]_{20h}$ sont rapportées dans le Tableau IV-E.

Pour une valeur de pH donnée et comprise entre 2,0 et 5,0, les quantités d'ions sulfates produites et de chrome (VI) éliminées en solution augmentent avec la concentration initiale en chrome (VI). Par ailleurs, pour une concentration initiale en chrome (VI) proche de $1x10^{-4}$M et des valeurs de pH comprises entre 2,0 et 8,0, les concentrations en sulfate et en chrome (VI) éliminés diminuent lorsque le pH augmente. Au-delà de pH = 8,0, ces dernières apparaissent constantes. A partir des concentrations en sulfate et en chrome (VI) éliminé, le rapport $R_3 = [Cr(VI)]_{éliminé}/[SO_4^{2-}]_{20h}$ a été

déterminé. La concentration en chrome (VI) éliminé a été privilégiée à celle en chrome (III) en raison de la précipitation du chrome (III) en milieu basique.

pH de consigne	$[Cr(VI)]_{0h}$ x 10^4 M	$[Cr(VI)]_{20h}$ x 10^4 M	$[Cr(VI)]_{éliminé}$ x 10^4 M	$[Cr(III)]_{20h}$ x 10^4 M	$[Fe(II)]_{20h}$ x 10^4 M	$[Fe(III)]_{20h}$ x 10^4 M	$[SO_4^{2-}]_{20h}$ x 10^4 M	R_3
2,0	1,80	0,00	1,80	1,57	2,35	0,09	2,46	0,73
2,0	2,38	0,00	2,38	2,06	2,62	0,04	2,76	0,86
2,0	6,60	2,30	4,30	3,08	_	1,47	2,85	1,51
3,5	0,97	0,00	0,97	0,82	0,99	0,02	0,85	1,15
3,5	1,61	0,32	1,29	1,31	_	0,30	0,64	2,04
3,5	4,40	1,67	2,73	2,17	_	0,28	1,62	1,69
5,0	1,07	0,00	1,07	0,05	0,11	_	0,61	1,75
5,0	1,48	0,23	1,25	0,84	_	_	0,80	1,56
5,0	1,97	0,63	1,34	0,85	_	_	0,98	1,36
5,0	4,95	1,79	3,16	0,94	_	_	2,13	1,48
7,0	1,12	0,68	0,44	0,42	_	_	0,45	0,97
8,0	1,09	0,80	0,29	0,20	_	_	0,43	0,68
10,0	1,02	0,88	0,14	_	_	_	0,62	0,23
12,0	1,08	0,95	0,13	_	_	_	0,58	0,22

Tableau IV-E : Concentrations en espèces métalliques et en sulfate en fin de suivis de l'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) sous barbotage d'argon et pour différentes conditions expérimentales (pH, $[Cr(VI)]_0$), $R_3 = [Cr(VI)]_{éliminé}/[SO_4^{2-}]_{20h}$.

Pour des valeurs de pH ≤ 5,0 et pour les expériences au cours desquelles le chrome (VI) n'est pas totalement éliminé avant 20 heures de réaction, les valeurs de R_3 sont proches de 1,5, à l'exception d'une valeur proche de 2 à pH = 3,5. Des valeurs beaucoup plus faibles sont observées en milieu neutre à basique, suggèrant un processus réactionnel différent. Lorsque le chrome (VI) est totalement éliminé avant la fin des suivis, les valeurs de R_3 sont inférieures à 1,5, ce qui peut raisonnablement s'expliquer par le fait qu'une quantité de sulfate produite provient également de l'oxydation de la pyrite par les ions ferriques et de la dissolution de la pyrite (Partie IV.1.2.). Par ailleurs en milieu acide, lorsque le chrome (VI) n'est pas complètement éliminé en fin de suivis, les valeurs de R_3 proches de 1,5 et de R_2 ([Cr(III)]/[Fe(III)]) proches de 2 co-existent.

IV.2.1.4. Propriétés chimiques et structurales des phases superficielles en fin de suivis

Les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie Raman en mode microscope confocal pour l'identification de phases minérales issues de la réaction et par

XPS pour l'analyse de surface. La spectroscopie d'absorption X (XANES et EXAFS) a également permis de confirmer la nature d'une nouvelle phase issue de l'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) à l'aide de la complémentarité des différentes techniques d'analyse.

- Analyse par spectroscopie Raman confocal

Les spectres présentés en Figure IV-S ont été collectés sur des particules de pyrite oxydées par du chrome (VI) en concentration initiale égale à $6,60x10^{-4}$ M et à pH = 2,0. Rappelons que pour cette expérience, l'analyse en solution indique que $1,22x10^{-4}$M de chrome est adsorbé à la surface de la pyrite ou a participé à la formation d'une nouvelle phase solide. Une hétérogénéité chimique à l'échelle micronique est révélée par la présence de trois empreintes spectrales différentes obtenues sur des particules « bleutée » (spectre (a)), « orangée » (spectre (b)) et « argentée » (spectre (c)). Le spectre (c) est caractéristique de la pyrite à l'état initial (Figure III-H). On distingue sur le spectre (b) des glissements en nombre d'onde de -3 et -6 cm^{-1} des modes de vibration respectifs E_g et A_g de la pyrite. Ces déplacements, spécifiques aux zones « orangées », ont été précédemment observés sur les échantillons obtenus en fin d'expériences de dissolution/oxydation de la pyrite en présence d'oxygène (Partie IV.1.3.1.). Enfin, le spectre (a) correspondant à la particule « bleutée » est caractéristique d'une structure corindon de type hématite (α-Fe_2O_3) (Partie A.7.1.) avec en plus des modes de vibration les plus intenses à 220, 287 et 600 cm^{-1}, une composante à 656 cm^{-1} qui évoque la possibilité d'une levée de dégénérescence du mode de vibration Eg à 600 cm^{-1}. Cette phase doit être très mince (<< 1 μm) et « recouvrir » une particule « orangée » puisque l'on observe distinctement sur le spectre (a) les composantes à 337 et 371 cm^{-1}.

Un deuxième exemple d'hétérogénéité chimique est illustré en Figure IV-T. Les spectres (a) et (c) sont collectés sur une particule « orangée » (environ 10 μm de diamètre moyen) obtenue après oxydation de la pyrite à pH = 5,0 par du chrome (VI) en concentration initiale égal à $1,97x10^{-4}$M. La zone « orangée » est très nette sur l'image optique, elle donne l'impression de provenir directement de l'oxydation d'une particule de pyrite. Des zones « argentées », caractéristiques de la pyrite, sont observées (spectre

(b)) sur les bords de la particule. Statistiquement, les zones « bleutées » sont plus difficiles à discerner, certainement en relation avec le fait que peu de chrome (VI) est réduit par la pyrite ($0,49x10^{-4}$ M) à cette valeur de pH.

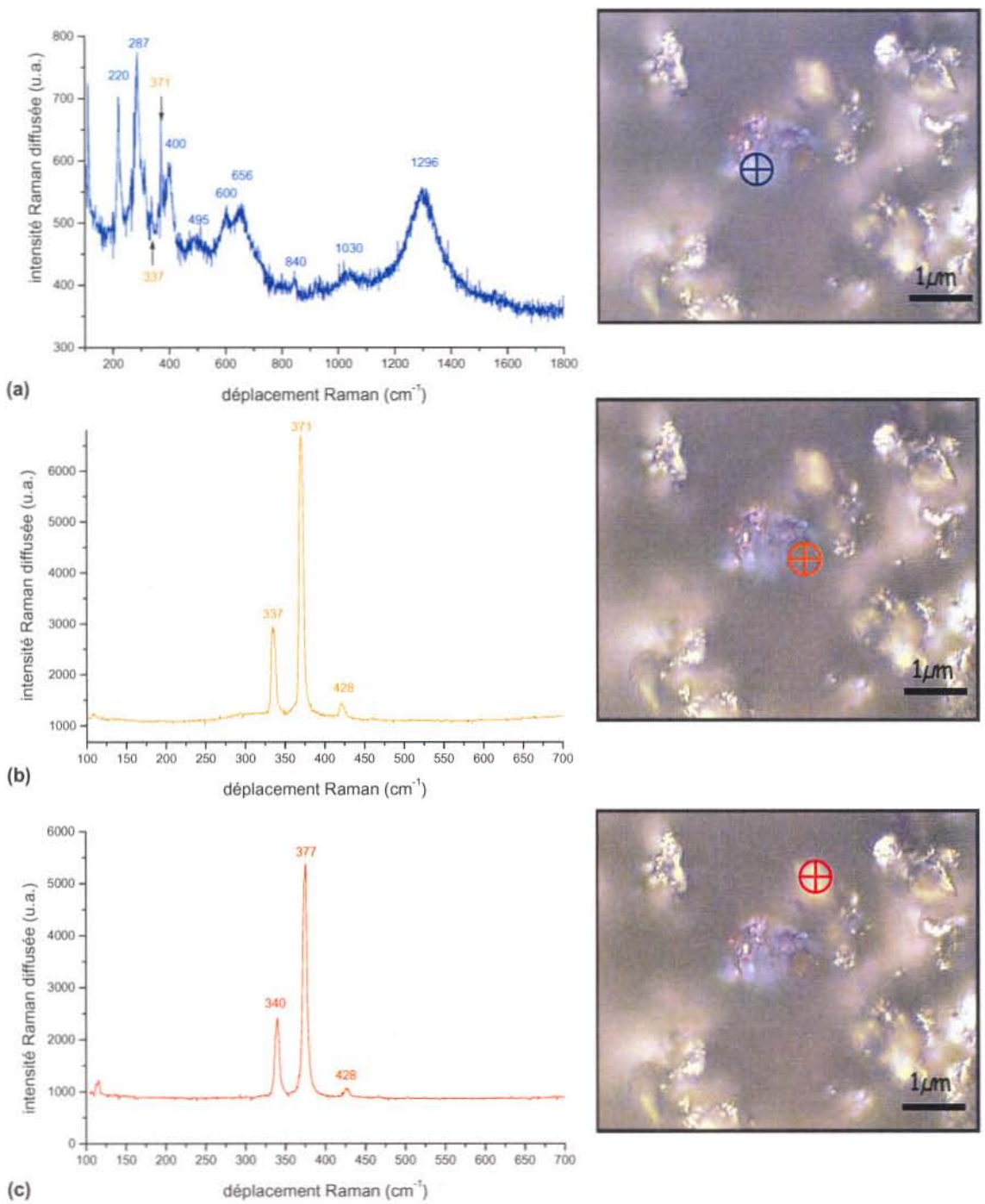


Figure IV-S : Spectres Raman collectés sur des particules de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) à pH = 2,0 (Figure IV-K) ; expérience menée sous barbotage d'argon ($[Cr(VI)]_0$ = $6,60x10^{-4}$ M, $[Cr(tot)]_{20h}$ = $5,38x10^{-4}$ M) : particules (a) « bleutée », (b) « orangée », (c) « argentée ».

Un dernier exemple d'analyse pour les expériences menées en milieu acide est donné en Figure IV-U pour une même valeur de pH mais une concentration initiale en chrome (VI) ($4{,}95 \times 10^{-4}$ M) plus élevée.

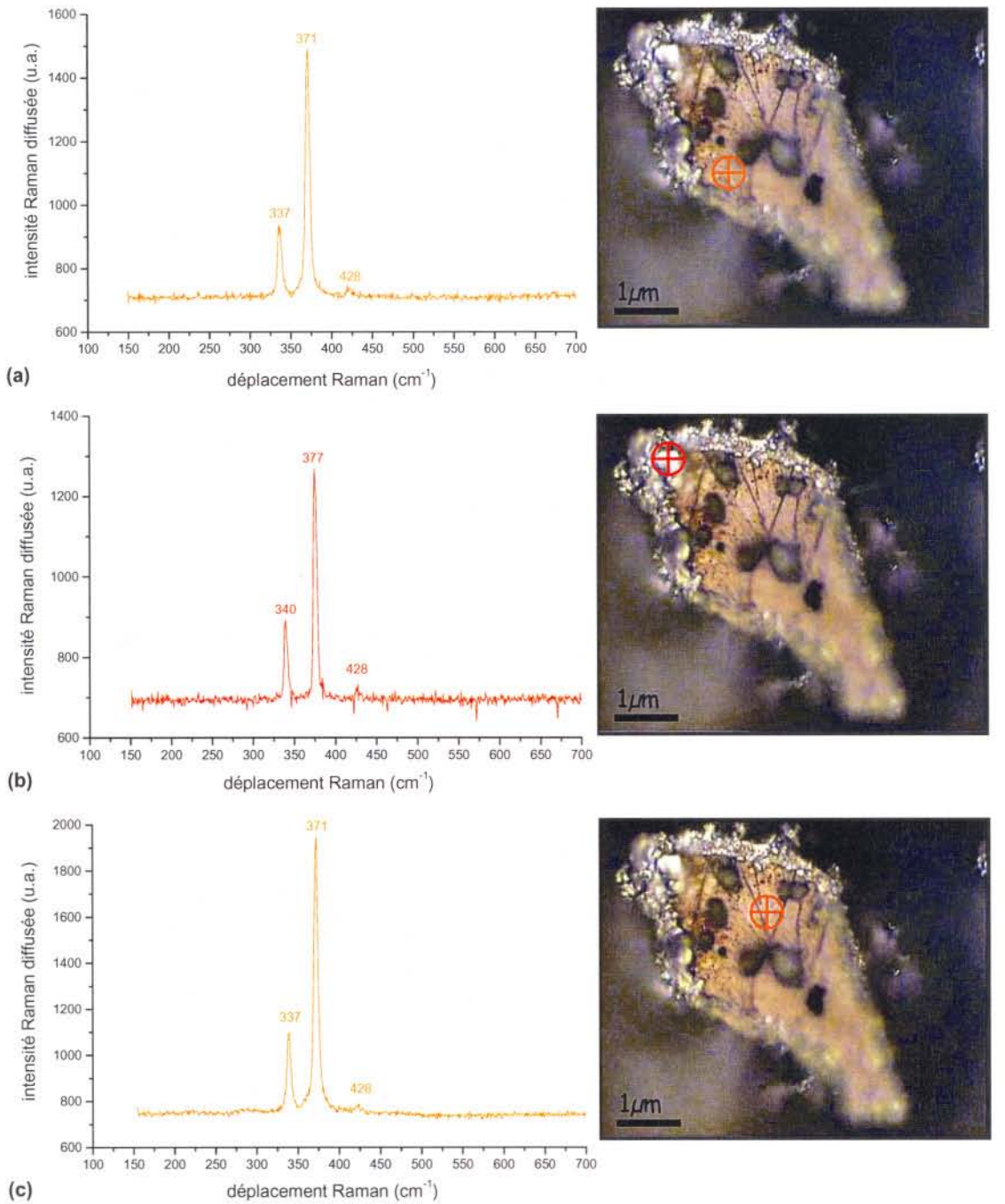


Figure IV-T : Spectres Raman collectés sur une particule de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) à pH = 5,0 (Figure IV-N) ; expérience menée sous barbotage d'argon ($[Cr(VI)]_0 = 1{,}97 \times 10^{-4}$ M, $[Cr(tot)]_{20h} = 1{,}48 \times 10^{-4}$ M) : zones (a) et (c) « orangées », (b) « argentée ».

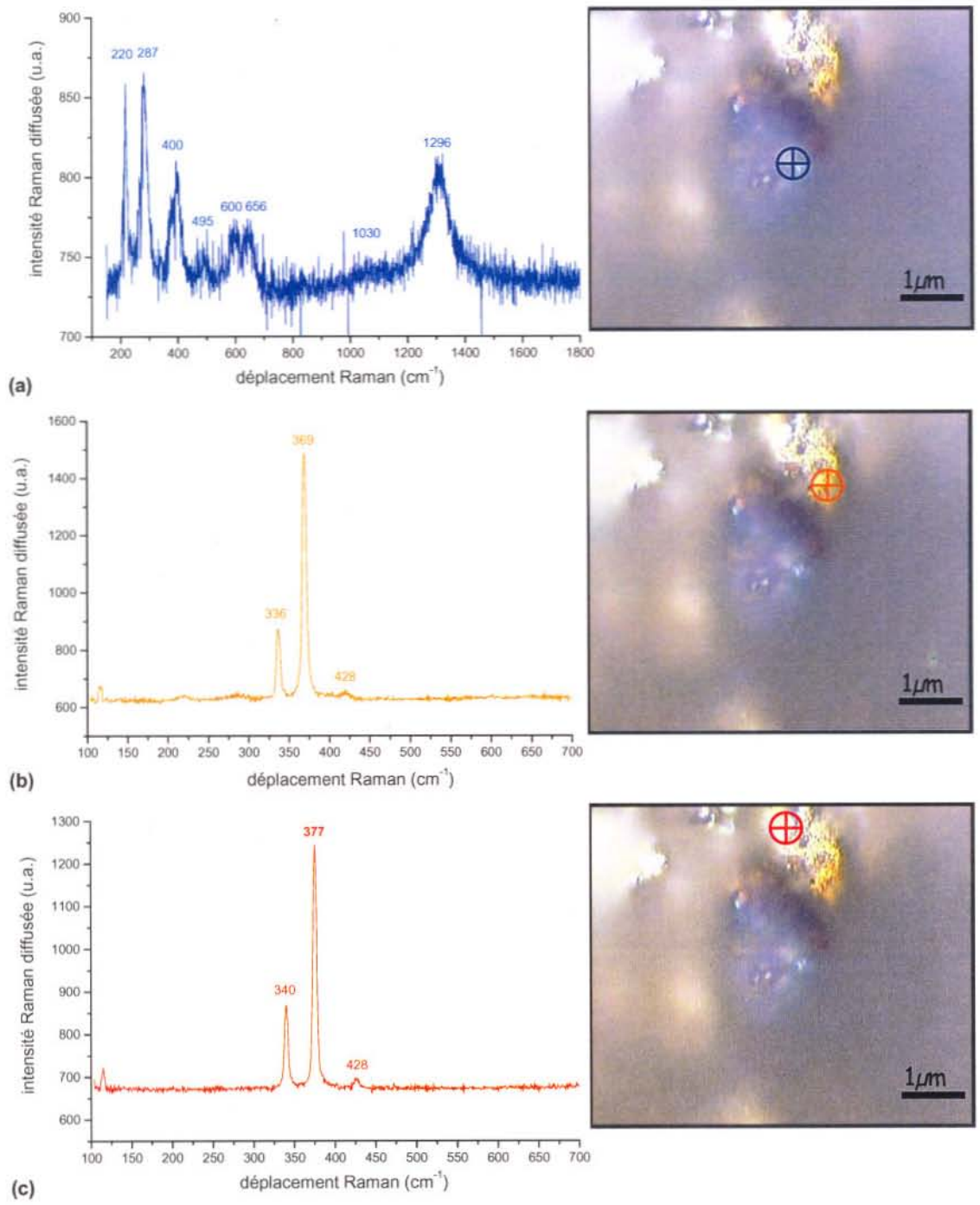


Figure IV-U : Spectres Raman collectés sur des particules de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) à pH = 5,0 ; expérience menée sous barbotage d'argon ($[Cr(VI)]_0$ = 4,95x10^{-4} M, $[Cr(tot)]_{20h}$ = 2,74x10^{-4} M) : particules (a) « bleutée », (b) « orangée », (c) « argentée ».

Dans cet échantillon (Figure IV-U), on observe plus facilement des zones « bleutées ». Ce point est probablement lié à l'élimination de 2,21x10^{-4}M de chrome en solution. Le spectre (a) indique que la phase « bleutée » est épaisse (quelques microns) puisque,

contrairement au premier exemple (Figure IV-S(a)), on ne distingue pas les composantes de la pyrite avec ou sans glissement des modes de vibration E_g et A_g.

Concernant les expériences réalisées en milieu basique, une hétérogénéité spectrale à l'échelle micronique est toujours perceptible mais elle se révèle différemment. En effet, les zones « orangées » et « bleutées » ne sont plus présentes comme c'est le cas en milieu acide (Figure IV-S). Toutefois, la difficulté à observer ces zones peut s'expliquer par la faible quantité de chrome (VI) éliminée de la solution en milieu basique (Figure IV-O). Les spectres Raman collectés sur les échantillons issus des expériences à pH = 8 (Figure IV-V) et à pH = 10 (Figure IV-W) sont caractéristiques de la pyrite par les nombres d'onde à 340, 377 et 428 cm^{-1} ainsi que d'une nouvelle phase par les composantes les plus intenses à 216, 280, 396 et 600 cm^{-1}. Ces spectres, provenant de particules « jaunâtres », sont spécifiques à la phase hématite pure (α-Fe_2O_3, Partie A.7.1.). La composante à 656 cm^{-1} n'est pas observée contrairement aux spectres collectés sur les zones « bleutées ».

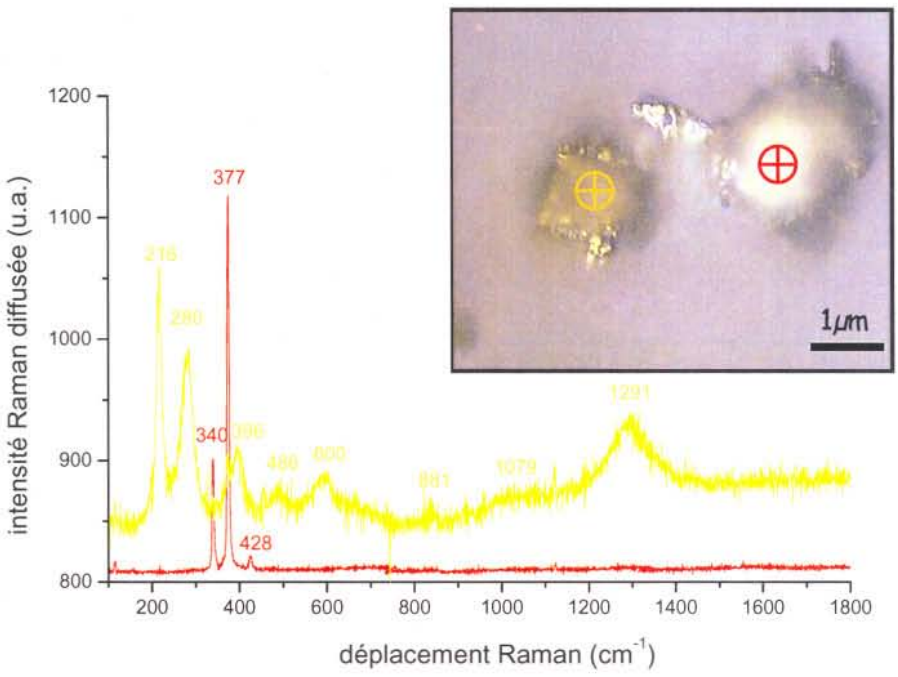


Figure IV-V : Spectres Raman collectés sur des particules de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) à pH = 8,0 ; expérience menée sous barbotage d'argon ($[Cr(VI)]_0$ = 1,09x10^{-4} M, $[Cr(tot)]_{20h}$ = 0,99x10^{-4} M) : particules « jaunâtre » et « argentée ».

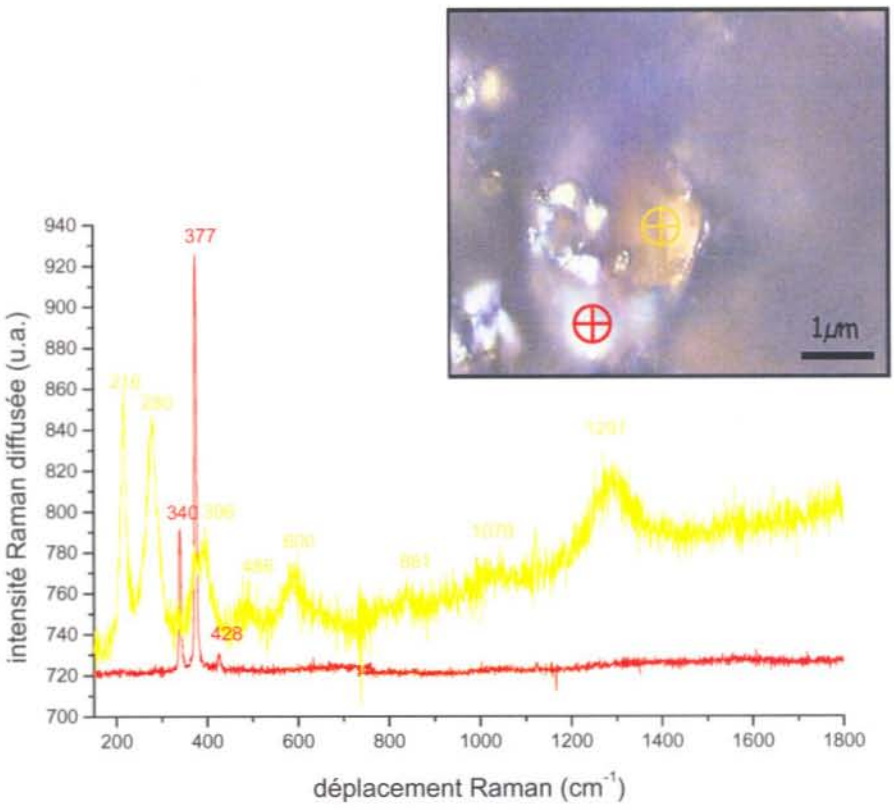


Figure IV-W : Spectres Raman collectés sur des particules de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) à pH = 10,0 ; expérience menée sous barbotage d'argon ($[Cr(VI)]_0$ = 1,02x10^{-4} M, $[Cr(tot)]_{20h}$ = 0,88x10^{-4} M) : particules « jaunâtre » et « argentée ».

L'analyse par spectroscopie Raman met ainsi en évidence une modification des propriétés chimiques de la pyrite par la présence d'une hétérogénéité chimique à l'échelle micronique des échantillons en fin d'expériences. Les images optiques permettent de localiser quatre phases différentes :

- des phases « argentées » caractéristiques de la pyrite,
- des phases « bleutées » d'autant plus présentes que la quantité de chrome éliminé de la solution est importante, de structure type hématite (α-Fe_2O_3) avec une levée de dégénérescence du mode de vibration E_g à 600 cm^{-1},
- des phases « orangées » où les composantes E_g et A_g de la pyrite sont décalées respectivement de - 3 et - 6 cm^{-1},
- des phases « jaunâtres » identifiées comme étant de l'hématite pure, rencontrées essentiellement en milieu basique dans lequel le chrome (VI) est très peu réduit.

La levée de dégénérescence du mode de vibration E_g à 600 cm^{-1} des phases « bleutées » pourrait s'expliquer par la formation d'un oxyde mixte fer/chrome de structure type hématite avec substitutions atomiques partielles du Fe(III) par du Cr(III). Cette hypothèse est fondée à partir d'études spectroscopiques (Henry, thèse 2000, McCarty et *coll.*, 1989) réalisées sur des oxydes mixtes de type $Fe_{2-x}Cr_xO_3$ ($0 < x < 2$) dont les spectres Raman sont comparables à ceux obtenus sur ces phases « bleutées ». Ces travaux ont notamment mis en évidence que le rapport d'intensité des composantes à 656 et 600 cm^{-1} était d'autant plus important que la valeur de x augmentait. Les analyses par spectroscopies de photoélectrons et d'absorption X (XPS, XANES, EXAFS), présentées dans les paragraphes suivants, apportent des informations complémentaires sur cette phase, notamment le degré d'oxydation du chrome.

Une interprétation des glissements des modes de vibrations E_g et A_g de la pyrite observés sur les phases « orangées » est donnée dans la Partie IV.1.4.2.. Durant ces expériences, le transfert d'électrons au niveau des sites cathodiques de la pyrite, se produit des atomes de fer (II) en surface vers l'oxydant chromate adsorbé. Dans les expériences d'oxydation de la pyrite sous barbotage d'air synthétique (Partie IV.1.), le transfert d'électrons s'effectue vers l'oxygène dissous. Par conséquent, les expériences de réduction du chrome (VI) confirment que ces glissements sont en relation directe avec l'existence d'un oxydant dans le milieu réactionnel. De plus, les travaux de Aubriet (thèse, 2005) ont également mis en évidence ce phénomène en utilisant comme agent oxydant de l'uranyle.

En revanche, aucune analyse n'a révélé la présence éventuelle de soufre élémentaire, de thiosulfate, de sulfite ou de sulfate. Ces espèces oxydées du soufre sont présentes essentiellement en surface des échantillons, information apportée par XPS.

- Analyse de la surface par XPS

Les Figures IV-X et IV-Y représentent les spectres XPS des niveaux fer $2p_{3/2}$, soufre 2p et chrome 2p des échantillons obtenus respectivement en milieu acide (pH = 2,0, $[Cr(VI)]_0 = 6{,}60 \times 10^{-4}$ M et pH = 5,0, $[Cr(VI)]_0 = 4{,}95 \times 10^{-4}$ M) et en milieu basique (pH = 10,0, $[Cr(VI)]_0 = 1{,}02 \times 10^{-4}$ M). Ces spectres sont représentatifs de l'ensemble des

résultats obtenus au cours de cette étude. Après réaction avec le chrome (VI), il apparaît un effet de charge qui augmente avec la concentration en chrome (VI) éliminé et la valeur du pH. Les spectres présentés sont corrigés de cet effet de charge. Les signaux des niveaux fer $2p_{3/2}$ et soufre 2p ont subit les mêmes traitements que ceux des échantillons obtenus en fin d'expériences de dissolution/oxydation en l'absence de chrome (VI) (Partie IV.1.3.2.). Quant au niveau chrome 2p, chaque composante (chrome (III) et (VI)) est constituée des pics $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ provenant du couplage spin-orbite. Le pic $2p_{3/2}$ du chrome (III) est centré à 576,4 ± 0,1 eV et l'écart spin orbite est compris entre 9,7 et 9,9 eV. L'écart spin orbite, diminuant avec le nombre d'électrons présents sur le niveau 3d, est plus petit pour le chrome (VI) et se situe entre 8,7 et 9,4 eV. De plus, le pic $2p_{3/2}$ du chrome (VI) est compris entre 579,0 et 579,8 ± 0,1 eV, c'est-à-dire à des valeurs d'énergie de liaison plus élevées que pour le chrome (III) (Allen et *coll.*, 1973). Chaque pic doit être décomposé en prenant en compte la structure multiplet de l'élément chrome en trois composantes et d'un pic satellite «shake-up» (Allen et *coll.*, 1973). Cependant, les faibles signaux (rapports signal/bruit faibles) obtenus dans cette étude n'ont pas permis de réaliser des décompositions satisfaisantes.

Les spectres des niveaux fer $2p_{3/2}$ et soufre 2p des échantillons obtenus à pH = 2,0 et pH = 5,0 (Figure IV-X) présentent en majorité des composantes caractéristiques de la pyrite (Fe(II)-S, 707,2 ± 0,1 eV et S_2^{2-}, 162,3 ± 0,1 eV). A pH = 2,0, on constate au niveau du spectre fer $2p_{3/2}$ que les intensités des composantes Fe(III)-S et/ou Fe(II)-O (708,9 ± 0,1 eV, ~ 28 % du fer total) et Fe(III)-O (711,1 ± 0,1 eV, ~ 23 % du fer total) sont nettement plus importantes que celles de la pyrite à l'état initial (Figure IV-I), traduisant une oxydation significative du fer (II) par le chrome (VI) en surface de la pyrite. L'oxydation du soufre en surface à pH = 2,0 est également mise en évidence sur le spectre soufre 2p par la présence en grande quantité de sulfate (168,7 ± 0,1 eV, ~ 23 % du soufre total) et autres espèces soufrées de degré d'oxydation compris entre -I et +VI (164,1 ± 0,1 eV, ~ 28 % du soufre total) de type polysulfures (S_n^{2-}), soufre élémentaire S(0) et $S_xO_y^{2-}$. La quantité moins importante de chrome (VI) éliminé en solution à pH = 5,0 ($3,16 \times 10^{-4}$ M contre $4,30 \times 10^{-4}$ M à pH = 2,0) se reflète également sur les spectres des niveaux fer $2p_{3/2}$ et soufre 2p de l'échantillon pour lesquels les intensités des composantes précédemment citées sont plus faibles (Fe(III)-S et/ou Fe(II)-O : ~ 13 % du fer total, Fe(III)-O : ~ 8 % du fer total, S(VI) : ~ 14 % du soufre

total et S(x) (-I < x < +VI) : ~ 23 % du soufre total). Enfin, à pH = 2,0 et à pH =5,0, la composante du niveau chrome $2p_{3/2}$ centrée à 576,5 ± 0,1 eV et l'écart spin orbite de 10,0 ± 0,1 eV indiquent que le chrome en surface de l'échantillon est essentiellement au degré d'oxydation +III.

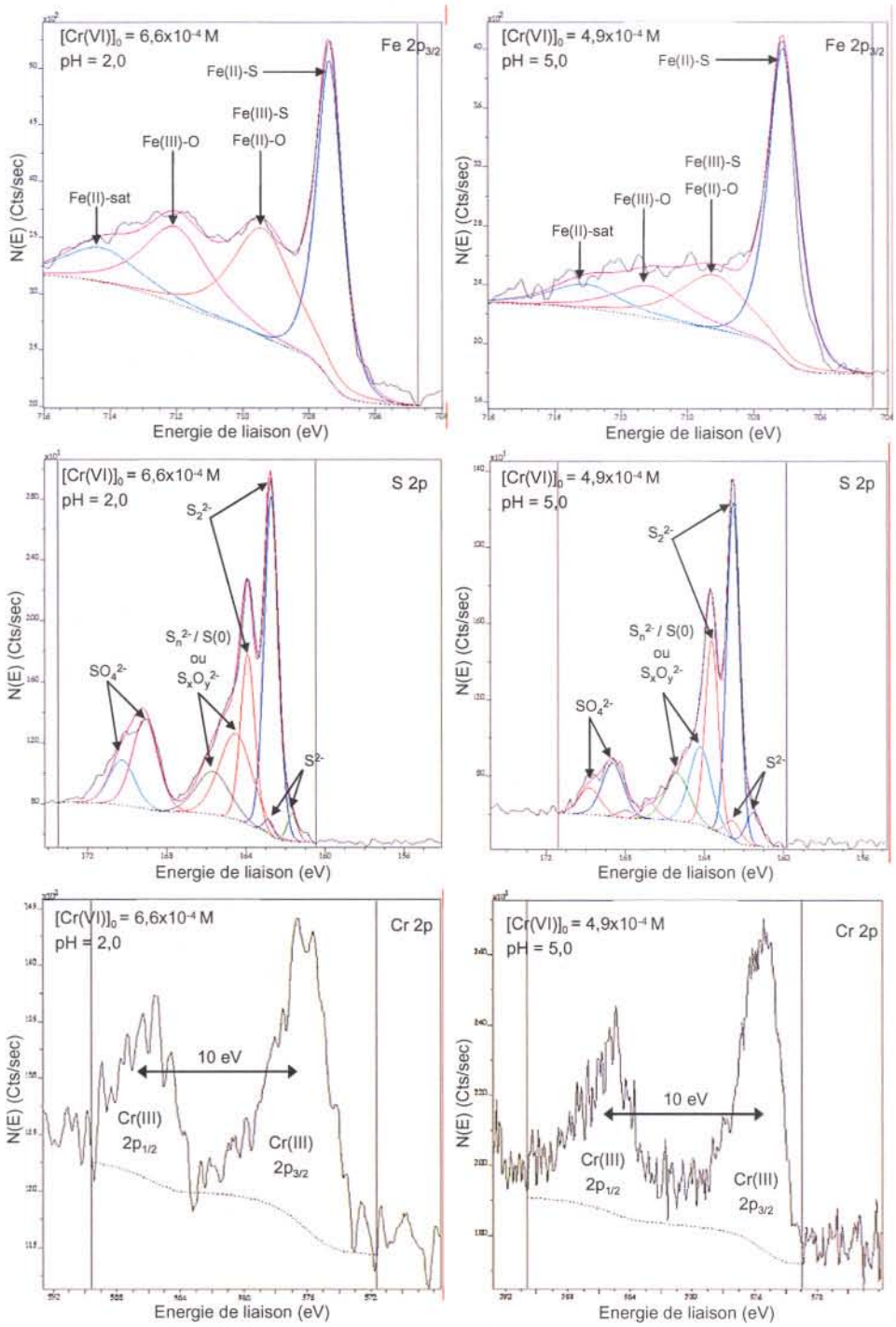


Figure IV-X : Spectres XPS collectés sur des échantillons de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) à pH = 2,0 ($[Cr(VI)]_0$ = 6,60x10^{-4} M, $[Cr(VI)]_{éliminé}$ = 4,30x10^{-4} M, $[Cr(tot)]_{solide}$ = 1,22x10^{-4} M) et à pH = 5,0 ($[Cr(VI)]_0$ = 4,95x10^{-4} M, $[Cr(VI)]_{éliminé}$ = 3,16x10^{-4} M, $[Cr(tot)]_{solide}$ = 2,22x10^{-4} M) : niveaux Fe $2p_{3/2}$, S 2p et Cr 2p, expériences menées sous barbotage d'argon.

La caractérisation de l'échantillon issu de l'expérience à pH = 10 (Figure IV-Y), pour laquelle très peu de chrome (VI) a été éliminé ($0,14x10^{-4}$ M), indique clairement que la surface de l'échantillon est composée de fer (III) en grande quantité par les intensités relatives des composantes Fe(III)-S et / Fe(II)-O (~ 34 % du fer total) et Fe(III)-O (~ 21 % du fer total). Les spectres des niveaux soufre 2p et chrome 2p (non présentés) ne révèlent aucun changement notable par rapport à ceux présentés en Figure IV-X à pH = 5,0.

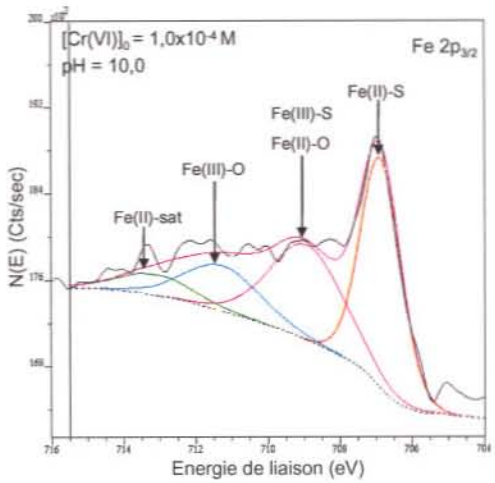


Figure IV-Y : Spectre XPS (niveau Fe $2p_{3/2}$) collecté sur un échantillon de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) à pH = 10,0 ($[Cr(VI)]_0$ = $1,02x10^{-4}$ M, $[Cr(VI)]_{éliminé}$ = $0,14x10^{-4}$ M, $[Cr(tot)]_{solide}$ = $0,14x10^{-4}$ M), expérience menée sous barbotage d'argon.

L'analyse de surface, effectuée sur une centaine de microns carrés, ne permet pas d'observer l'hétérogénéité chimique caractérisée par spectroscopie microconfocale Raman et ainsi de mettre en évidence, les phases « bleutées » de quelques microns carrés de structure type hématite (α-Fe_2O_3). Cependant, l'analyse XPS indique que le chrome en surface des échantillons est essentiellement au degré d'oxydation +III. Par conséquent, un oxyde mixte fer (III) / chrome (III) de structure type hématite semble se confirmer. Ce point a justifié pleinement une caractérisation par spectroscopie d'absorption X à l'échelle micronique de ces phases « bleutées ». La complémentarité des techniques d'analyse est également perceptible au niveau du soufre. En effet, contrairement à l'analyse microconfocale Raman, des espèces du soufre de degré d'oxydation variable de -I à +VI sont observées en surface et en quantité non négligeable par XPS.

➢ Analyse par spectroscopies d'absorption X (XANES et EXAFS)

Les échantillons analysés par spectroscopies d'absorption X proviennent des expériences réalisées en milieu modérément acide, pour lesquels des quantités importantes de chrome (III) sont précipitées. Le spectre présenté en Figure IV-Z a ainsi été collecté sur une particule « bleutée » à pH = 5,0 pour une concentration initiale en chrome (VI) de $4{,}95 \times 10^{-4}$ M. La valeur de l'énergie de ionisation E_0 (6012 eV) est caractéristique du chrome au degré d'oxydation +III en accord avec l'analyse de surface par XPS. Une cartographie spectrale sur une surface de 120 µm par 120 µm est présentée en Figure IV-AA. Elle a été réalisée pour une valeur d'énergie des photons incidents (E_{RX}) fixée à 6025 eV (Figure IV-Z). L'intensité maximum du signal de fluorescence provient essentiellement des particules «bleutées» d'une vingtaine de micron de diamètre (résolution spatiale : 6µm). Des spectres d'absorption X du fer (III) (non présentés) ont également été obtenus sur ces particules «bleutées». Ces signaux XANES indiquent que la phase «bleutée » est constituée de chrome (III) et de fer (III). Ce résultat confirme la formation d'un oxyde mixte fer (III) / chrome (III) de structure type hématite α-($Fe_{2-x}Cr_xO_3$) ($0 < x < 2$) pressentie par spectroscopie Raman confocal.

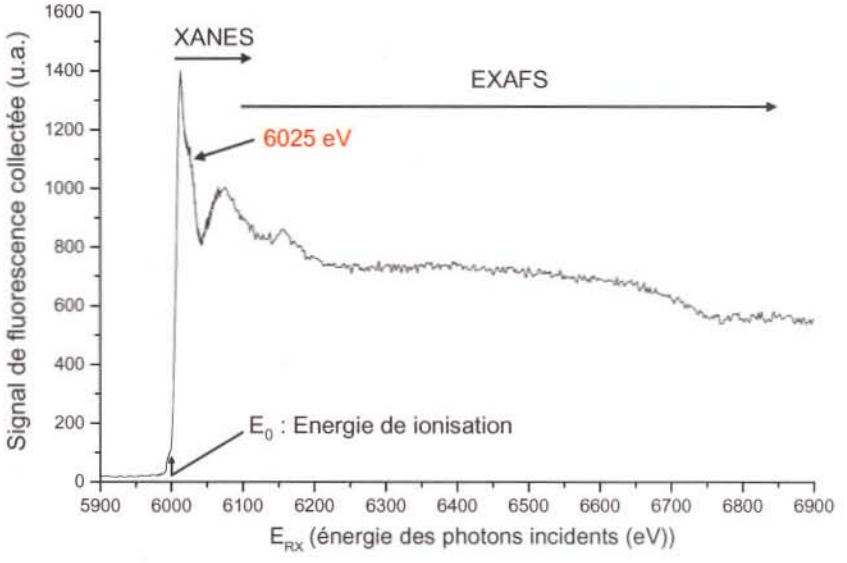


Figure IV-Z : Spectre d'absorption X du chrome (III) obtenu sur une particule « bleutée » (Figure IV-AA) après 20 heures d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) à pH = 5,0 ($[Cr(VI)]_0 = 4{,}95 \times 10^{-4}$ M), expérience réalisée sous barbotage d'argon.

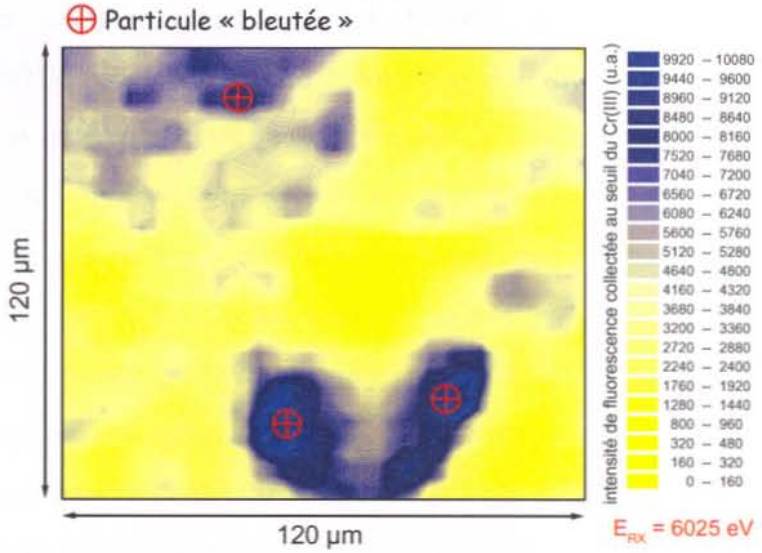


Figure IV-AA : Cartographie spectrale obtenue au seuil d'absorption X du chrome (III) (E_{RX} = 6025 eV) sur une surface d'un échantillon de pyrite de 120µm par 120 µm (pas de 3 µm), conditions expérimentales décrites en Figure IV-Z. Intensité maximale du signal enregistrée sur des particules « bleutées » (résolution spatiale : 6 µm).

Pour s'assurer de la présence de cet oxyde mixte fer (III) / chrome (III) de structure type hématite, la région EXAFS du chrome (III) a été analysée (Figure IV-Z). La détermination de l'environnement des atomes de chrome (III) (nature, nombre d'atomes voisins et distances interatomiques) a permis d'établir la structure cristalline de cette phase. La procédure du traitement du signal EXAFS est détaillée en Annexes (Partie A.8.) :

- **Extraction des oscillations EXAFS (Partie A.8.1)** : La soustraction de l'adsorption atomique du chrome (III) (Figure IV-BB(a)) et la normalisation du signal ont été effectuées afin d'obtenir $\chi(E_{RX})$ avant passage dans l'espace réciproque ($\chi(k)$, k : vecteur d'onde du photoélectron) (Figure IV-BB(b)).

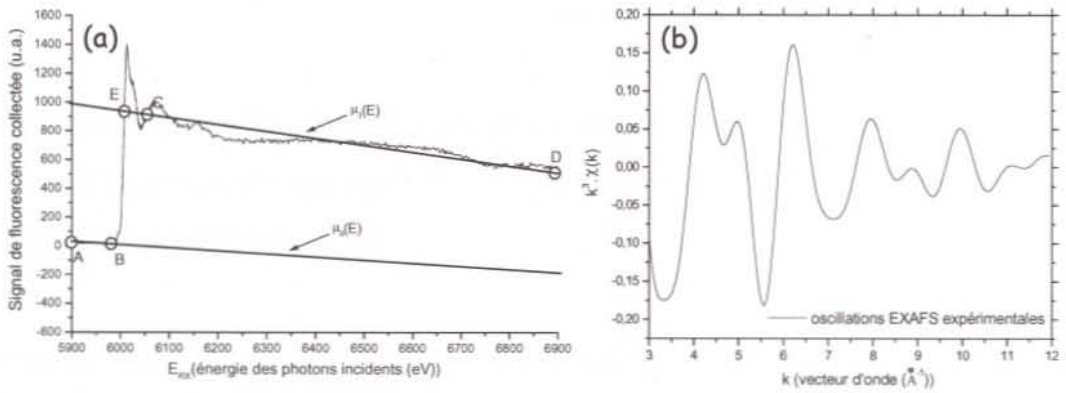


Figure IV-BB: (a) Extraction des oscillations EXAFS, (b) Oscillations EXAFS extraites du spectre d'absorption (a).

- **Transformée de Fourier (Partie A.8.2)** : Les oscillations EXAFS (Figure IV-BB(b)) sont considérées comme la somme des contributions des différentes couches d'atomes voisins au phénomène de rétrodiffusion. Pour extraire les informations structurales de ces oscillations et pouvoir étudier les couches d'atomes voisins de manière individuelle, on utilise une double déconvolution. La première déconvolution, par transformée de Fourier, fait passer de l'espace du vecteur d'onde du photoélectron éjecté de l'atome absorbeur i (Cr(III)) à l'espace des distances atomes rétrodiffuseurs j - atome absorbeur i (R_{ij}). Dans cette étude, on suppose, dans un premier temps, que les atomes rétrodiffuseurs sont des atomes d'oxygène, de fer et de chrome. La fenêtre de Kaiser a été adoptée et la distribution radiale ainsi obtenue (Figure IV-CC) est décalée en distance par rapport aux valeurs cristallographiques en raison des termes de déphasage dans la fonction d'interférence subie par le photoélectron. Les cinq pics principaux correspondent aux différentes couches d'atomes voisins.

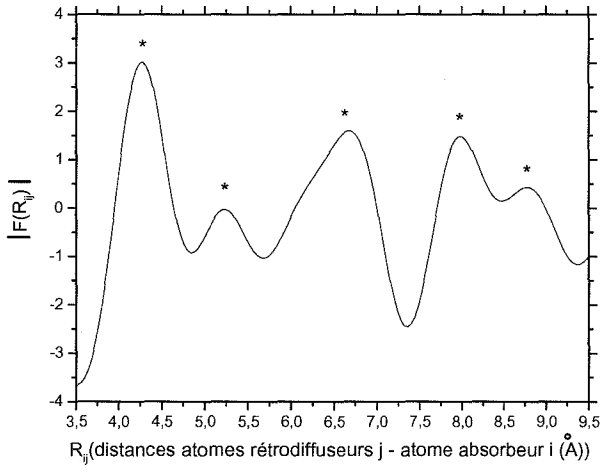


Figure IV-CC : Module de la transformée de Fourier obtenu avec une fenêtre de Kaiser des oscillations EXAFS de la Figure IV-BB(b).

- **Transformée de Fourier inverse appliquée à chaque sphère de coordination (Partie A.8.3.)** : La seconde déconvolution est le filtrage par transformée de Fourier inverse permettant d'isoler chaque pic un à un et de les traiter séparément dans un premier temps.
- **Simulation des ondes sinusoïdales (Partie A.8.4.)** : Le composé modèle adopté est l'hématite (α-Fe_2O_3) dont les données cristallographiques sont répertoriées dans le

Tableau IV-F. La minimisation de la fonction des moindres carrées permet d'une part, de vérifier que la structure de la phase «bleutée» est bien de type corindon et d'autre part, de déterminer la nature et le nombre d'atomes voisins de l'atome de chrome (III) ainsi que les distances interatomiques (Tableau IV-G). La superposition presque parfaite du signal EXAFS expérimental et du signal EXAFS simulé, en adoptant les paramètres cristallographiques déterminés, témoigne de la validité de ce résultat (Figure IV-DD).

couche d'atome j	1	2	3	4	5
nature de l'atome j	O	O	Fe(III)	O	Fe(III)
σ_j (facteur de Debye)	0,105	0,045	0,103	0,101	0,110
N_j	3	3	4	6	6
R_{ij} (Å)	1,95	2,12	2,94	3,40	3,75

Tableau IV-F : Données cristallographiques de la phase hématite (α-Fe_2O_3), atome i : Fe(III), N_j : nombre d'atome j constituant la couche, R_{ij} : distance interatomique entre i et j.

couche d'atome j	1	2	3	4	5
nature de l'atome j	O	O	M(III)	O	M(III)
σ_j (facteur de Debye)	0,105	0,045	0,103	0,101	0,110
N_j	3	3	4	6	6
R_{ij} (Å)	1,99	2,08	3,01	3,26	3,63

Tableau IV-G : Données cristallographiques de la phase de structure corundum α-($Fe_{2-x}Cr_xO_3$) ($0 < x < 2$) formée par l'oxydation de la pyrite par le chrome (VI), atome i : Cr(III), N_j : nombre d'atome j constituant la couche, R_{ij} : distance interatomique entre i et j, M(III) = Fe(III) ou Cr(III).

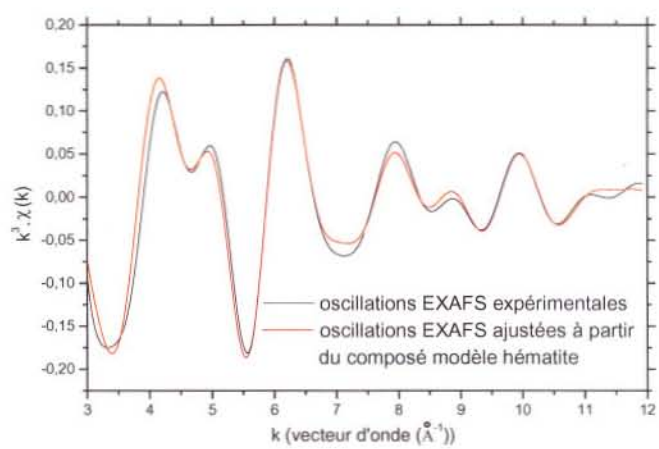


Figure IV-DD : Superposition des oscillations EXAFS expérimentales extraites du spectre d'absorption de la Figure IV-BB et des oscillations EXAFS simulées en adoptant les paramètres cristallographiques déterminés dans le Tableau IV-G.

IV.2.2. Expériences menées sous barbotage d'air synthétique

L'influence de l'oxygène dissous sur le processus d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) et notamment la compétition entre les deux oxydants a été étudiée à partir des suivis de concentrations en espèces métalliques en fonction du temps et de la détermination des rapports R_3 ($[Cr(VI)]_{éliminé}/[SO_4^{2-}]_{20h}$). Les expériences réalisées sous barbotage d'air synthétique et sur une gamme de pH comprise entre 2,0 et 12,0 sont systématiquement comparées à celles menées sous flux d'argon. Les échantillons en fin de suivis ont également été caractérisés par spectroscopie Raman confocal et par XPS.

IV.2.2.1. Suivis des concentrations en espèces métalliques en fonction du temps

Des suivis de concentrations en espèces métalliques obtenus à pH = 2,0, 10,0 et 12,0 sont présentés en Figures IV-EE et IV-GG. A pH = 2,0 et pour une concentration initiale en chrome (VI) de $6,60 \times 10^{-4}$M, la Figure IV-EE(a) révèle que les concentrations en espèces du fer et du chrome sous barbotages d'argon et d'air synthétique sont remarquablement similaires, suggérant que l'oxygène dissous n'interfère pas dans le processus d'oxydation de la pyrite dans ces conditions expérimentales. La pyrite est essentiellement oxydée par le chrome (VI) et les espèces métalliques issues de la réaction sont les ions ferriques et chromiques. Pour cette valeur de pH, le pouvoir oxydant des chromates est plus important que celui de l'oxygène dissous. L'expérience présentée en Figure IV-EE(b), pour une concentration initiale en chromate de $1,90 \times 10^{-4}$M, indique que les ions ferriques oxydent également la pyrite en présence d'oxygène dissous lorsque le chrome (VI) est totalement éliminé. L'influence de l'oxygène dissous apparaît après disparition du fer (III). En effet, les quantités de fer (II) en solution sont plus importantes en présence de celui-ci, en accord avec l'étude bibliographique (Partie I.1.3.2.). En revanche, l'expérience de dissolution/oxydation de la pyrite en l'absence de chrome (VI) et sous barbotage d'air synthétique (Partie IV.1.1.2.) indique la présence en quantité importante de fer (III) en solution (Figure IV-C), ce qui n'est pas observé sur la Figure IV-EE(b). Cependant, un suivi des concentrations en

espèces métalliques sur une période plus longue (2640 min, Figure IV-FF) montre que le fer (III) apparaît en solution plus tardivement, après environ 1440 minutes de réaction.

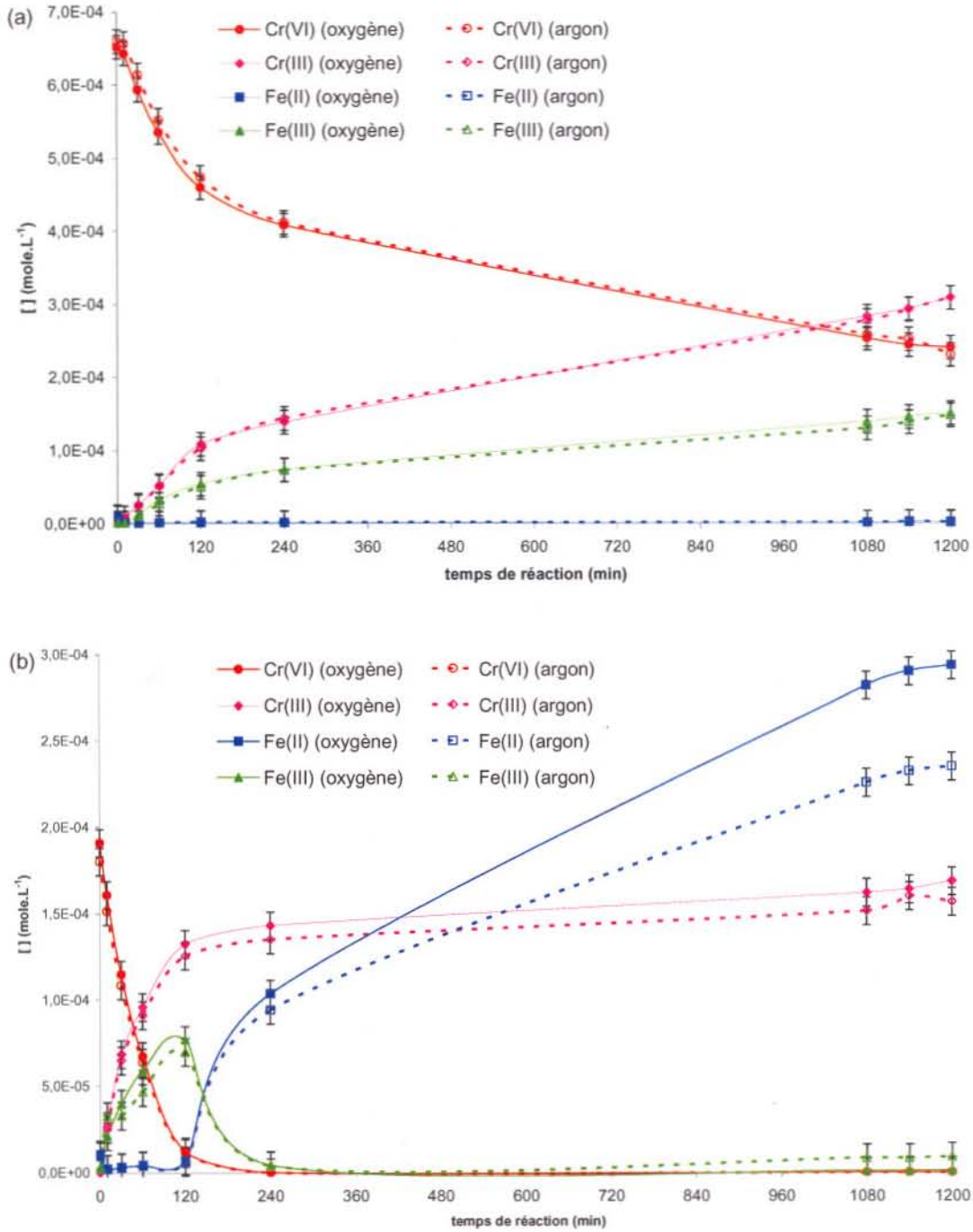


Figure IV-EE : Suivis au cours du temps des concentrations en espèces métalliques pour des expériences d'oxydation de la pyrite réalisées à pH = 2,0 et sous barbotage d'air synthétique ($[Cr(VI)]_0$ = (a) $6{,}60\times10^{-4}$ M et (b) $1{,}90\times10^{-4}$ M, $[FeS_2]$ = 6 $g.L^{-1}$, $[NaClO_4]$ = 0,1 M). Les résultats obtenus précédemment sous barbotage d'argon sont représentés en pointillés (Figure IV-J(a), Figure IV-K).

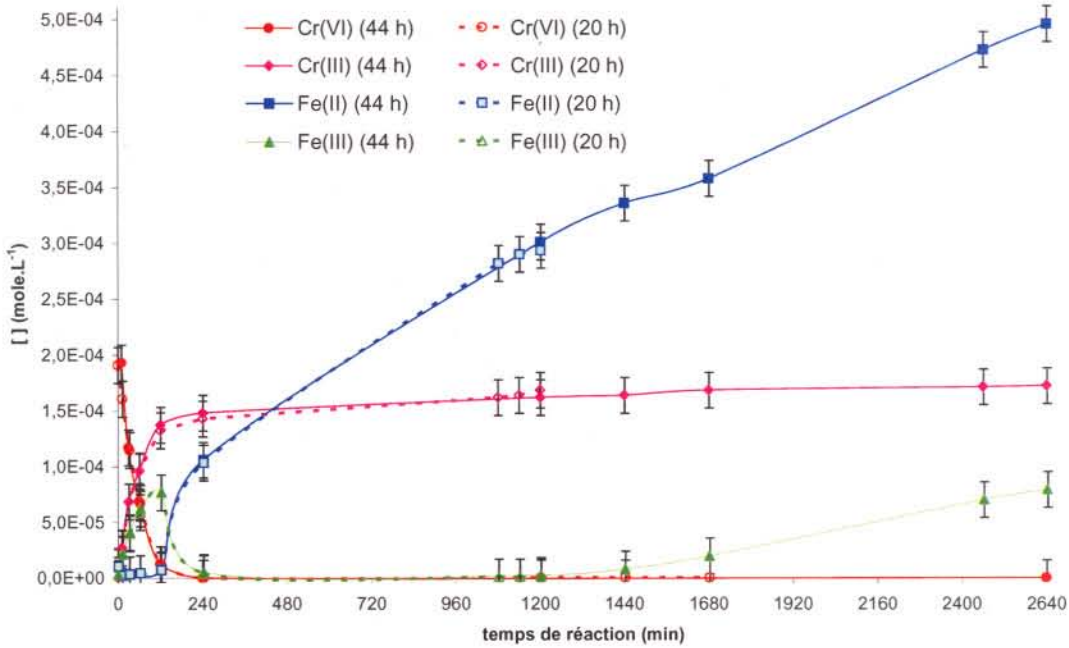


Figure IV-FF : Suivi sur 44 heures des concentrations en espèces métalliques pour une expérience d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) en présence d'oxygène (pH = 2,0, $[Cr(VI)]_0$ = 1,80x10^{-4}M, $[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, $[NaClO_4]$ = 0,1 M, barbotage d'air synthétique). Les résultats de l'expérience sur 20 heures de suivi (Figure IV-EE(b)) sont représentés en pointillés.

Les concentrations en espèces métalliques ainsi que les valeurs de R_2 ($[Cr(III)]_t/[Fe(III)]_t$) relatives aux expériences présentées en Figure IV-EE sont rapportées dans le Tableau IV-H. De manière identique aux expériences réalisées sous barbotage d'argon (Tableau IV-C), la valeur de R_2 est remarquablement proche de 2 lorsque le chrome (VI) n'est pas complètement éliminé de la solution. Les valeurs de R_2 de l'expérience à 1,91x10^{-4} M en chrome (VI) initiale n'ont plus une interprétation significative après 120 minutes de réaction puisque la pyrite est oxydée par les ions ferriques qui sont réduits rapidement.

Aucune influence significative de l'oxygène dissous n'a également été observée pour les expériences réalisées à pH = 5,0, et 7,0 (non présentées) : les concentrations en espèces métalliques sous barbotages d'argon et d'air synthétique sont remarquablement semblables. Pour ces valeurs de pH, le chrome (VI) est toujours l'oxydant le plus fort de la pyrite vis-à-vis de l'oxygène dissous.

$[Cr(VI)]_0$ x 10^4 M	temps (min)	[Cr(VI)] x 10^4 M	[Fe(II)] x 10^4 M	[Cr(III)] x 10^4 M	[Fe(III)] x 10^4 M	R_2
6,52 (Figure IV-EE(a))	10	6,43	0,01	0,08	0,01	8,00
	30	5,93	0,01	0,26	0,12	2,17
	60	5,35	0,01	0,52	0,33	1,58
	120	4,60	0,01	1,09	0,54	2,02
	240	4,08	0,01	1,38	0,74	1,86
	1080	2,52	0,01	2,83	1,38	2,05
	1140	2,43	0,01	2,93	1,45	2,02
	1200	2,40	0,02	3,08	1,50	2,05
1,91 (Figure IV-EE(b))	10	1,61	0,02	0,27	0,21	1,28
	30	1,15	0,03	0,68	0,40	1,70
	60	0,67	0,04	0,96	0,59	1,63
	120	0,12	0,07	1,32	0,77	1,71
	240	0,00	1,03	1,43	0,04	35,75
	1080	0,00	2,82	1,62	0,01	162,00
	1140	0,00	2,90	1,64	0,01	164,00
	1200	0,00	2,94	1,68	0,01	168,00

Tableau IV-H : Evolution du rapport R_2 = [Cr(III)]/[Fe(III)] au cours du temps pour les expériences d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) à pH = 2,0 et sous barbotage d'air synthétique (Figure IV-EE).

Des résultats différents sont obtenus en milieu basique, pour lequel, seules les concentrations en chrome (VI) en fonction du temps ont été déterminées. Les expériences réalisées à pH = 10,0 et 12,0 et présentées en Figure IV-GG indiquent que les concentrations en chrome (VI) en fonction du temps sont plus importantes en présence d'oxygène. A pH = 10,0 (Figure IV-GG(a)) et pH = 12,0 (Figure IV-GG(b)), respectivement 8% et 6 % de chromate sont éliminés contre 15% et 12% en l'absence d'oxygène dissous à partir de 240 minutes de réaction et pour une concentration initiale en chromate d'environ $1x10^{-4}$ M. A ces valeurs de pH, l'oxygène dissous interfère donc dans le mécanisme réactionnel d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI). Les travaux de Eary et Rai (1988) sur la réduction du chrome (VI) par les ions ferreux ont également montré une influence significative de l'oxygène dissous sur la cinétique de réduction du chrome (VI) pour des valeurs de pH supérieures à 10.

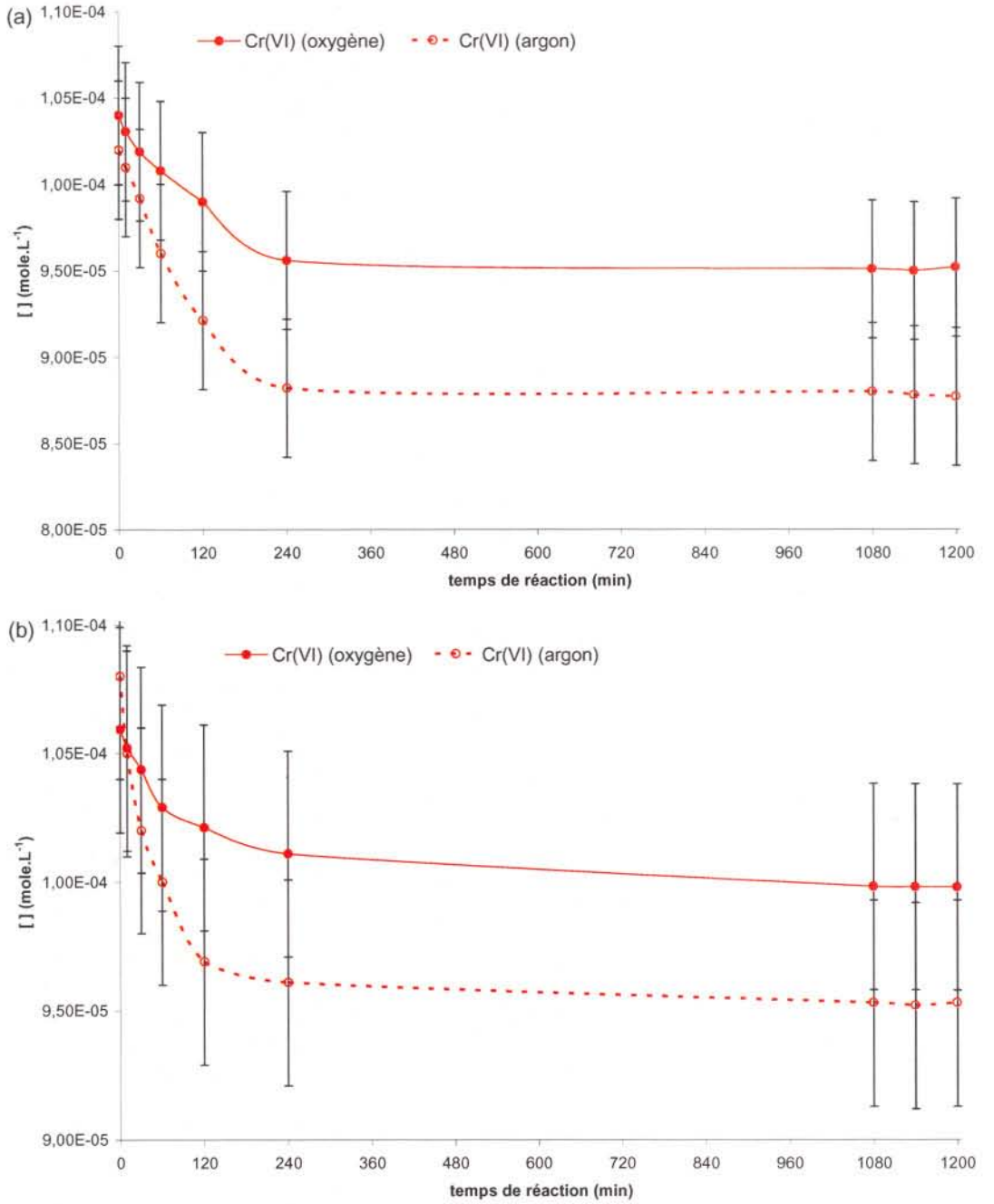


Figure IV-GG : Suivis au cours du temps de la concentration en chrome (VI) pour des expériences d'oxydation de la pyrite réalisées sous barbotage d'air synthétique et à pH = 10,0 (a) et pH = 12,0 (b) ($[Cr(VI)]_0$ = 1,0x10^{-4}M, $[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, $[NaClO_4]$ = 0,1 M). Les résultats obtenus précédemment sous barbotage d'argon sont représentés en pointillés (Figure IV-O).

Par ailleurs, d'après la Figure IV-GG et pour des temps de réaction supérieurs à 240 minutes, la concentration en chrome (VI) est constante pour les expériences réalisées en présence et absence d'oxygène. Le chrome (VI) n'est plus réduit par la pyrite, ce qui peut s'expliquer soit par la précipitation des espèces ferriques et

chromiques à la surface de la pyrite saturant ainsi les sites réactifs, soit par la dissolution très limitée de la pyrite en milieu basique.

La compétition, fonction du pH, entre l'oxygène dissous et le chrome (VI) vis-à-vis de l'oxydation de la pyrite est également observée par les quantités d'espèces soufrées produites en fin d'expériences.

IV.2.2.2. Concentrations en espèces soufrées en fin de suivis

Le Tableau IV-I rapporte les concentrations en espèces du fer et en sulfate en fin d'expériences menées à différentes valeurs de pH et de concentrations initiales en chrome (VI) sous barbotages d'air synthétique et d'argon. Les rapports R_3 ($[Cr(VI)]_{éliminé}/[SO_4^{2-}]_{20h}$) sont également déterminés.

gaz de barbotage	pH de consigne	$[Cr(VI)]_{0h}$ x 10^4 M	$[Cr(VI)]_{20h}$ x 10^4 M	$[Cr(VI)]_{éliminé}$ x 10^4 M	$[Fe(II)]_{20h}$ x 10^4 M	$[Fe(III)]_{20h}$ x 10^4 M	$[SO_4^{2-}]_{20h}$ x 10^4 M	R_3
Ar	2	1,80	0,00	1,80	2,35	0,09	2,46	0,73
O_2	2	1,91	0,00	1,91	2,94	0,10	6,94	0,28
Ar	2	6,60	2,30	4,30	0,01	1,47	2,95	1,46
O_2	2	6,52	2,40	4,12	0,02	1,50	2,87	1,44
Ar	5	1,07	0,00	1,07	0,11	-	0,61	1,75
O_2	5	1,12	0,00	1,12	0,47	0,03	7,47	0,15
Ar	7	1,12	0,68	0,44	0,02	-	0,45	0,98
O_2	7	1,16	0,68	0,48	0,02	-	0,45	1,07
Ar	10	1,02	0,88	0,14	-	-	0,63	0.22
O_2	10	1,04	0,95	0,09	-	-	4,17	0.02
Ar	12	1,08	0,95	0,13	-	-	0,57	0.23
O_2	12	1,06	1,00	0,06	-	-	3,84	0.02

Tableau IV-I : Concentrations en espèces métalliques et en sulfate en fin de suivis de l'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) pour différentes conditions expérimentales (pH, $[Cr(VI)]_0$, présence ou non d'oxygène), $R_3 = [Cr(VI)]_{éliminé}/[SO_4^{2-}]_{20h}$.

Pour une valeur de pH inférieure ou égale à 7,0 et lorsque le chrome (VI) n'est pas totalement éliminé en fin de suivis, les concentrations en sulfate sont similaires en présence et absence d'oxygène et par conséquent, ce dernier n'a pas d'influence sur le mécanisme d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI). Ce résultat est en accord avec les suivis de concentrations en espèces métalliques. Lorsque l'élimination du chrome (VI) en solution est totale sur la durée de l'expérience, les concentrations en sulfate sont plus

importantes en présence d'oxygène dissous. Un facteur d'environ 3 et 12 est observé respectivement à pH = 2,0 et pH = 5,0.

Pour les valeurs de pH = 10,0 et 12,0 et en présence de chrome (VI), les concentrations en sulfate sont plus importantes sous barbotage d'oxygène alors que les quantités en chrome (VI) éliminées sont plus faibles : l'oxygène dissous est également un oxydant vis-à-vis de la pyrite pour ces valeurs de pH. Les concentrations en sulfate sont multipliées par un facteur d'environ 7 en présence d'oxygène dissous.

Les valeurs de R_3 sont difficilement interprétables puisque trois oxydants peuvent être mis en jeu dans l'oxydation de la pyrite. Cependant, à pH = 2,0 et lorsque l'élimination du chrome (VI) n'est pas totale sur la durée du suivi, les ions ferriques et l'oxygène dissous n'oxydent pas la pyrite et le rapport R_3 est proche de 1,5, comme pour les expériences réalisées sous barbotage d'argon et pour des valeurs de pH inférieures ou égales à 5 (Tableau IV-E). Lorsque le chrome (VI) est totalement éliminé (pH = 2,0 et 5,0), les sulfates proviennent de l'oxydation de la pyrite par le chrome (VI), le fer (III) et l'oxygène dissous. Par conséquent, R_3 est nettement inférieur à 1,5. Pour des valeurs de pH supérieures à 7,0, R_3 est également très inférieur à 1,5 alors que la réduction du chrome (VI) n'est pas totale sur la durée des suivis, une quantité importante de soufre provient de l'oxydation de la pyrite par l'oxygène dissous.

A la suite du bilan en solution des espèces du chrome, du fer et du soufre, on peut s'interroger sur les liens existants entre ces espèces et les modifications chimiques et structurales de la phase solide.

IV.2.2.3. Propriétés chimiques et structurales des phases superficielles en fin de suivis

Pour commencer à apporter quelques éléments de réponse, une caractérisation des phases superficielles des échantillons a été effectuée par spectroscopie Raman en mode microscope confocal et par XPS.

➢ Analyse par spectroscopie Raman confocal

Les spectres Raman et images optiques présentés en Figures IV-HH jusqu'à IV-LL ont été enregistrés sur des échantillons issus d'expériences en milieu acide (pH = 2,0), modérément acide (pH = 5,0) et basique (pH ≥ 10,0).

En milieu acide (pH = 2,0), les échantillons comportent les mêmes types d'hétérogénéités spectrales et optiques observées précédemment lors des expériences sous barbotage d'argon (Partie IV.2.1.4.). On observe des zones « argentées », « orangées » et « bleutées » à l'échelle micronique. Ce résultat est cohérent avec les analyses en solution indiquant que l'oxygène dissous n'influence pas le processus d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) à cette valeur de pH. L'analyse présentée en Figure IV-HH est intéressante car les zones « bleutée » et « orangée » se situent sur la même particule d'environ 1 μm de diamètre. Le spectre (a), collecté sur la zone « bleutée », caractérise un oxyde mixte $Fe_{2-x}Cr_xO_3$ ($0 < x < 2$) de structure type hématite (α-Fe_2O_3) avec une levée de dégénérescence du mode E_g à 600 cm^{-1} (dédoublement du pic). Le spectre (b) de la zone « argentée » est l'empreinte spectrale de la pyrite par les modes de vibration E_g (340 cm^{-1}), A_g (377 cm^{-1}) et T_{g3} (428 cm^{-1}). Enfin, le spectre (c) de la zone « orangée » correspond à une phase de structure type pyrite avec néanmoins des glissements de – 4 et – 8 cm^{-1} aux niveaux des modes E_g et A_g respectivement.

En milieu modérément acide (pH = 5,0), l'oxygène dissous semble favoriser la formation de lépidocrocite (γ-FeOOH), d'hématite (α-Fe_2O_3) et/ou de goethite (α-FeOOH). Le spectre (a) de la Figure IV-II, collecté sur une zone « bleutée », indique également la présence de lépidocrocite par une composante caractéristique à 246 cm^{-1} (Partie A.7.4.). La totalité de l'empreinte spectrale de la lépidocrocite n'est pas discernable sur le spectre (a) car elle est confondue avec celle de la zone « bleutée ». Ces phases sont très minces (<< 1 μm) et recouvrent une particule de pyrite puisque l'on observe distinctement les déplacements à 340, 377 et 428 cm^{-1}. De plus, les composantes à 216 et 280 cm^{-1} de faibles intensités sur le spectre (b) révèlent l'existence d'hématite et/ou de goethite en quantité(s) très faible(s) sur la zone « orangée ». D'autre part, l'analyse présentée en Figure IV-JJ est originale puisque l'on distingue sur l'image optique une particule de pyrite de quelques microns de diamètre comportant une multitude de zones « orangées », « bleutées » et « argentées ».

S.C.D. - U.H.P. N
BIBLIOTHÈQUE DES
Rue du Jardin P
54601 VILLERS

L'hétérogénéité optique est de l'ordre de quelques dixièmes de micron. Les spectres correspondants aux différentes zones indiquent que ces différences de couleurs ne sont pas des artefacts crés soit par la caméra couleur du microscope confocal, soit par des effets interférométriques dus à la taille de particule.

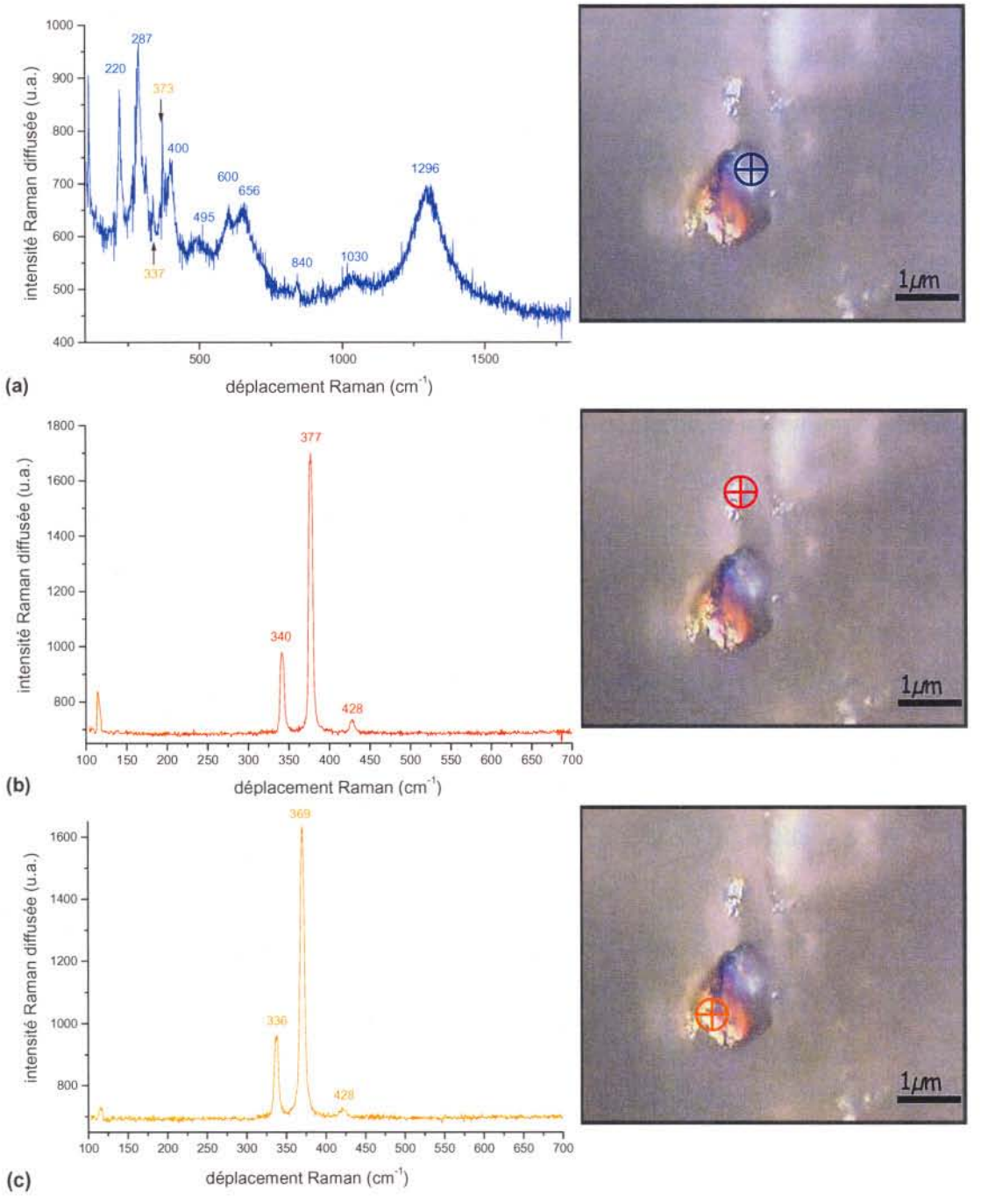


Figure IV-HH : Spectres Raman collectés sur des particules de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) en présence d'oxygène à pH = 2,0 (Figure IV-EE(a)) ; expérience menée sous barbotage d'air synthétique ($[Cr(VI)]_0$ = 6,52x10^{-4} M, $[Cr(tot)]_{20h}$ = 5,51x10^{-4} M) : zones (a) « bleutée », (b) « argentée », (c) « orangée ».

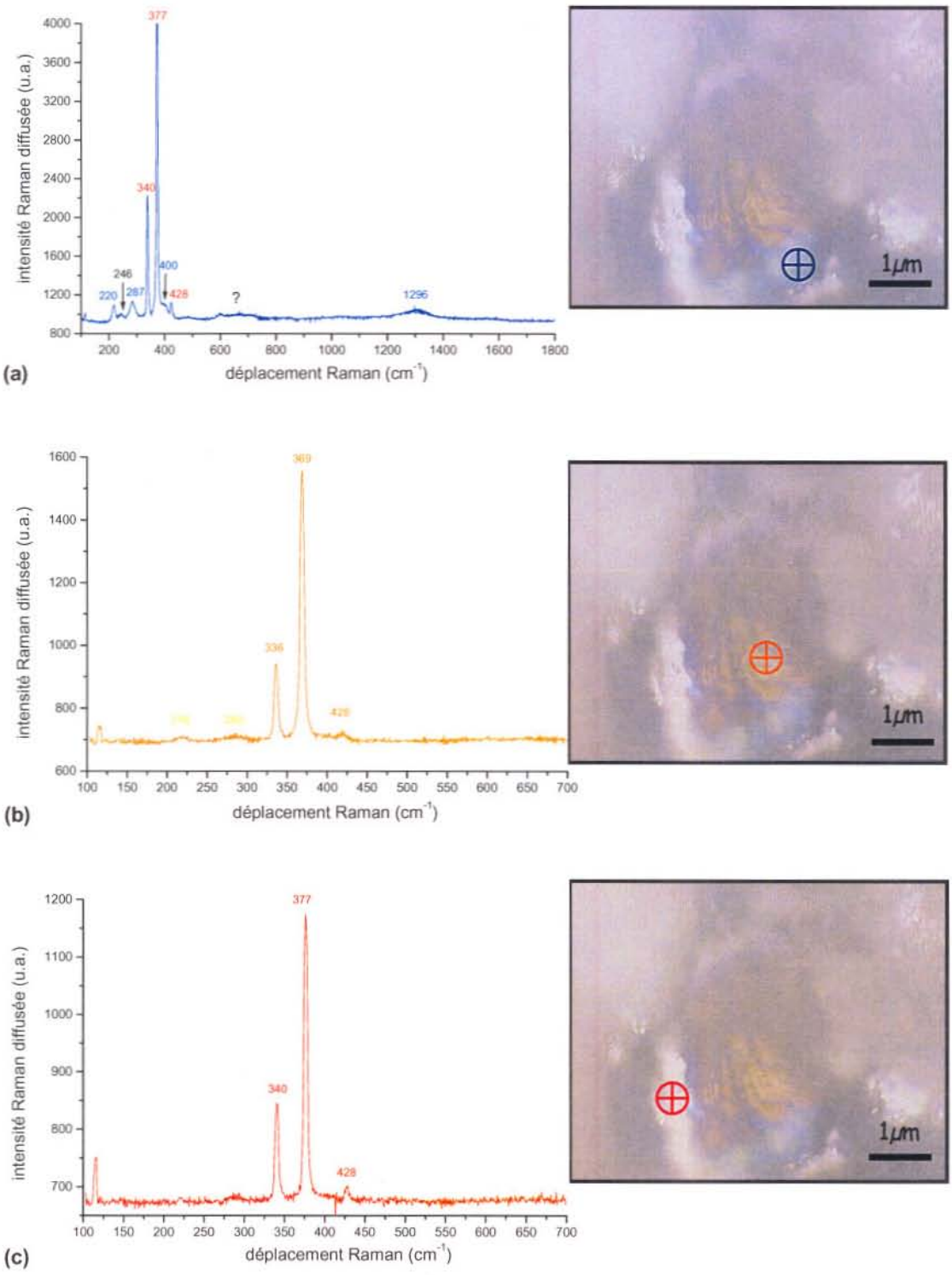


Figure IV-II : Spectres Raman collectés sur des particules de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) en présence d'oxygène à pH = 5,0 ; expérience menée sous barbotage d'air synthétique ($[Cr(VI)]_0$ = 1,12x10^{-4} M, $[Cr(tot)]_{20h}$ = 0,29x10^{-4} M) : zones (a) « bleutée », (b) « orangée », (c) « argentée ».

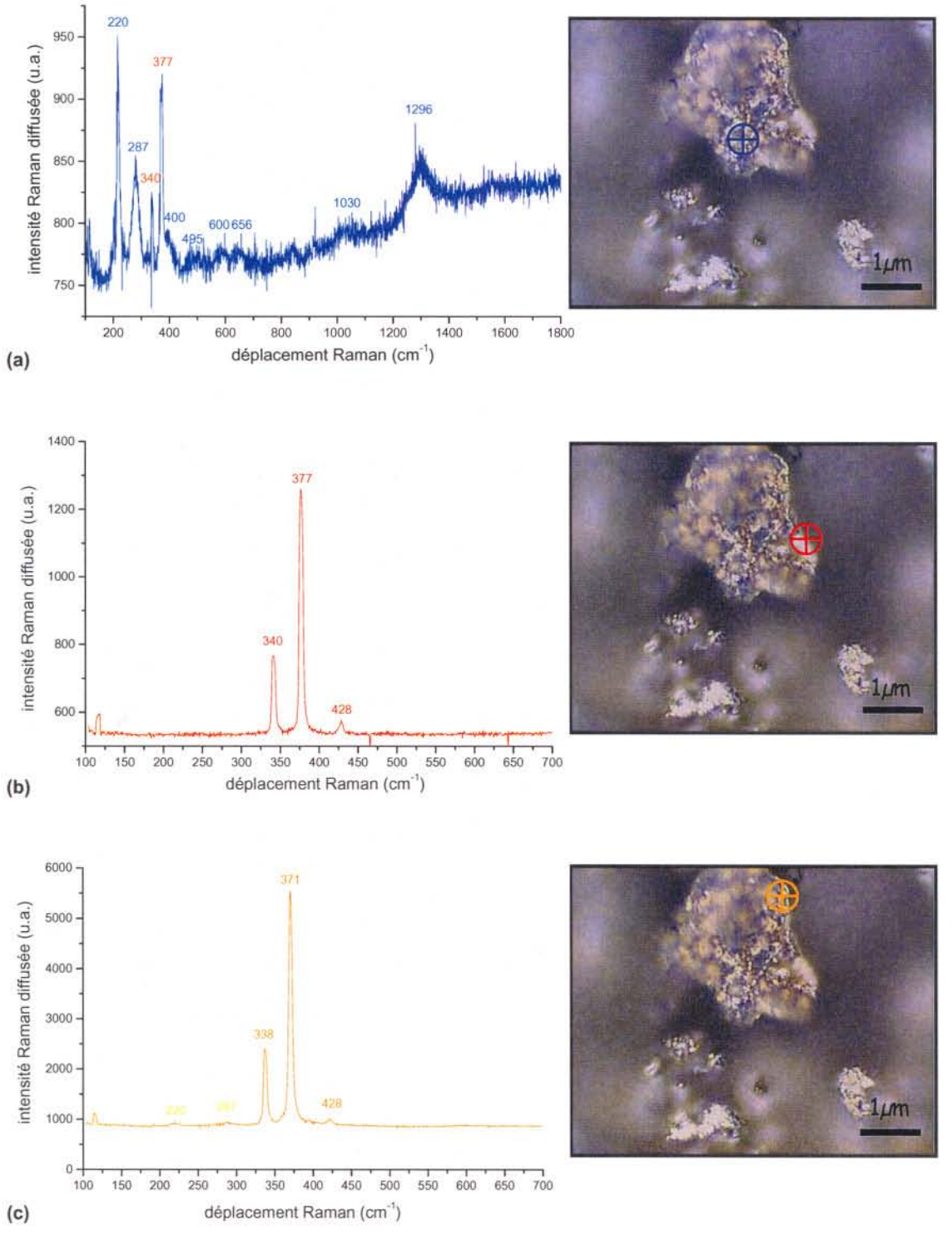


Figure IV-JJ : Spectres Raman collectés sur une particule de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) en présence d'oxygène à pH = 5,0 ; expérience menée sous barbotage d'air synthétique ($[Cr(VI)]_0$ = 1,12x10^{-4} M, $[Cr(tot)]_{20h}$ = 0,29x10^{-4} M) : zones (a) « bleutée », (b) « argentée », (c) « orangée »

Enfin, en milieu basique (pH ≥ 10,0), les images optiques indiquent uniquement la présence des zones « argentées » et « jaunâtres ». L'absence des zones « bleutées » confirme que l'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) est très faible. Les spectres présentés en Figures IV-KK et IV-LL et collectés sur les zones « argentées » montrent que des particules de pyrite n'ont pas réagi. Cependant, sur les spectres relatifs aux zones « jaunâtres » caractéristiques de l'hématite pure, on distingue également les glissements en nombre d'onde des modes E_g et A_g de la pyrite. De plus, le spectre de la Figure IV-LL révèle la présence de lépidocrocite en faible quantité par la composante caractéristique à 246 cm^{-1} sur la zone hématite. Les glissements n'ont jamais été observés sans apport d'oxygène dissous. Cette remarque est importante car elle confirme que les glissements sont liés à l'oxydation de la pyrite mais indépendamment de la nature de l'oxydant.

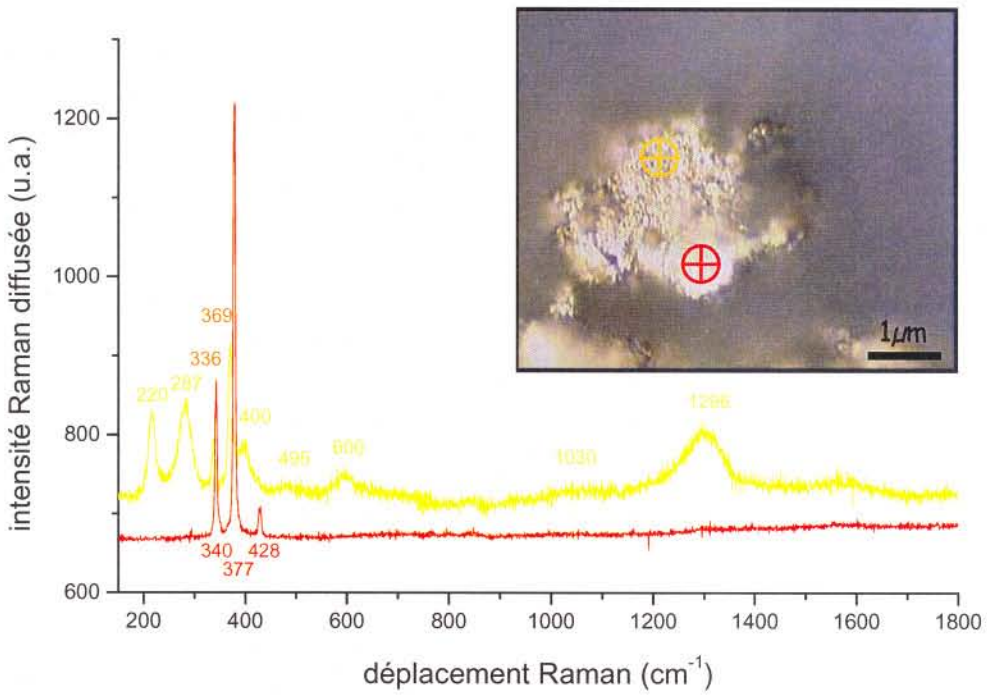


Figure IV-KK : Spectres Raman collectés sur une particule de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) en présence d'oxygène à pH = 10,0 ; expérience menée sous barbotage d'air synthétique ($[Cr(VI)]_0$ = 1,04x10^{-4} M, $[Cr(tot)]_{20h}$ = 0,96x10^{-4} M) : zones « jaunâtre » et « argentée ».

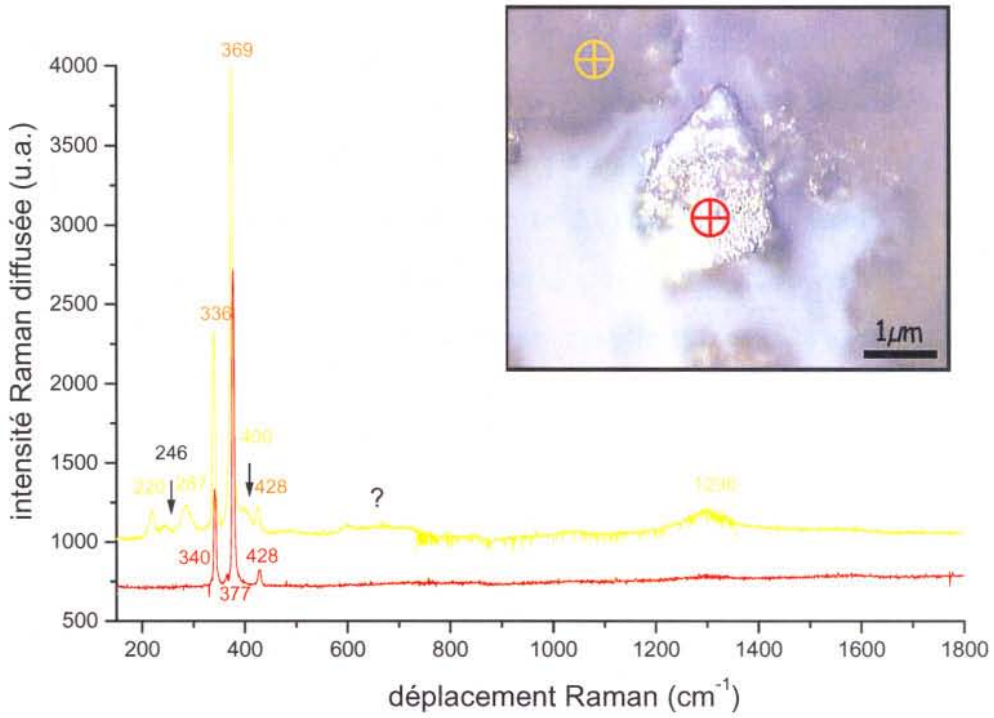


Figure IV-LL : Spectres Raman collectés sur des particules de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) en présence d'oxygène à pH = 12,0 ; expérience menée sous barbotage d'air synthétique ($[Cr(VI)]_0$ = 1,02x10^{-4} M, $[Cr(tot)]_{20h}$ = 0,95x10^{-4} M) : particules « jaunâtre » et « argentée ».

L'analyse par spectroscopie Raman indique ainsi que l'oxygène dissous ne modifie pas les phases superficielles de la pyrite issues de l'oxydation par le chrome (VI) en milieu acide. En accord avec l'analyse de la phase liquide, l'oxygène dissous n'interfère pas dans l'oxydation de la pyrite par le chrome (VI). En revanche, en milieu modérément acide, l'oxygène dissous contribue à la formation d'(oxyhydr)oxydes ferriques tels que la lépidocrocite, la goethite et l'hématite, phases jamais détectées sous barbotage d'argon. Enfin, en milieu basique, la compétition des oxydants oxygène dissous - chrome (VI) établie par l'analyse de la phase liquide est confirmée par la caractérisation de la phase solide par spectroscopie Raman. En effet, l'oxygène dissous est responsable des glissements des modes de vibration E_g et A_g, résultat essentiellement obtenu en présence d'oxygène et en milieu basique dans lequel le chrome (VI) est très peu réduit.

➢ Analyse de la surface par XPS

Les spectres des niveaux fer $2p_{3/2}$, soufre 2p et chrome 2p, présentés en Figure IV-MM, correspondent à l'analyse des échantillons obtenus en présence d'oxygène dissous et en milieu modérément acide (pH = 5,0, $[Cr(VI)]_0 = 4{,}95\times10^{-4}$ M) et basique (pH = 10,0, $[Cr(VI)]_0 = 1{,}05\times10^{-4}$ M). En milieu acide (pH = 2,0), l'oxygène dissous ne modifie pas chimiquement la surface de l'échantillon. Les spectres des niveaux précédemment cités (non présentés) ne montrent aucune différence significative comparés à ceux obtenus pour les expériences réalisées sous barbotage d'argon. Le traitement des signaux a été effectué de manière similaire que précédemment (Parties IV.1.3.2. et IV.2.2.3.). Les spectres présentés sont corrigés de l'effet de charge.

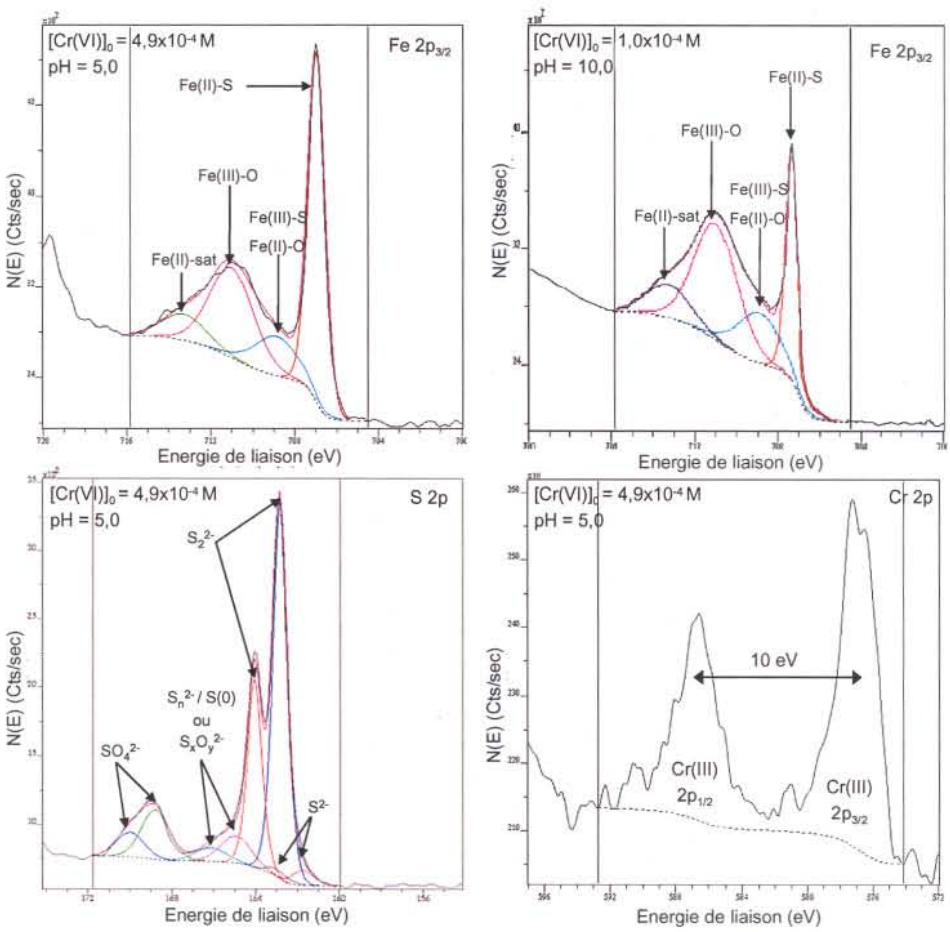


Figure IV-MM : Spectres XPS collectés sur des échantillons de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) en présence d'oxygène à pH = 5,0 ($[Cr(VI)]_0 = 4{,}95\times10^{-4}$ M, $[Cr(VI)]_{éliminé} = 3{,}21\times10^{-4}$ M, $[Cr(tot)]_{solide} = 2{,}03\times10^{-4}$ M)) : niveaux Fe $2p_{3/2}$, S 2p et Cr 2p et à pH = 10,0 ($[Cr(VI)]_0 = 1{,}04\times10^{-4}$ M, $[Cr(VI)]_{éliminé} = 0{,}09\times10^{-4}$ M, $[Cr(tot)]_{solide} = 0{,}09\times10^{-4}$ M)) : niveaux Fe $2p_{3/2}$; expériences menées sous barbotage d'air synthétique.

En milieu modérément acide (pH = 5,0), le spectre du niveau fer $2p_{3/2}$ (Figure IV-MM) comporte, en plus du pic caractéristique de la pyrite (Fe(II)-S, 707,2 ± 0,1 eV), des composantes Fe(III)-S et/ou Fe(II)-O (708,9 ± 0,1 eV) et Fe(III)-O (711,1 ± 0,1 eV). L'effet de l'oxygène dissous apparaît clairement par la composante Fe(III)-O nettement plus importante que celle obtenue en l'absence d'oxygène (Figure IV-X). On observe donc la présence d'une phase de type oxyde de fer (III) dont la formation en surface de la pyrite est favorisée par l'oxygène dissous. Au niveau du soufre 2p, la différence avec le spectre de la Figure IV-X (absence d'oxygène) se situe essentiellement au niveau de la composante S_n^{2-}/S(0) ou $S_xO_y^{2-}$ (164,1 ± 0,1 eV) dont la contribution est nettement moins significative. Néanmoins, le soufre (-I) est oxydé puisque une concentration non négligeable de sulfates est présente en surface de l'échantillon. Aucune différence n'est perceptible au niveau du chrome, une quantité très faible de chrome (III) est observée en surface de l'échantillon (576,5 eV ± 0,1 eV, écart spin orbite : 10 eV).

En milieu basique (pH = 10,0), le niveau fer $2p_{3/2}$ (Figure IV-MM) indique également une contribution plus importante de la composante Fe(III)-O (711,1 ± 0,1 eV) en comparaison à l'analyse de l'échantillon issu de l'expérience réalisée en l'absence d'oxygène dissous (Figure IV-Y). Les spectres des niveaux soufre 2p et chrome 2p (non présentés) sont semblables à ceux des échantillons à pH = 5,0.

La caractérisation par XPS des échantillons obtenus en présence d'oxygène dissous révèle que le pouvoir oxydant de l'oxygène ne modifie chimiquement (de manière significative) la surface de la pyrite qu'en milieux modérément acide et basique, en accord avec les résultats de l'analyse par spectroscopie Raman et de l'analyse en solution. Les composantes Fe(II)-S et S_2^{2-}, caractéristiques de la pyrite, sont toujours présentes en quantités majoritaires mais de manière moins prononcée. En effet, la surface des échantillons est plus enrichie en fer (III) lié à de l'oxygène. Cette observation est en accord avec les analyses par spectroscopie Raman pour lesquelles des phases (oxyhydr)oxydes ferriques telles que la lépidocrocite (γ-FeOOH), la goethite (α-FeOOH) et l'hématite (α-Fe_2O_3) ont été détectées, nouvelles phases jamais observées en l'absence d'oxygène dissous. Concernant l'élément soufre, du sulfate est présent et la répartition des autres espèces oxydées est différente. En effet, l'intensité relative de

la composante attribuée aux polysulfures (S_n^{2-}), soufre élémentaire (S(0)) et $S_xO_y^{2-}$ est nettement moins importante en présence d'oxygène dissous.

IV.3. Discussion : Mécanismes réactionnels d'oxydation de la pyrite

Différents processus sont impliqués dans l'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) en l'absence (Partie IV.2.1.) et présence (Partie IV.2.2.) d'oxygène dissous. Ils dépendent de la réduction totale ou non du chrome (VI) à l'échelle de temps des expériences. A notre connaissance, aucune étude sur la stœchiométrie de réaction entre la pyrite et le chrome (VI) n'a été conduite permettant ainsi d'identifier les espèces du soufre mises en jeu.

Les deux premières parties de cette discussion sont consacrées à la proposition d'étapes réactionnelles en phase liquide à partir des rapports de concentrations R_2 ($[Cr(III)]_t/[Fe(III)]_t$) et R_3 ($[Cr(VI)]_{éliminé}/[SO_4^{2-}]_{20h}$) en distinguant les expériences d'élimination incomplète et totale du chrome (VI). En dernière partie, un bilan sur les processus réactionnels d'oxydation de la pyrite à l'interface liquide / solide est effectué.

IV.3.1. Elimination incomplète du chrome (VI)

La réduction du chrome (VI) par la pyrite conduit à la formation des espèces chromiques et ferriques dont les concentrations augmentent dés lors que celle en chromate diminue. La présence de fer (III) en solution est limitée par la solubilité de celui-ci pour des valeurs de pH supérieures ou égales à 3,5 (Parties IV.2.1.1. et IV.2.2.1.). Concernant les espèces du soufre en solution, aucune donnée n'est disponible dans la littérature pour le système pyrite - chrome (VI). Les seules études concernent l'oxydation de la pyrite par l'oxygène dissous et les ions ferriques (Partie I.1.3.2.). Il est à présent admis que des espèces métastables du soufre comme les polythionates, le sulfite ou le thiosulfate interviennent dans les mécanismes réactionnels (Partie I.1.3.) avant la formation de sulfate comme produit final stable. Dans le contexte de notre étude, la formation de ces espèces métastables doit également être envisagée. Les

S.G.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES

réactions suivantes décrivent l'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) en considérant différentes espèces du soufre :

Eq. IV-3 $$3\,FeS_2 + 3\,HCrO_4^- + 21\,H^+ = 3\,Fe^{3+} + 6\,S(0) + 3\,Cr^{3+} + 12\,H_2O$$

Eq. IV-4 $$3\,FeS_2 + 7\,HCrO_4^- + 31\,H^+ = 3\,Fe^{3+} + 3\,S_2O_3^{2-} + 7\,Cr^{3+} + 19\,H_2O$$

Eq. IV-5 $$3\,FeS_2 + 8\,HCrO_4^- + 38\,H^+ = 3\,Fe^{3+} + \frac{3}{2}S_4O_6^{2-} + 8\,Cr^{3+} + 23\,H_2O$$

Eq. IV-6 $$3\,FeS_2 + 11\,HCrO_4^- + 41\,H^+ = 3\,Fe^{3+} + 6\,SO_3^{2-} + 11\,Cr^{3+} + 26\,H_2O$$

Eq. IV-7 $$3\,FeS_2 + 15\,HCrO_4^- + 51\,H^+ = 3\,Fe^{3+} + 6\,SO_4^{2-} + 15\,Cr^{3+} + 36\,H_2O$$

Plusieurs auteurs (McKibben et Barnes, 1986 ; Bonnissel-Gissinger et *coll.*, 1998 ; Descotes et *coll.*, 2004) ont utilisé le rapport $[S]_{total}/[Fe]_{total}$ afin de déterminer la stœchiométrie de la réaction entre la pyrite et l'oxygène dissous et ainsi d'établir le ou les espèce(s) du soufre mise(s) en jeu dans le mécanisme réactionnel. Dans notre étude, le rapport R_2 = [Cr(III)]/[Fe(III)] est particulièrement intéressant car il permet en première approche de s'affranchir de la détermination des espèces du soufre en solution qui est souvent délicate (Partie III.1.3.3). La réduction du chrome (VI) en chrome (III) résulte à la fois de l'oxydation des atomes de fer et de soufre de la pyrite. La valeur de R_2 dépend ainsi du degré d'oxydation de l'espèce soufrée impliquée comme le montre les valeurs déterminées à partir des réactions proposées en Eq. IV-3 à Eq. IV-7 et rapportées dans le Tableau IV-J. Plus le degré d'oxydation de l'espèce soufrée est élevé et plus la valeur de R_2 est importante.

Le Tableau IV-K répertorie les valeurs expérimentales de R_2 en fonction du temps pour les expériences réalisées en présence ou non d'oxygène dissous à pH = 2,0 (Figure IV-K, Figure IV-EE(a)) et à pH = 3,5 (Figure IV-M). A l'exception des premières valeurs, R_2 est remarquablement constant et proche de 2,0 ± 0,2 sur la durée des expériences menées à pH = 2,0 et indépendamment de la présence ou non d'oxygène dissous dans le milieu réactionnel. Une valeur proche de 2 est également observée à pH = 3,5 sur les 30 et 120 premières minutes de réaction pour des concentrations initiales en chrome (VI) de $4{,}40\times10^{-4}$M et $1{,}61\times10^{-4}$M respectivement (Figure IV-M). Au-delà, les valeurs de R_2 augmentent. En effet, la concentration en chrome (III) est de

plus en plus importante alors que celle en fer (III) est fixée par le produit de solubilité de celui-ci.

Equation	Espèce soufrée	Valeur de R_2
Eq. IV-3	S(0)	1
Eq. IV-4	$S_2O_3^{2-}$	$7/3 \approx 2,3$
Eq. IV-5	$S_4O_6^{2-}$	$8/3 \approx 2,6$
Eq. IV-6	SO_3^{2-}	$11/3 \approx 3,6$
Eq. IV-7	SO_4^{2-}	5

Tableau IV-J : Valeurs de R_2 déterminées à partir des équations Eq. IV-3 à Eq. IV-7.

$[Cr(VI)]_0$ x 10^4 M	temps (min)	[Cr(VI)] x 10^4 M	R_2	$[Cr(VI)]_0$ x 10^4 M	temps (min)	[Cr(VI)] x 10^4 M	R_2
6,57 (pH = 2,0) (Argon)	10	6,57	8,00	4,40 (pH = 3,5) (Argon)	10	4,39	1,76
	30	6,14	2,40		30	3,97	1,93
	60	5,52	1,88		60	3,66	2,67
	120	4,74	2,03		120	3,27	3,41
	240	4,12	1,96		240	2,59	4,50
	1080	2,57	2,15		1080	2,37	5,24
	1140	2,51	2,12		1140	1,71	7,96
	1200	2,30	2,10		1200	1,67	7,75
6,52 (pH = 2,0) (Oxygène)	10	6,43	8,00	1,61 (pH = 3,5) (Argon)	10	1,56	2,00
	30	5,93	2,17		30	1,30	2,00
	60	5,35	1,58		60	1,12	2,00
	120	4,60	2,02		120	0,80	2,05
	240	4,08	1,86		300	0,58	2,75
	1080	2,52	2,05		480	0,46	3,48
	1140	2,43	2,02		1200	0,31	4,52
	1200	2,40	2,05		1210	0,32	4,36

Tableau IV-K : Suivis au cours du temps de la concentration en chrome (VI) et du rapport R_2 = [Cr(III)]/[Fe(III)] pour les expériences d'élimination incomplète du chrome (VI) par la pyrite réalisées sous barbotage d'argon ou d'air synthétique à pH = 2,0 (Figure IV-K, Figure IV-EE(a)) et à pH = 3,5 (Figure IV-M).

La comparaison des valeurs expérimentales de R_2 (Tableau IV-K) et celles déterminées à partir des équations Eq. IV-3 à Eq. IV-7 (Tableau IV-J) indique que l'espèce thiosulfate pour laquelle $R_2 \approx 2,3$ pourrait être envisagée comme produit

d'oxydation du soufre. La valeur expérimentale, légèrement inférieure à 2,3, pourrait suggérer qu'une espèce du soufre de degré inférieur à celui du thiosulfate soit également impliquée. Cependant, l'étude bibliographique (Partie I.1.3.) indique que les thiosulfates sont souvent supposés être parmi les premières espèces du soufre mises en jeu dans le mécanisme d'oxydation de la pyrite. On peut donc raisonnablement présager que la réaction d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI), décrite par l'équation Eq. IV-4, produit des ions ferriques, chromiques et des thiosulfates en solution. Le thiosulfate ne serait donc pas oxydé par le chrome (VI) pour des raisons cinétiques ou thermodynamiques. Le dosage direct de cette espèce permettrait de valider cette hypothèse. Cependant, les thiosulfates sont instables en milieu acide, les sulfates étant essentiellement observés (Partie III.1.3.3.).

Cependant, le dosage des sulfates en solution apporte des informations complémentaires à partir du rapport $R_3 = [Cr(VI)]_{éliminé}/[SO_4^{2-}]_{20h}$. Ce paramètre est approprié pour confirmer que le thiosulfate est la première espèce soufrée produite en solution. En effet, la valeur de R_3 peut refléter l'instabilité des thiosulfates conduisant à la formation de sulfates à partir des réactions de dismutation et d'oxydation de ces espèces. Le Tableau IV-L rapporte les valeurs expérimentales de R_3 pour l'ensemble des expériences de réduction partielle du chrome (VI) par la pyrite à des valeurs de pH comprises entre 2,0 et 12,0 et en présence ou non d'oxygène dissous. Contrairement aux expériences de dissolution/oxydation en l'absence de chrome (VI) (Partie IV.1.), aucun surnageant n'a été observé en fin d'expériences. On peut ainsi prudemment supposer que le soufre dosé en solution représente le soufre total. Les expériences pour lesquelles le chrome (VI) est complètement éliminé avant la fin des suivis ne sont pas prises en compte puisqu'une partie du sulfate dosé en solution provient de l'oxydation de la pyrite par les ions ferriques et éventuellement par l'oxygène dissous. Le Tableau IV-L indique qu'une valeur de R_3 proche de 1,5 ± 0,2 est systématiquement obtenue pour des valeurs de pH ≤ 5,0 à l'exception de l'expérience réalisée à pH = 3,5 pour laquelle R_3 est proche de 2. Cependant, une valeur de R_3 d'environ 1,2 (7/6) est attendue d'après l'équation Eq. IV-4, ce qui est sensiblement différent des valeurs expérimentales.

gaz de barbotage	pH de consigne	$[Cr(VI)]_{0h}$ x 10^4 M	% Cr(VI) éliminé	R_3
Ar	2,0	6,60	65	1,51
O_2	2,0	6,52	63	1,44
Ar	3,5	1,61	80,3	2,04
Ar	3,5	4,40	62,1	1,69
Ar	5,0	1,48	84,5	1,56
Ar	5,0	1,97	67,9	1,36
Ar	5,0	4,95	63,8	1,48
Ar	7,0	1,12	39,1	0,97
O_2	7,0	1,16	41,3	1,07
Ar	8,0	1,09	26,8	0,68
Ar	10,0	1,02	14,7	0,23
O_2	10,0	1,04	8,6	0,02
Ar	12,0	1,08	12,1	0,22
O_2	12,0	1,06	5,9	0,02

Tableau IV-L : Pourcentages de chrome (VI) éliminé et valeurs du rapport $R_3 = [Cr(VI)]_{éliminé}/[SO_4^{2-}]_{20h}$ relatifs aux expériences de réduction incomplète du chrome (VI) par la pyrite à des valeurs de pH comprises entre 2,0 et 12,0 et en présence ou absence d'oxygène dissous.

Toutefois, il est important de prendre en compte la dismutation en milieu acide du thiosulfate en soufre élémentaire et en tétrathionate suivant la réaction :

Eq. IV-8 $$S_2O_3^{2-} + \frac{6}{5}H^+ = \frac{2}{5}S(0) + \frac{3}{5}H_2O + \frac{2}{5}S_4O_6^{2-}$$

Les tétrathionates pourraient être oxydés par les chromates pour former des sulfates suivant la réaction :

Eq. IV-9 $$S_4O_6^{2-} + \frac{14}{3}HCrO_4^- + \frac{38}{3}H^+ = 4SO_4^{2-} + \frac{14}{3}Cr^{3+} + \frac{26}{3}H_2O$$

Une valeur de R_3 proche de 2,6 (21/8) est obtenue à partir des équations Eq. IV-4, Eq. IV-8 et Eq. IV-9. Par conséquent, l'oxydation des tétrathionates en sulfates par les chromates est improbable. En revanche, étant donné qu'avant dosage les filtrats issus des expériences sont stockés plusieurs jours sans précaution vis-à-vis de l'oxygène, il semble judicieux de considérer l'oxydation des tétrathionates par l'oxygène dissous suivant la réaction décrite par l'équation Eq. IV-10.

Eq. IV-10 $$S_4O_6^{2-} + \frac{7}{2}O_2 + 3H_2O = 4SO_4^{2-} + 6H^+$$

La valeur de R_3, déterminée à partir des équations Eq. IV-4, Eq. IV-8 et Eq. IV-10, est d'environ 1,5 (35/24). Ainsi, un rapport R_3 proche de la valeur expérimentale est obtenu en considérant la dismutation des thiosulfates en tétrathionates et soufre élémentaire. Pour des raisons thermodynamiques ou cinétiques, les tétrathionates seraient préférentiellement oxydés en sulfate par l'oxygène dissous. Les rapports R_3 ont également été déterminés en considérant une dismutation des thiosulfates en soufre élémentaire et en hydrogénosulfite également possible en milieu acide (diagramme Eh-pH présenté en Figure III-D). L'oxydation des hydrogénosulfites par le chrome (VI) et par l'oxygène dissous donne des valeurs de R_3 très éloignées de celles obtenues expérimentalement, respectivement 3 et 7/3.

En conclusion, les valeurs de R_2 et de R_3 (pH ≤ 3,5) sont toutes les deux proches des valeurs déterminées en considérant un processus réactionnel suivant les étapes décrites par les équations Eq. IV-4, Eq. IV-8 et Eq. IV-10 :

Eq. IV-4 $$3\,FeS_2 + 7\,HCrO_4^- + 31\,H^+ = 3\,Fe^{3+} + 3\,S_2O_3^{2-} + 7\,Cr^{3+} + 19\,H_2O$$

Eq. IV-8 $$S_2O_3^{2-} + \frac{6}{5}\mathrm{H}^+ = \frac{2}{5}S(0) + \frac{3}{5}\mathrm{H_2O} + \frac{2}{5}\mathrm{S_4O_6^{2-}}$$

Eq. IV-10 $$S_4O_6^{2-} + \frac{7}{2}O_2 + 3H_2O = 4SO_4^{2-} + 6H^+$$

De plus, les valeurs de R_3, également proches de 1,5 pour les expériences menées à pH = 5,0, permettent d'affirmer que l'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) tend à produire des ions ferriques, chromiques et des thiosulfates, information qui n'était pas apportée par la détermination de R_2 à cette valeur de pH. Par ailleurs, la présence d'oxygène dissous dans le milieu n'interfère pas dans le processus réactionnel entre la pyrite et le chrome (VI) puisque les rapports R_2 et R_3 sous barbotage d'air synthétique sont également proches de 2 et de 1,5 respectivement.

Pour des valeurs de pH supérieures à 5,0, un mécanisme réactionnel différent est à envisager puisque les rapports expérimentaux R_3 sont très différents de 1,5. Il faut davantage tenir compte de la solubilité des espèces métalliques et de la pyrite. Une étape déterminante du mécanisme doit certainement avoir lieu directement à la surface

de la pyrite. De plus, la présence d'oxygène dissous en milieu basique intervient directement dans le processus d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI). En effet, à partir de pH = 10, la quantité de chrome (VI) éliminé est moins importante en présence d'oxygène dissous (Figure IV-GG) alors que les concentrations en sulfate sont multipliées par un facteur 7 (Tableau IV-I).

IV.3.2. Elimination totale du chrome (VI)

Le Tableau IV-M rapporte les valeurs expérimentales de R_2 en fonction du temps pour les expériences de réduction totale du chrome (VI) par la pyrite en présence et absence d'oxygène à pH = 2,0 (Figure IV-J, Figure IV-EE) et à pH = 3,5 (Figure IV-L).

$[Cr(VI)]_0$ x 10^4 M	temps (min)	$[Cr(VI)]$ x 10^4 M	R_2	$[Cr(VI)]_0$ x 10^4 M	temps (min)	$[Cr(VI)]$ x 10^4 M	R_2
2,38 (pH = 2,0) (Argon)	10	2,05	2,40	1,91 (pH = 2,0) (Oxygène)	10	1,61	1,28
	30	1,80	2,47		30	1,15	1,70
	60	1,57	2,50		60	0,67	1,63
	120	1,23	1,93		120	0,12	1,71
	240	0,70	1,66		240	0,00	35,75
	420	0,08	1,70		1080	0,00	162,00
	1140	0,00	29,29		1140	0,00	164,00
	1200	0,00	51,50		1200	0,00	168,00
1,80 (pH = 2,0) (Argon)	10	1,51	0,76	0,97 (pH = 3,5) (Argon)	10	0,93	2,00
	30	1,08	1,96		30	0,73	2,20
	60	0,64	1,94		60	0,51	1,89
	120	0,11	1,80		120	0,20	2,04
	240	0,00	33,75		240	0,03	2,43
	1080	0,00	18,88		1080	0,00	41,00
	1140	0,00	19,50		1140	0,00	40,50
	1200	0,00	17,44		1200	0,00	41,00

Tableau IV-M : Suivis au cours du temps de la concentration en chrome (VI) et du rapport R_2 = [Cr(III)]/[Fe(III)] pour les expériences de réduction totale du chrome (VI) par la pyrite réalisées sous barbotage d'argon ou d'air synthétique à pH = 2,0 (Figure IV-K, Figure IV-EE(a)) et à pH = 3,5 (Figure IV-M).

En accord avec la discussion précédente, une valeur de R_2 proche de 2,0 ± 0,2 est observée sur l'intervalle de temps pendant lequel du chrome (VI) est présent en solution : des thiosulfates sont libérés en phase liquide. Cette étape réactionnelle est de courte durée, en moyenne 120 à 240 minutes selon la concentration initiale en chrome

(VI). Pour une valeur de pH = 2,0 et une concentration initiale en chromate d'environ $1,8x10^{-4}M$, elle n'excède pas 120 minutes. On remarque également que la présence d'oxygène dissous n'influence pas la cinétique de réaction.

Après disparition totale du chrome (VI) de la solution, les suivis de concentration en fonction du temps (par exemple, Figure IV-J) ont montré une rapide diminution de la concentration en fer (III) accompagnée d'une augmentation de celle en fer (II). La pyrite est alors oxydée par les ions ferriques, produit d'oxydation du chrome (VI) avec la pyrite (Eq. IV-4), selon la réaction globale :

Eq. I-2 $$FeS_2 + 8H_2O + 14Fe^{3+} \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$$

Le fer (III), étant un oxydant moins fort que le chrome (VI), n'interfère pas dans la réaction décrite par l'équation Eq. IV-4.

Après consommation totale des ions ferriques en solution, les évolutions des concentrations en espèces du fer sont comparables à celles obtenues en l'absence de chrome (VI) (Partie IV.1.1). Cette troisième étape réactionnelle est définie par différents processus (solubilisation, oxydation par l'oxygène dissous) discutés en Partie IV.1.4.1..

Les valeurs expérimentales de R_3 pour l'ensemble des expériences d'élimination totale du chrome (VI) à des valeurs de pH comprises entre 2,0 et 5,0 et en présence ou non d'oxygène dissous sont rapportées dans le Tableau IV-N.

gaz de barbotage	pH de consigne	$[Cr(VI)]_{0h}$ x 10^4 M	% Cr éliminé	R_3
Ar	2,0	1,80	100	0,73
Ar	2,0	2,38	100	0,86
O_2	2,0	1,91	100	0,28
Ar	3,5	0,97	100	1,15
Ar	5,0	1,07	100	1,25
O_2	5,0	1,12	100	0,15

Tableau IV-N : Pourcentages de chrome (VI) éliminé et valeurs du rapport $R_3 = [Cr(VI)]_{éliminé}/[SO_4^{2-}]_{20h}$ relatifs aux expériences de réduction totale du chrome (VI) par la pyrite à des valeurs de pH comprises entre 2,0 et 5,0 et en présence ou absence d'oxygène dissous.

Les rapports R_3, nettement inférieurs à 1,5, indiquent que le soufre total en solution ne provient pas uniquement de la réduction du chrome (VI). L'oxydation de la pyrite par le fer (III) voire de l'oxygène dissous et également sa solubilisation contribuent à la production d'espèces soufrées en solution.

Une représentation schématique des mécanismes réactionnels d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) en milieu acide et en présence d'oxygène dissous est donnée en Figure IV-NN. Ce schéma récapitule l'ensemble de cette discussion, relative aux processus en solution.

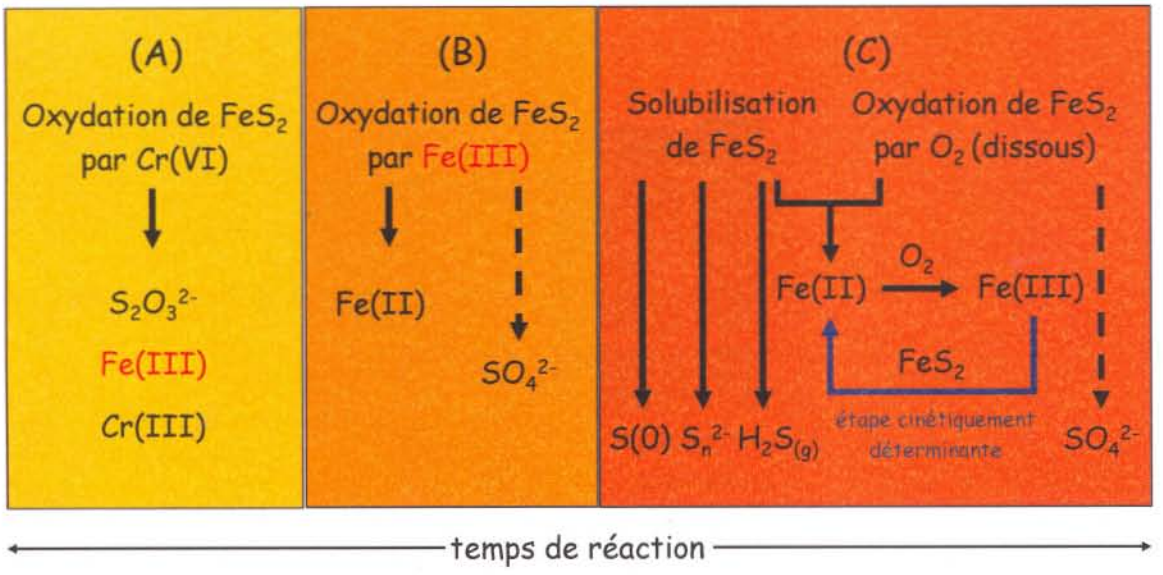
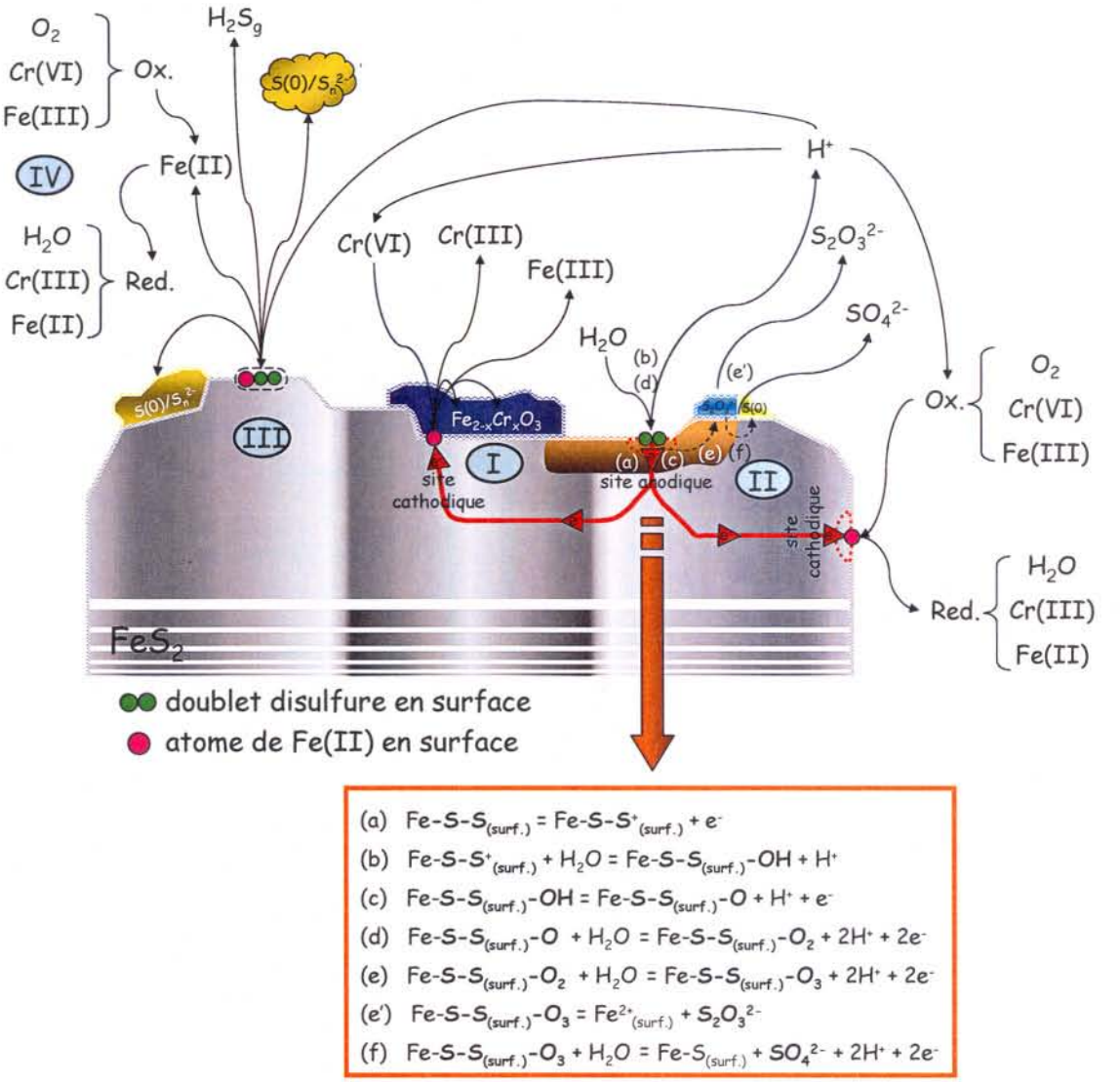


Figure IV-NN : Processus réactionnels en solution d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) en milieu acide (pH ≤ 5). Décomposition en trois étapes successives : (A) oxydation de la pyrite par le chrome (VI) jusqu'à son élimination totale, (B) oxydation de la pyrite par le fer (III) issu de (A), (C) solubilisation et/ou oxydation de la pyrite par l'oxygène dissous.

IV.3.3. Bilan : couplage des processus réactionnels entre la phase liquide et l'interface solide/liquide

Le suivi *in situ* des concentrations en espèces métalliques et la détermination de la concentration en espèces soufrées permettent de proposer différentes étapes du processus en solution (Parties IV.3.1. et IV.3.2.) sans tenir compte de la caractérisation de la phase solide. Cependant, l'analyse *ex situ* des échantillons de pyrite (Parties IV.2.1.4. et IV.2.2.3.) indique une hétérogénéité à l'échelle micronique par la formation de phases superficielles. Ces phases ont été identifiées à l'aide de la complémentarité

des spectroscopies Raman en mode microscope confocal, de photoélectrons (XPS) et d'absorption X (EXAFS et XANES). La Figure IV-*OO* schématise les processus d'oxydation de la pyrite en prenant en compte à la fois le bilan des analyses en solution et les modifications chimiques et structurales observées sur le solide.



(a) $Fe\text{-}S\text{-}S_{(surf.)} = Fe\text{-}S\text{-}S^{+}_{(surf.)} + e^{-}$

(b) $Fe\text{-}S\text{-}S^{+}_{(surf.)} + H_2O = Fe\text{-}S\text{-}S_{(surf.)}\text{-}OH + H^{+}$

(c) $Fe\text{-}S\text{-}S_{(surf.)}\text{-}OH = Fe\text{-}S\text{-}S_{(surf.)}\text{-}O + H^{+} + e^{-}$

(d) $Fe\text{-}S\text{-}S_{(surf.)}\text{-}O + H_2O = Fe\text{-}S\text{-}S_{(surf.)}\text{-}O_2 + 2H^{+} + 2e^{-}$

(e) $Fe\text{-}S\text{-}S_{(surf.)}\text{-}O_2 + H_2O = Fe\text{-}S\text{-}S_{(surf.)}\text{-}O_3 + 2H^{+} + 2e^{-}$

(e') $Fe\text{-}S\text{-}S_{(surf.)}\text{-}O_3 = Fe^{2+}_{(surf.)} + S_2O_3^{2-}$

(f) $Fe\text{-}S\text{-}S_{(surf.)}\text{-}O_3 + H_2O = Fe\text{-}S_{(surf.)} + SO_4^{2-} + 2H^{+} + 2e^{-}$

Figure IV-*OO* : Modèle de processus d'oxydation/dissolution de la pyrite en présence de différents oxydants (chrome (VI), oxygène dissous, fer (III)) : **I.** Oxydation de FeS_2 par Cr(VI) : formation d'une phase de type $Fe_{2-x}Cr_xO_3$ ($0 < x < 2$) directement en surface et/ou par précipitation de Fe(III) et Cr(III). **II.** Oxydation de FeS_2 par $O_{2(dissous)}$, Cr(VI) ou Fe(III) (Rimstidt et Vaughan, 2003) : (i) site anodique : interaction des atomes d'oxygène de l'eau avec les atomes de soufre en surface de la pyrite pour former des espèces hydroxylées (étapes élémentaires (a) à (f)) jusqu'à libération de $S_2O_3^{2-}$ ou SO_4^{2-} en solution et fournir les électrons au site cathodique. (ii) site cathodique : transfert des électrons de la surface de la pyrite vers l'oxydant. **III.** Solubilisation de FeS_2 : libération de Fe(II) (instable en milieu oxydant), formation de S(0) et S_n^{2-} et dégazage de H_2S. **IV.** Oxydation en solution du Fe(II) issu de **III.** par $O_{2(dissous)}$, Cr(VI) ou Fe(III).

En milieu acide (pH ≤ 3,5), le fer (III) et le chrome (III) sont les produits d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) suivant la réaction :

Eq. IV-4 $$3\,FeS_2 + 7\,HCrO_4^- + 31\,H^+ = 3\,Fe^{3+} + 3\,S_2O_3^{2-} + 7\,Cr^{3+} + 19\,H_2O$$

Une phase solide de structure α-$Fe_{2-x}Cr_xO_3$ ($0 < x < 2$) est observée sur la surface (Figure IV-OO, zone I, aspect « bleuté »). Cette phase provient de la précipitation du fer (III) et du chrome (III) en solution (Eq. IV-4) ou est directement formée à la surface du minéral. Les électrons réduisant le chrome (VI) sont susceptibles de provenir de sites anodiques (Figure IV-OO, zone II, aspect «orangé») par circulation à l'intérieur de l'échantillon. En milieu modérément acide à basique (pH ≥ 3,5), la formation de cette phase via la solution semble peu probable. Par ailleurs, en milieu basique, la valeur de x (teneur en chrome de l'échantillon) tend à diminuer rapidement car peu de chrome (VI) est consommé : cette phase oxyde mixte de fer (III) et de chrome (III) est rarement observée. Lorsque la valeur de x est très proche de 0, essentiellement des phases de structure α-Fe_2O_3 (hématite, aspect « jaunâtre ») sont perçues.

Pour comprendre la formation de la zone de type structure pyrite observée en spectroscopie Raman avec des glissements en nombre d'onde au niveau des modes E_g et A_g (Figure IV-OO, zone II, aspect « orangé »), il est nécessaire de prendre en considération les propriétés semi-conductrices de la pyrite. Le processus proposé à partir des travaux de Rimstidt et Vaughan (2003), relatifs à l'oxydation de la pyrite par l'oxygène et le fer (III), fait appel à l'existence de sites anodiques et cathodiques. Dans notre étude, les oxydants sont le chrome (VI), le fer (III) (produit de la réaction Eq. IV-4) et l'oxygène dissous. Au niveau des sites anodiques, les atomes d'oxygène de l'eau interagissent avec les atomes de soufre de la pyrite en surface pour former des espèces soufrées hydroxylées. Les réactions élémentaires (a) à (f) (Figure IV-OO) conduisent à la formation des espèces de type S-S-OH, S-S-O, S-S-O_2 et S-S-O_3 en surface de la pyrite. La liaison S-S est au fur et à mesure affaiblie par l'effet electroactracteur de l'oxygène. Le champ de force global de la zone de l'échantillon (tout du moins sur une profondeur de 100 nm) est perturbé, ce qui explique les glissements en

nombre d'onde au niveau des modes E_g et A_g de la pyrite. Ce processus est indépendant de la nature de l'oxydant. Au niveau des sites cathodiques, un transfert d'électrons se produit des atomes de fer (II) en surface de la pyrite vers l'oxydant adsorbé (chrome (VI), fer (III) ou oxygène dissous). Le flux de charge entre les deux sites doit certainement dépendre du dopage en impuretés du minéral et de la nature de l'oxydant. En présence de chrome (VI) et d'oxygène dissous dans un milieu réactionnel dont le pH est inférieur ou égal à 10, l'oxydant à considérer est essentiellement le chrome (VI). Au-delà de pH égal 10, l'oxygène dissous intervient également. Le fer (III), étant un oxydant moins fort que le chrome (VI), n'interfère pas dans le processus lorsque le produit de solubilité n'est pas atteint. Après élimination totale du chrome (VI) en solution, le fer (III) et l'oxygène dissous sont alors réduits par la pyrite.

Les espèces soufrées de degré d'oxydation supérieur à -I (soufre élémentaire, polysulfure, thiosulfate et sulfate) peuvent être issues de ce second type de zone assimilée à des sites anodiques. En accord avec l'étude de Rimstidt et Vaughan (2003) du soufre élémentaire serait formé en surface et le sulfate serait libéré en solution acide (Figure IV-*OO*, étape élémentaire (f)). En milieu basique, du thiosulfate apparaîtrait en surface (étape élémentaire (e)) et pourrait être libéré en solution (étape élémentaire (e')). De plus, il est nécessaire de tenir compte du soufre élémentaire et des polysulfures, produits de la solubilisation de la pyrite essentiellement en milieu acide (Figure IV-*OO*, zone III) :

Eq. IV-2 $$(n+2)\,FeS_2 + (2n+2)\,H^+ = (n+2)\,Fe^{2+} + S_{n+2}^{2-} + S(0) + (n+1)\,H_2S$$

Les espèces hydrophobes sont précipitées en surface de la pyrite ou forment le surnageant de la suspension de pyrite. Ce processus de solubilisation peut avoir lieu en milieu réducteur ou non et le fer (II) peut être oxydé par le chrome (VI), le fer (III) ou l'oxygène dissous en fonction des espèces présentes en solution (Figure IV-*OO*,zone IV).

Des zones de pyrite à l'état initial (aspect « argenté ») sont également présentes en grand nombre. Une différence de réactivité entre types de face cristalline est à établir pour comprendre l'origine de ces zones de pyrite à priori non oxydées. En effet,

le modèle proposé ne tient pas compte de la nature des faces cristallines et un lien entre réactivité et type de face est certainement envisageable.

IV.4. Perspectives

Une étude cinétique de l'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) en l'absence d'oxygène dissous est présentée en Annexes (Partie A.9.). Les ordres initiaux de réaction du chrome (VI), de la pyrite et de H_3O^+ ont été déterminés à partir de l'étude de l'influence de paramètres physico-chimiques sur la réduction du chrome (VI) sous barbotage d'argon (Partie IV.2.1.2.). La vitesse initiale a été établie sur une gamme de pH comprise entre 2,0 et 7,0 suivant l'expression :

Eq. IV-11 $$V_0 = -\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = k_0\,[Cr(VI)]^1\,\{FeS_2\}^{0,3}\,[H_3O^+]^{4,5} \quad (mol.L^{-1}.s^{-1})$$

avec $\{FeS_2\} = [FeS_2] \times A \quad ([FeS_2], g.L^{-1};\ A, m^2.g^{-1})$

Cette expression est valable pour des teneurs en pyrite et des concentrations initiales en chrome (VI) inférieures ou égales à respectivement 12 $g.L^{-1}$ et $6{,}6\times10^{-4}$M. Cependant, l'ordre initial de 0,3 par rapport au minéral reste inexpliqué. Un lien entre type de face cristalline et réactivité de surface est-il à l'origine de cette valeur proche de 1/3 ? Afin d'apporter quelques éléments de réponse, une étude cinétique au niveau de la phase solide par spectroscopie Raman en mode microscope confocal est envisagée. L'échantillon de pyrite présentera une morphologie identique à celui utilisé dans cette étude avec cependant une granulométrie moyenne d'une dizaine de microns afin de distinguer les différents types de face cristalline. Gornay (mémoire de DEA, 2002) a mis au point une méthodologie fondée sur les rapports d'intensité entre les modes de vibration Raman de la pyrite afin d'identifier la nature des faces cristallines à l'échelle micronique. Ce suivi de réaction à l'interface solide/liquide permettrait de déterminer la vitesse de formation des différentes phases superficielles et par conséquent d'établir une relation entre le temps de réaction et le « nombre » de site réactif ainsi que les types de faces concernées. Les schémas d'un réacteur sous atmosphère contrôlée, spécialement dédié

au spectromètre Raman couplé au microscope confocal du laboratoire, sont présentés en Annexes (Partie A.10.).

Par ailleurs, l'influence de la matière organique sur la réactivité de la pyrite n'a pas été abordée dans cette étude. L'effet de l'acide oxalique sur les processus de dissolution de la pyrite en milieu acide a été examiné par Deng (mémoire de Maîtrise de Chimie, 2005). Ces travaux ont mis en évidence l'importance de la présence d'un ligand organique, l'anion oxalate, sur la dissolution de la pyrite en l'absence d'oxydant. Les suivis de concentrations en espèces du fer ont montré que la concentration en fer (II) était plus importante en présence qu'en l'absence d'anion oxalate. La dissolution plus importante de la pyrite pourrait s'expliquer par la complexation du fer (II) par l'anion oxalate qui déplacerait l'équilibre de dissolution vers la droite. Le système pyrite/chrome (VI)/anion oxalate serait alors intéressant à étudier afin de mieux décrire la réactivité de la pyrite dans les milieux naturels. L'anion oxalate est représentatif de la matière organique au travers de sa fonction carboxylate. Le modèle pourrait également se rapprocher des systèmes aquatiques en introduisant une population bactérienne et en faisant varier la température du milieu réactionnel et ceci à partir d'une phase minérale native (pyrite dopée en impuretés).

CHAPITRE V

Hétérogénéité des sites réactionnels d'un échantillon de gibbsite à l'échelle submicronique.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS

Chapitre V. Hétérogénéité des sites réactionnels d'un échantillon de gibbsite à l'échelle submicronique....197
V.1. Mode opératoire des expériences de sorption sur gibbsite....197
V.1.1. Présentation de la molécule sonde : l'anion 2,4 dinitrobenzoate....197
V.1.2. Conditionnement échantillon gibbsite - anion 2,4 dinitrobenzoate....199
V.2. Analyse par spectroscopie Raman en mode microscope confocal....199
V.3. Analyse par microscopie de force....201
V.3.1. Fixation de l'échantillon sur la platine du SNOM....201
V.3.2. Morphologie de la gibbsite synthétisée : localisation à l'échelle submicronique des différentes faces cristallines....202
V.4. Analyse par spectroscopie en champ proche optique....203
V.4.1. Corrélation faces cristallines et spectres en champ proche....203
V.4.2. Discussion sur les spectres en champ proche....209
V.5. Conclusion....212

Chapitre V. Hétérogénéité des sites réactionnels d'un échantillon de gibbsite à l'échelle submicronique.

Ce cinquième chapitre est consacré à l'analyse par spectroscopie en champ proche optique d'échantillons de gibbsite après sorption de 2,4 dinitrobenzoate de sodium, molécule organique à courte chaine carbonée représentative des acides organiques naturels (Gu et *coll.*, 1995). La première partie présente le mode opératoire des expériences de sorption. La seconde, consacré à la caractérisation par spectroscopie Raman confocal des échantillons après expérience de sorption, met clairement en évidence l'intérêt de l'analyse à l'échelle submicronique. La troisième partie donne les caractéristiques morphologiques des cristaux de gibbsite à partir d'images « shear-force » ou pseudo-topographiques obtenues à l'échelle submicronique à l'aide du SNOM. Enfin, la dernière partie aborde des corrélations entre faces cristallines et spectres collectés en champ proche optique. L'interprétation de ces spectres apporte des informations sur la réactivité de la gibbsite vis-à-vis de molécules à groupement carboxylate présentes dans les milieux naturels.

V.1. Mode opératoire des expériences de sorption sur gibbsite

Ce paragraphe présente la molécule organique sonde choisie pour mettre en évidence la différence de réactivité de surface entre les faces basales et latérales des cristaux de gibbsite ainsi que le mode opératoire du conditionnement avec la phase minérale.

V.1.1. Présentation de la molécule sonde : l'anion 2,4 dinitrobenzoate

Dans les récents travaux de la littérature, l'étude de la réactivité des hydroxydes d'aluminium par spectroscopies Raman et IR a été menée en utilisant comme sondes organiques principalement les acides acétique, oléique et benzoïque (Phambu, 2002) et

l'acide salicylique (Molis et *coll.*, 2000 ; Phambu, 2002). Toutefois, notre expérience fondée sur la détection d'un signal de fluorescence dans le visible ne permet pas d'utiliser ces molécules organiques comme sondes moléculaires. En effet, chaque sonde doit comporter, en plus du groupement carboxylate, un système d'électrons π bien délocalisés permettant l'excitation d'un signal de fluorescence tout en ayant un encombrement moléculaire limité. La molécule la plus simple réunissant ces critères est l'acide 2,4 dinitrobenzoïque (pKa = 2,1). Les deux groupements auxochromes nitro (NO_2^-) ont un effet batochrome et hyperchrome par rapport aux acides précédemment cités. Les spectres Raman de la forme protoneé (pH = 1) et déprotonée (pH = 14) de l'espèce 2,4 dinitrobenzoïque sont présentés en Figure V-A. Les principales différences entre les deux formes sont principalement la bande de fluorescence (intensité maximale à 480 nm pour $\lambda_{excitateur}$ = 514 nm) et les modes d'élongation du groupement carboxylate (COO^-) (ν_s = 1340 cm^{-1}, ν_{as} = 1480 cm^{-1}). Les déplacements Raman des modes d'élongation des groupements nitro (ν_s = 1355 cm^{-1}, ν_{as} = 1555 cm^{-1}) et de respiration du groupement aromatique (ν_9 = 843 cm^{-1}, ν_{10} = 1157 cm^{-1}, notations de Wilson) restent inchangés.

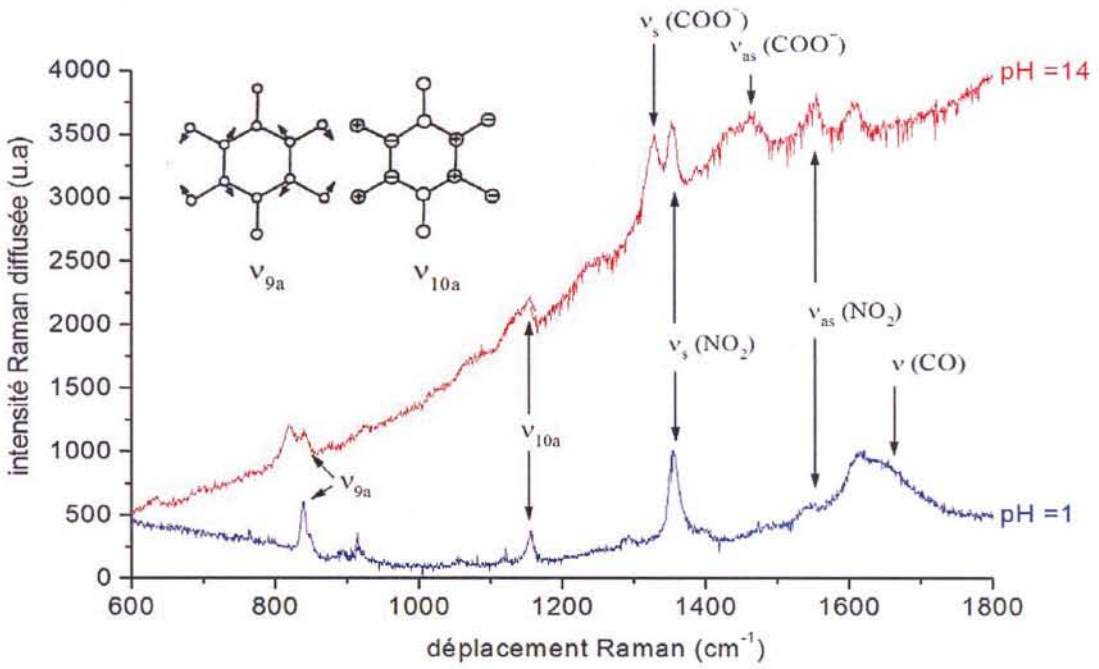


Figure V-A : Spectres Raman en solution de l'acide 2,4 dinitrobenzoïque (pH = 1) et de sa base conjuguée (pH = 14) à faible concentration ($1x10^{-5}$M) (longueur d'onde et puissance laser : 514nm, 20mW ; temps d'acquisition : 10 secondes, résolution spectrale : 10 cm^{-1}).

V.1.2. Conditionnement échantillon gibbsite - anion 2,4 dinitrobenzoate

L'échantillon de gibbsite synthétisé au laboratoire (Partie III.2.) a été mis en contact d'une solution de 2,4 dinitrobenzoate de sodium (pureté 99%) à pH = 5 pendant 1 heure à température ambiante. L'expérience de sorption a été réalisée à l'abri de la lumière afin de limiter au maximum la photo-décomposition des sondes moléculaires.

Le rapport de concentrations gibbsite / 2,4 dinitrobenzoate de sodium a été établi en faisant l'hypothèse d'une adsorption préférentielle des sondes moléculaires sur les faces cristallines latérales du minéral. En effet, les travaux de Fleming (2000), Parfitt et *coll.* (1977), Sepelyak et *coll.* (1984), Molis et *coll.* (2000), Phambu (2002) et de Rosenqvist et *coll.* (2003) ont indiqué que ce type de face cristalline serait la face la plus réactive de la gibbsite. A l'aide des isothermes d'adsorption au krypton obtenues pour des cristaux de gibbsite ayant la même morphologie que les nôtres (Partie II.2.3.3. ; Rinnert, mémoire de DEA 2001), nous avons supposé d'une part, que la surface spécifique de notre phase minérale était de 1 $m^2.g^{-1}$ dont 1/3 en aire latérale et d'autre part, que 1 molécule sonde occupait environ 3 nm^2. Expérimentalement, cela représente 1 g de gibbsite pour 50 ml de 2,4 dinitrobenzoate de sodium à $1,1x10^{-5}$ M. La solution colloïdale obtenue a été rincée, filtrée puis séchée dans un dessiccateur avant analyse.

V.2. Analyse par spectroscopie Raman en mode microscope confocal

Après expérience de sorption, l'acquisition de plusieurs spectres Raman sur différentes zones de surface d'une particule surmontée de petits cristaux de gibbsite a permis de vérifier par la présence de bandes de fluorescence que des molécules de 2,4 dinitrobenzoate étaient adsorbées (Figure V-B).

L'observation des spectres de vibration de la gibbsite indique que les intensités relatives des 4 composantes entre 3300 et 3650 cm^{-1} diffèrent entre les zones 2, 3, 4 et 7 et les zones 5 et 6. D'après les travaux de Phambu (thèse, 1996), Rinnert (mémoire de DEA 2001) et Wang et Johnston (2000), les rapports d'intensité de ces quatre

composantes indiquent que les zones 2, 3, 4 et 7 correspondent à des cristaux orientés suivant l'axe (c) du réseau cristallin (faces cristallines basales) et quasi parallèles à la direction de propagation du laser d'excitation alors que les zones 5 et 6 correspondent à des faces latérales de cristaux inclinés par rapport à cette direction. Ces informations sont cohérentes avec ce que l'on observe difficilement sur l'image optique (Figure V-B) où les zones 5 et 6 ressemblent à des faces cristallines latérales d'un cristal d'environ 2,5 µm de diamètre présent à la surface de la particule de gibbsite hexagonale.

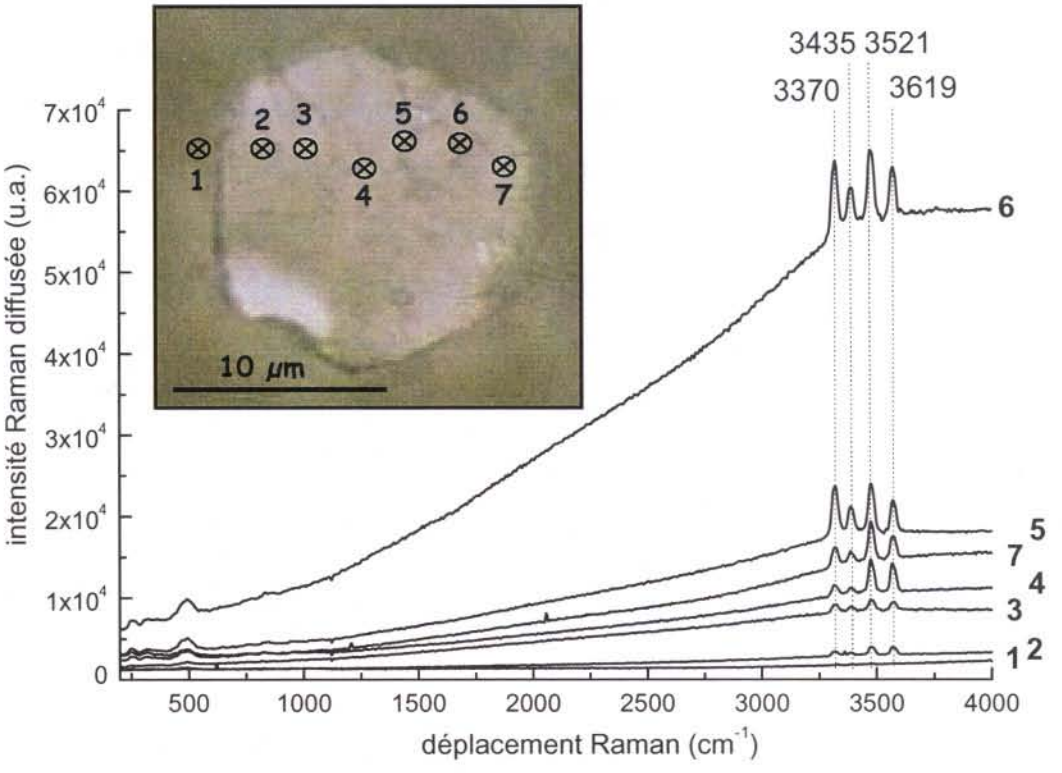


Figure V-B : Spectres Raman confocal collectés sur différentes zones de surface (zone 1 à 7) d'une particule de gibbsite surmontée de petits cristaux après expérience de sorption de 2,4 dinitrobenzoate de sodium (longueur d'onde et puissance laser : 514nm, 5 mW ; résolution spatiale : 1 µm ; résolution spectrale : 10 cm^{-1}).

De plus, les spectres composés des modes de vibration de la gibbsite et de la bande de fluorescence de l'espèce 2,4 dinitrobenzoate sont plus intenses sur les faces cristallines supposées latérales (zones 5 et 6) que sur les faces supposées basales (zones 2, 3, 4 et 7). L'espèce 2,4 dinitrobenzoate serait ainsi préférentiellement adsorbée sur

les faces latérales ou favorablement orientée sur ces faces pour donner un meilleur rendement de fluorescence dans notre configuration instrumentale (orientation nanosonde / surface de la face cristalline).

Ces deux observations suggèrent mais sont loin de démontrer que l'espèce dinitrobenzoate s'adsorbe préférentiellement sur les faces cristallines latérales de la gibbsite. La résolution spatiale du microscope confocal de l'ordre du micron ne permet pas de discerner distinctement les deux types de face cristalline. Essentiellement une analyse à l'échelle submicronique permettrait de confirmer l'adsorption préférentielle, ce qui justifie pleinement l'analyse de ces échantillons de gibbsite par spectroscopie de champ proche.

V.3. Analyse par microscopie de force

Deux exemples d'images pseudo-topographiques de cristaux de gibbsite obtenues à l'aide du microscope en champ proche sont présentés. L'obtention de telles images nécessite une étape préalable : la fixation de l'échantillon sur la platine de balayage du SNOM (Figure III-X(h)).

V.3.1. Fixation de l'échantillon sur la platine du SNOM

Le simple dépôt de quelques particules de gibbsite sur le porte-échantillon du SNOM ne permet pas l'acquisition d'images pseudo-topographiques. En effet, le changement de fréquence de résonance ainsi que la variation inhabituelle de l'amplitude de vibration de la nanosonde durant les balayages traduisent un délogement des particules par la nanosonde (effet(s) électrostatique et/ou mécanique). La solution retenue, en évitant des phénomènes de fluorescence parasite induit par certain type de colle, fut de « déposer » les particules sur le porte-échantillon préalablement recouvert de laque d'argent.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

V.3.2. Morphologie de la gibbsite synthétisée : localisation à l'échelle submicronique des différentes faces cristallines

La fixation des particules de gibbsite à l'aide de laque d'argent permet l'acquisition d'images pseudo-topographiques bien résolues comme l'illustre la Figure V-C.

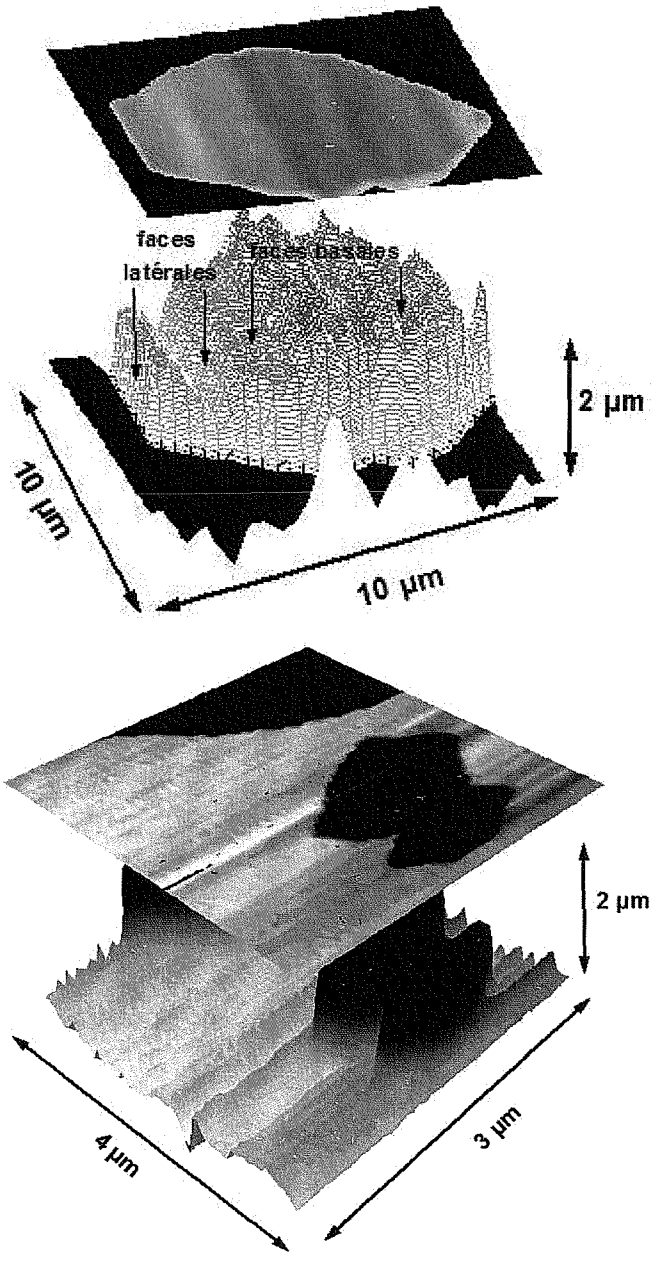


Figure V-C : Exemples d'images pseudo-topographiques en 3 dimensions (XYZ) de cristaux de gibbsite obtenues par microscopie de force. Chaque particule est surmontée de petits cristaux (diamètre inférieur au micron) constitués de faces cristallines latérales et basales.

Chaque image est traitée préalablement pour éliminer des défauts de pente par la soustraction d'équations de plan sur l'ensemble des données brutes. En général, les images ont une taille de 128 X 128 pixels et la vitesse de balayage est de 0,06 ligne par seconde. Ces images pseudo-topographiques révèlent des similitudes avec les images optiques obtenues par le microscope confocal (Figure III-I). On retrouve des particules de forme pseudo-hexagonale de diamètre supérieur au micron surmontées de petits cristaux présentant des faces cristallines latérales et basales. Ces images peuvent être assimilées à des images optiques ayant une meilleure résolution spatiale que celles obtenues à l'aide du microscope confocal dans le cadre de notre étude. L'intérêt est ainsi de localiser à l'échelle submicronique les deux types de face cristalline et par conséquent de « sonder » leur différence de réactivité.

V.4. Analyse par spectroscopie en champ proche optique

Trois exemples de corrélation entre faces cristallines et spectres obtenus en champ proche optique sont présentés. L'interprétation des résultats donne des informations intéressantes sur la réactivité de la gibbsite vis-à-vis de molécules à groupement carboxylate rencontrées dans les milieux naturels.

V.4.1. Corrélation faces cristallines et spectres en champ proche

Les cristaux de gibbsite sont irradiés sur une ellipse de 300 μm par 100μm par le faisceau laser excitateur rasant (Figure III-BB). Dans cette zone, la nanosonde métallisée (Topométrix) est distante de quelques nanomètres de la surface. Après l'obtention d'une image pseudo-topographique, la nanosonde est repositionnée sur différentes faces cristallines basales et latérales afin d'y frustrer les ondes évanescentes. Le spectromètre Raman est en mode passage direct (Figure III-Q). Ce mode permet d'obtenir une fenêtre spectrale étendue afin de collecter rapidement une éventuelle bande de fluorescence avec une résolution spectrale d'environ 10 cm^{-1}. Le temps d'acquisition de chaque spectre est de 270 secondes avec une puissance laser

S.C.D. - U.H.P. N
BIBLIOTHÈQUE DE
Rue du Jardin Bo
54601 VILLERS-L

inférieure à 40 mW sur l'échantillon afin d'éviter la dégradation des molécules sondes et de la gibbsite. La Figure V-D illustre très bien la corrélation entre les faces cristallines d'une particule submicronique pseudo-hexagonale et les spectres en champ proche correspondants.

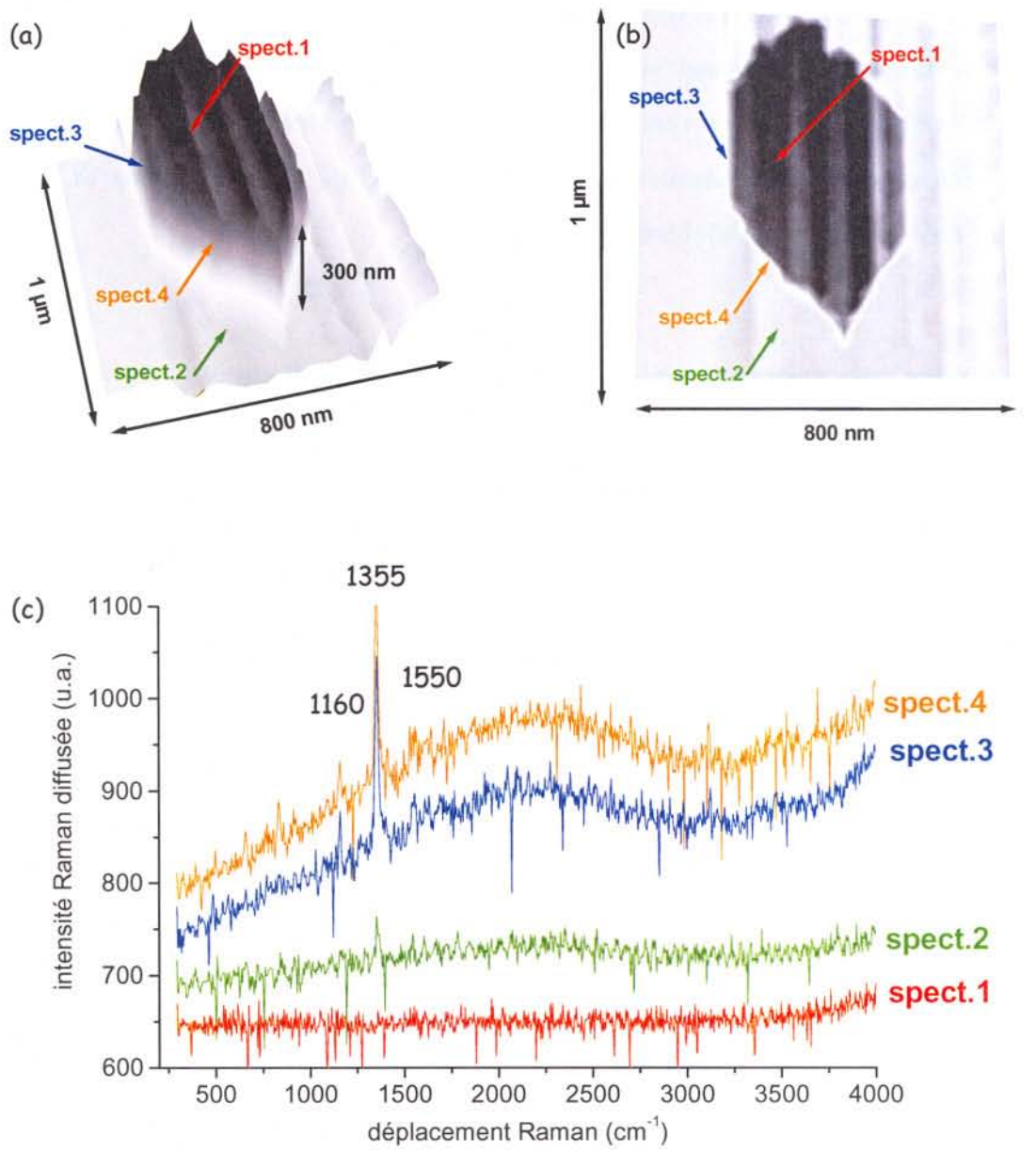


Figure V-D : Premier exemple de corrélation faces cristallines - spectres en champ proche obtenue sur une particule de gibbsite pseudo-hexagonale (diamètre moyen : 900 nm) après expérience de sorption : (a) et (b) images pseudo-topographiques respectivement en 3 dimensions (XYZ) et en 2 dimensions (XY), (c) spectres en champ proche (mode passage direct, 270 secondes d'intégration, $\lambda_{excitateur}$ = 514 nm, puissance laser < 40 mW).

Le spectre 1 est collecté sur une face basale et les spectres 3 et 4 sur des faces latérales. Les spectres provenant principalement des faces latérales révèlent la bande de fluorescence vers 2200 cm^{-1} ($\lambda_{excitateur}$ = 514 nm) ainsi que des pics de diffusion Raman plus ou moins intenses à 1160, 1355 et 1550 cm^{-1} (Figure V-D(c)) de l'espèce 2,4 dinitrobenzoate. Les deux autres exemples présentés en Figure V-E et Figure V-F montrent la répétitivité de ces observations : essentiellement les spectres collectés sur les faces latérales sont composés de la bande de fluorescence et des pics de diffusion Raman de la molécule sonde.

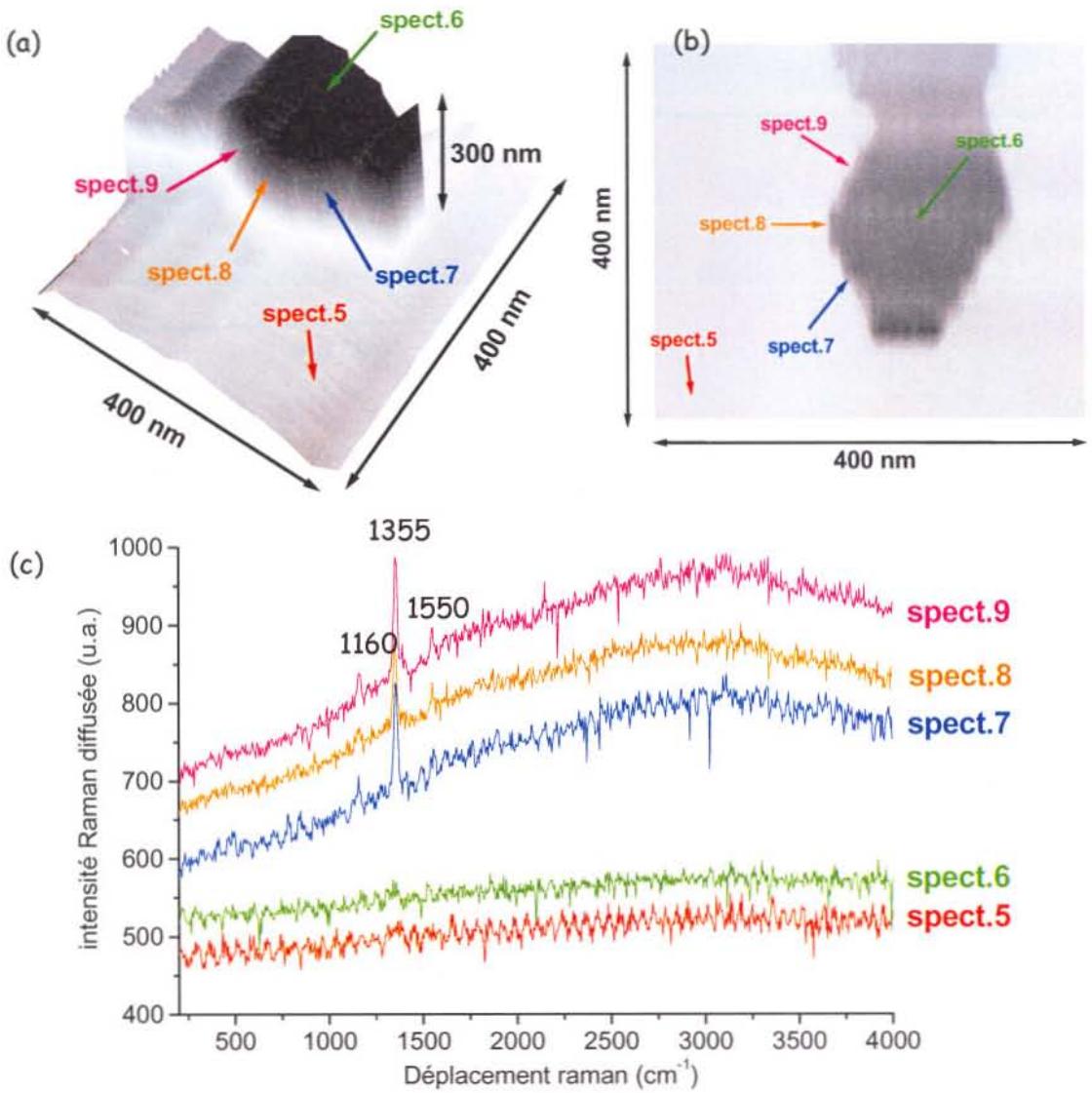


Figure V-E : Deuxième exemple de corrélation faces cristallines - spectres en champ proche obtenue sur une particule de gibbsite pseudo-hexagonale (diamètre moyen : 200 nm) après expérience de sorption : (a) et (b) images pseudo-topographiques respectivement en 3 dimensions (XYZ) et en 2 dimensions (XY), (d) spectres en champ proche (mode passage direct, 270 secondes d'intégration, $\lambda_{excitateur}$ = 488 nm, puissance laser < 40 mW).

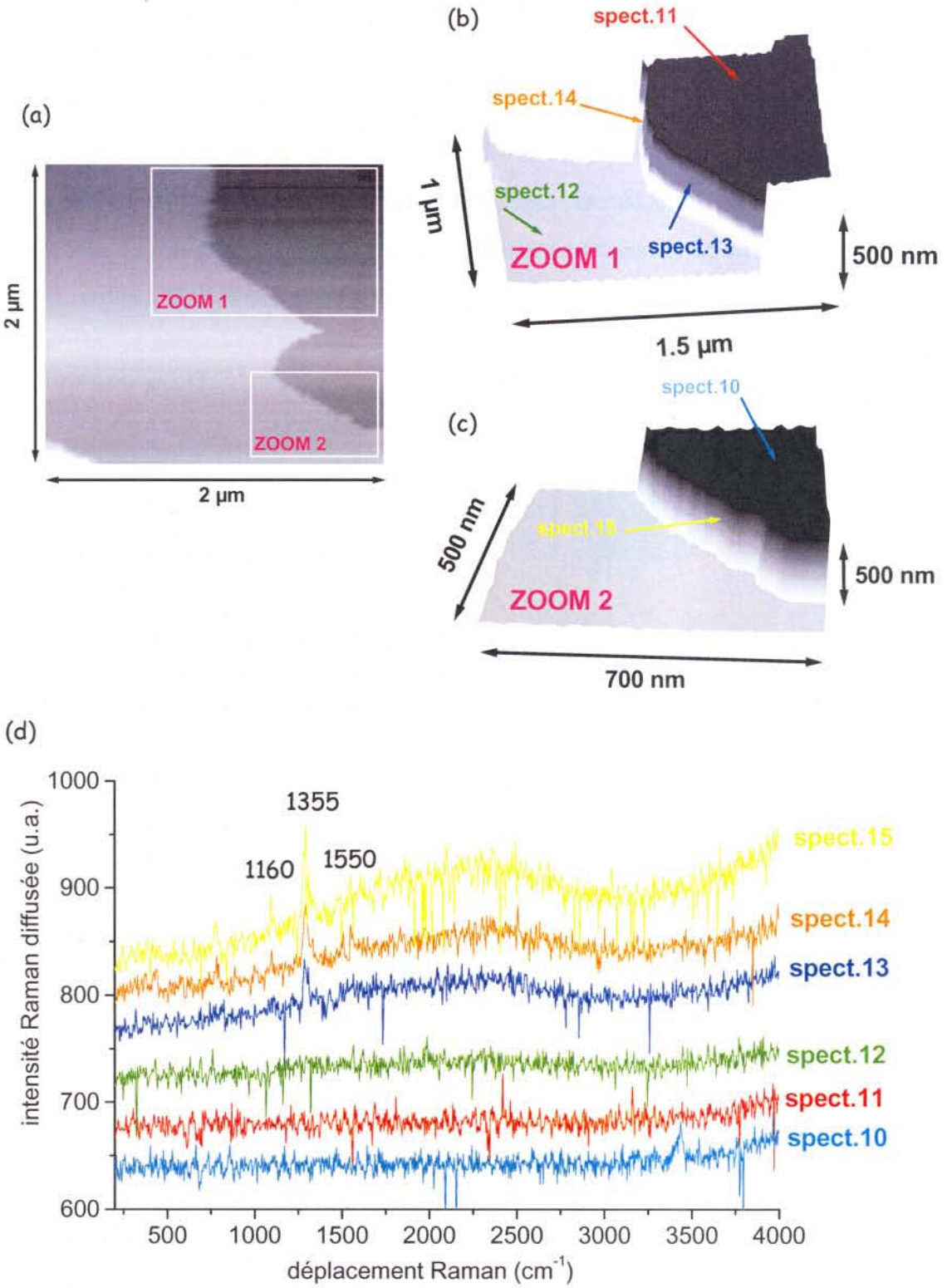
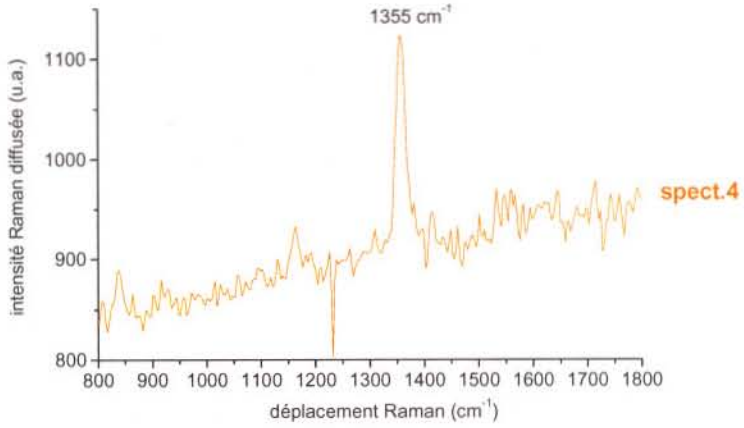


Figure V-F : Troisième exemple de corrélation faces cristallines - spectres en champ proche obtenue sur les bords d'une particule de gibbsite pseudo-hexagonale (diamètre supérieur à 5µm) après expérience de sorption : (a) image pseudo-topographique en 2 dimensions (XY) localisant 2 surfaces sondées ZOOM 1 et ZOOM 2, (b) et (c) images pseudo-topographiques en 3 dimensions (XYZ) respectivement de la surface ZOOM 1 et de la surface ZOOM 2, (d) spectres en champ proche (mode passage direct, 270 secondes d'intégration, $\lambda_{excitateur}$ = 514 nm, puissance laser < 40 mW).

La deuxième corrélation faces cristallines - spectres en champ proche (Figure V-E) obtenue pour une longueur d'onde du laser excitateur de 488 nm et la troisième (Figure V-F) réalisée à partir d'une nouvelle nanosonde éliminent le doute sur d'éventuels artefacts optiques. En effet, l'intensité maximum de la bande de fluorescence à 2200 cm^{-1} (Figure V-D(c), $\lambda_{excitateur}$ = 514 nm) est déplacée à 3250 cm^{-1} (Figure V-E(c), $\lambda_{excitateur}$ = 488 nm). Le nombre d'onde correspondant à ces signaux est identique (environ 450 nm) ce qui caractérise un signal de fluorescence. De plus, la position de chaque pic reste inchangée quelque soit la valeur de $\lambda_{excitateur}$, traduisant ainsi un phénomène de diffusion Raman. Par ailleurs, l'éloignement de la nanosonde de quelques nanomètres de la surface de l'échantillon au niveau de la zone 4, correspondant à une face latérale (Figure V-D), indique que le signal collecté provient bien d'ondes évanescentes (Eq. III-25 et Eq. III-26). En effet, le graphique (b) de la Figure V-G montre une décroissance en 1/(distance nanosonde - échantillon)^3 de l'intensité du signal Raman à 1355 cm^{-1}.

(a)



(b)

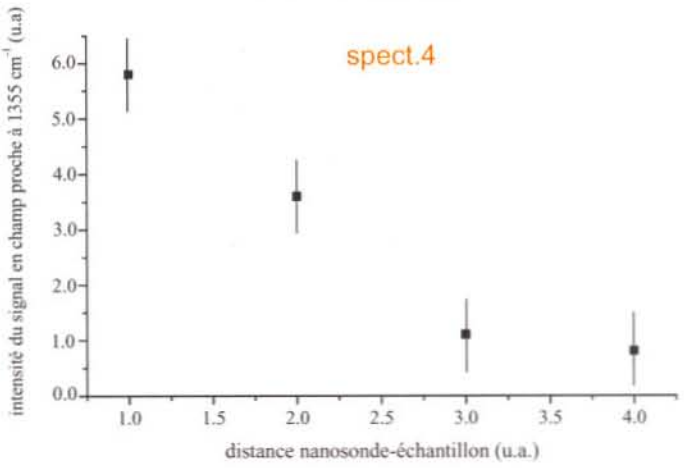


Figure V-G : (a) détails du spectre de vibration obtenu sur la zone 4 (Figure V-D), (b) décroissance de l'intensité du signal à 1355 cm^{-1} en fonction de la distance nanosonde - échantillon.

D'après ces trois corrélations faces cristallines - spectres en champ proche, il apparaît que le signal de fluorescence, caractérisant la sonde moléculaire, est collecté uniquement sur les faces cristallines latérales. Par conséquent, une différence de réactivité de surface entre les deux types de faces est mise en évidence même si les signaux en champ proche ne sont pas collectés dans la même configuration expérimentale d'analyse. En effet, l'électronique du SNOM contrôle et maintient constante la distance nanosonde - échantillon durant le balayage. Néanmoins, l'angle moyen (α) entre l'axe de la nanosonde et la surface de l'échantillon n'est pas maîtrisé car les particules de gibbsite sont collées de manière aléatoire sur le porte-échantillon. Cependant, l'angle α doit être compris entre 40 et 140° pour obtenir des images pseudo-topographiques exploitables. Les Figures V-H et V-I indiquent les valeurs de l'angle α des trois corrélations présentées en Figures V-D, V-E et V-F. Quelle que soit la corrélation, α est compris entre 60° et 120° (Figure V-D, α = 75° ; Figure V-E, α = 85° et Figure V-F, α = 60°(b) et 120°(c)). Dans tous les cas, le signal collecté provient bien du type de face cristalline que l'on suppose sonder, la valeur de α influence essentiellement l'intensité du signal.

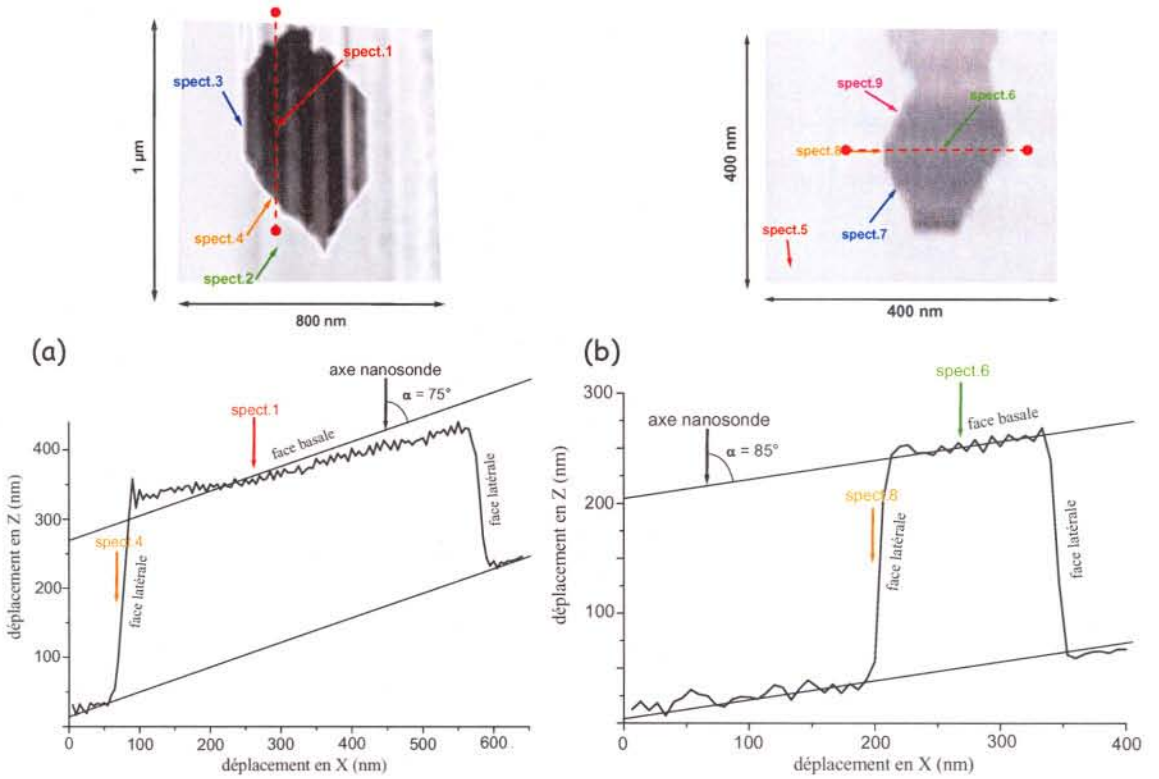


Figure V-H : (a) image pseudo-topographique en 2 dimensions (ZX) de la première corrélation (Figure V-D), α = 75° ; (b) image pseudo-topographique en 2 dimensions (ZX) de la deuxième corrélation (Figure V-E), α = 85°.

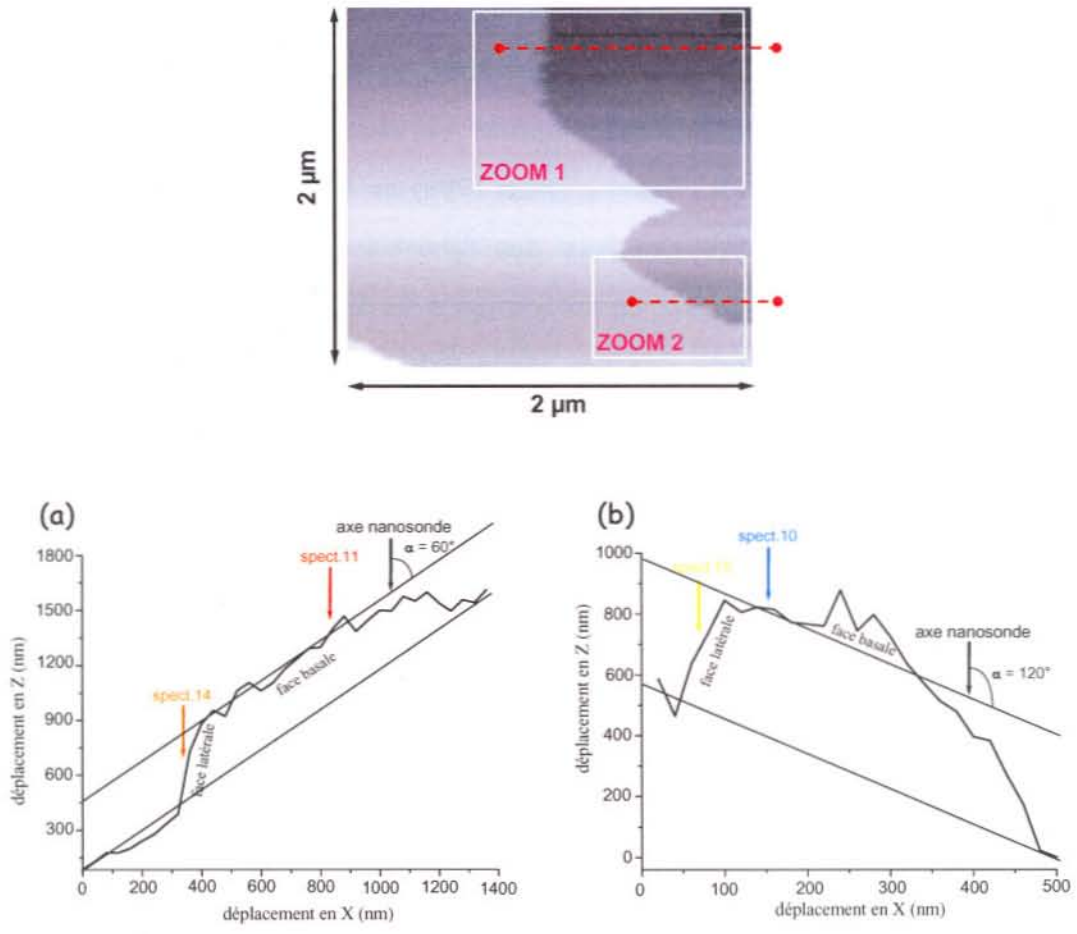


Figure V-I : images pseudo-topographiques en 2 dimensions (ZX) de la troisième corrélation (Figure V-F) : (a) au niveau de la surface ZOOM 1, α = 60° ; (b) au niveau de la surface ZOOM 2, α = 120°.

V.4.2. Discussion sur les spectres en champ proche

Dans l'hypothèse de molécules sondes adsorbées sur les faces cristallines basales et /ou latérales de la gibbsite, les signaux en champ proche de fluorescence et de diffusion Raman du 2,4 dinitrobenzoate seraient collectés quelle que soit la valeur de l'angle α. Or, ce n'est pas le cas puisque ces signaux ne sont détectés que sur les faces cristallines latérales (spectres 3 et 4 en Figure V-D ; 7, 8 et 9 en Figure V-E ; 13, 14 et 15 en Figure V-F). Ainsi, une différence de réactivité de surface existe entre les deux types de face, les sites préférentiels d'adsorption étant essentiellement présents sur les faces cristallines latérales de la gibbsite. L'adsorption de molécules organiques à groupement carboxylate sur les faces cristallines basales de la gibbsite peut être

définitivement évincée sous réserve que l'espace occupé par les molécules organiques n'excède pas la surface spécifique des faces latérales du minéral. Ce résultat est en accord avec les travaux antérieurs effectués au laboratoire (Jodin, thèse 2004 ; Rinnert, mémoire de DEA 2001 ; Phambu, thèse 1996) sur les isothermes d'absorption au krypton (Partie II.2.3.3.) obtenues pour des échantillons de gibbsite. Celles-ci ont révélé la présence de « marches », caractéristiques de deux types de site d'adsorption à énergie de surface différente. Dés lors, une hypothèse avait été formulée : les sites à forte énergie de surface caractériseraient les faces latérales alors que les faces basales seraient définies par des sites à plus faible énergie de surface. Cette hypothèse est confirmée dans ce travail grâce à l'analyse par spectroscopie en champ proche optique.

L'interprétation des spectres de diffusion Raman en champ proche apporte également des informations sur l'orientation des molécules sondes sur les faces cristallines latérales. De plus, elle permet de faire la distinction entre un processus de physisorption et un processus de complexation de surface. En effet, les spectres de vibration peuvent être comparés aux spectres classiques en solution d'espèce 2,4 dinitrobenzoïque obtenue à différents pH (Figure V-A).

Ces comparaisons indiquent que :

- les espèces sorbées sont déprotonées par la présence du signal de fluorescence, excluant une physisorption,
- les carboxylates sont des groupements complexants car aucun mode d'élongation de type COO^- n'est présent,
- les groupements nitro ne sont pas perturbés puisque le mode d'élongation ν_s de NO_2 est visible (ν_s = 1355 cm^{-1}),
- les deux atomes d'oxygène du groupement carboxylate sont impliqués dans le complexe de surface par l'absence du mode d'élongation C=O (ν = 1620 cm^{-1}) excluant ainsi une coordination de type monodentate (Figure V-J). Une complexation de type bidentate ou pontante est alors possible (Figure V-J) mais en raison de l'encombrement stérique important, le type pontant serait privilégié,
- le plan moyen de la molécule sonde est certainement proche de la perpendicularité avec la surface de la face cristalline latérale puisque les déplacements

Raman des modes d'élongation des groupements nitro (ν_s = 1355 cm^{-1}, ν_{as} = 1555 cm^{-1}) et de respiration des groupements aromatiques (ν_9 = 843 cm^{-1}, ν_{10} = 1157 cm^{-1}) restent inchangés par rapport aux espèces libres en solution (Figure V-A).

Une représentation schématique du processus de sorption de l'espèce 2,4 dinitobenzoate sur gibbsite est proposée en Figure V-K. La valeur de l'angle β est comprise entre 0 et 180°.

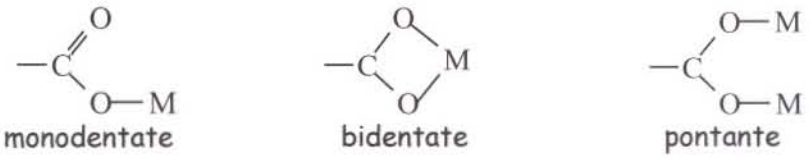


Figure V-J : Représentation schématique des différents types de coordination entre une fonction carboxylate et un cation métallique M (dans le cas présent M = Al).

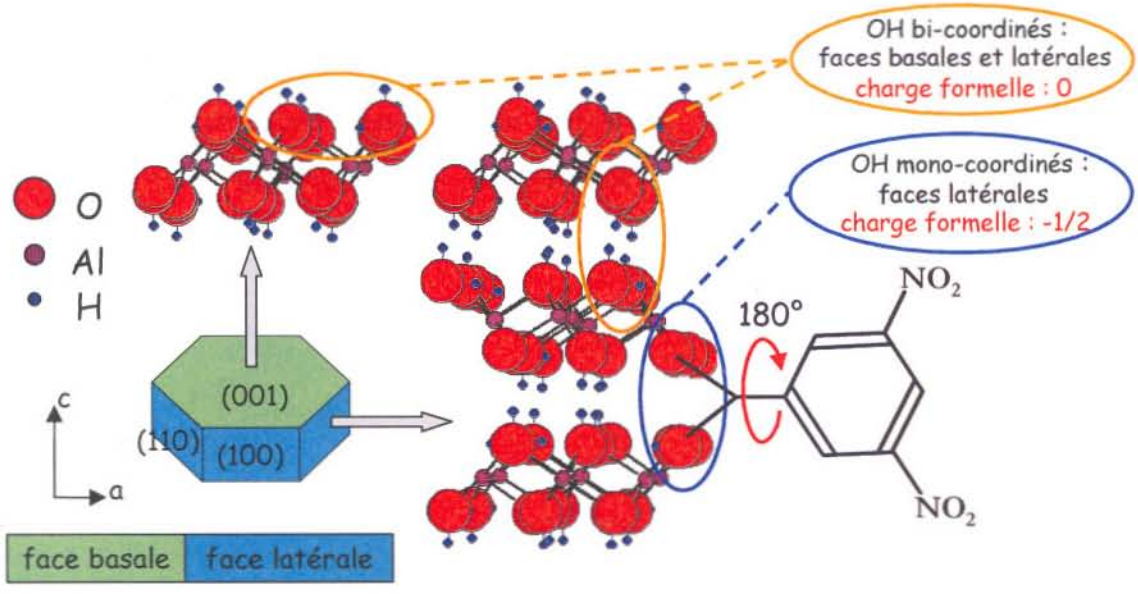


Figure V-K : représentation schématique de la sorption de 2,4 dinitobenzoate sur gibbsite ($Al(OH)_3$) : adsorption privilégiée sur les faces cristallines latérales (100) et (110).

L'hypothèse d'une complexation de surface sur gibbsite de la molécule organique par une adsorption au niveau du groupement COO^- combinée à une désorption de OH^- de la

gibbsite semble cohérente avec les travaux antérieurs. En particulier, Molis et *coll.* (2000) observa une augmentation de pH en introduisant de l'acide salicylique dans une suspension de gibbsite. Le suivi de pH durant une expérience de sorption de 2,4 dinitrobenzoate de sodium sur des cristaux de gibbsite présentant de plus grandes surfaces spécifiques permettrait de vérifier par la suite cette hypothèse à l'échelle macroscopique. Cependant, il est très difficile de synthétiser des échantillons de gibbsite ayant une surface spécifique importante.

Par ailleurs, l'absence des modes d'élongation des groupements nitro sur les spectres Raman confocal illustré en Figure V-B est surprenante alors qui sont clairement identifiés sur les spectres en champ proche, tout du moins le mode symétrique (Figure V-G(a)). Deux hypothèses peuvent être formulées :

- l'irradiation du faisceau laser sur 4 μm^2 est plus importante qu'en champ proche ce qui induirait la photo-décomposition des sondes moléculaires par rupture des liaisons C-NO_2 lors de l'acquisition des spectres en champ lointain,
- les signaux de diffusion sont noyés dans le bruit de la bande de fluorescence intense sur la caméra CCD, empêchant ainsi d'observer une réelle superposition diffusion Raman et bande de fluorescence à ce niveau important de photons collectés.

V.5. Conclusion

La caractérisation à l'échelle submicronique par spectroscopie de champ proche optique de molécules organiques sondes absorbées sur un hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ a mise en évidence l'hétérogénéité des sites réactionnels de surface entre les hydroxyles mono-coordinés et bi-coordinés aux atomes d'aluminium. Les travaux de Gu et *coll.* (1995) ont révélé que des molécules organiques simples ne comportant qu'une seule fonction carboxylate étaient représentatives des acides organiques naturels. Ce concept a été repris dans cette étude en symbolisant les acides humiques et fulviques par l'acide 2,4 dinitrobenzoïque. Sa signature spectrale caractérisée par une bande de fluorescence intense à 480 nm a retenu notre attention afin de localiser indirectement le groupement

carboxylate adsorbé à la surface du minéral par un signal optique dans le visible. Le choix de la phase minérale s'est porté sur la gibbsite (α–$Al(OH)_3$), l'hydroxyde d'aluminium le plus stable thermodynamiquement. De plus, contrairement à la bayerite (β–$Al(OH)_3$) et à la nordstrandite (γ–$Al(OH)_3$), les cristaux de gibbsite présentent souvent une morphologie hexagonale plate avec deux types de face : des faces rectangulaires dites latérales (100) et (110) et des faces hexagonales dites basales (001). Les faces latérales portent des hydroxyles mono et bi-coordinés en proportions égales alors que les faces basales n'exposent que des groupements bi-coordinés. La distinction entre les deux types de face par microscopie de force d'interaction permet ainsi de localiser indirectement les deux types d'hydroxyles. Les échantillons de gibbsite ont été synthétisé en laboratoire afin d'obtenir une grande pureté contrairement aux échantillons naturels composés le plus souvent des trois types de phase cristalline. Le protocole de synthèse proposé par Sweeger et *coll.* (2001) a été retenu, il permet de synthétiser rapidement et essentiellement des cristaux de diamètre supérieur à 10 μm surmontés de petits hexagones de gibbsite facilitant la caractérisation à l'aide du SNOM. Les trois exemples de corrélation faces cristallines - spectres en champ proche présentés dans ce mémoire indiquent qu'essentiellement les spectres collectés sur les faces latérales de la gibbsite sont composés de la bande de fluorescence et des pics de diffusion Raman de l'espèce 2,4 dinitrobenzoate. Cette étude confirme l'hypothèse de Parfitt et *coll.*, les premiers chercheurs en 1977 à supposer que les hydroxyles bi-coordinés aux atomes d'aluminium n'étaient pas les premiers impliqués dans le mécanisme d'adsorption de molécules organiques à groupements carboxylates dans les milieux naturels.

Conclusion générale

et

Perspectives

Le transport d'un polluant minéral ou organique dans les milieux aquatiques est gouverné par la spéciation du polluant (état de solvatation, nature des complexations avec d'autres molécules, état d'oxydation, ...) mais également par la nature de la vectorisation, c'est-à-dire par voie aqueuse ou par le biais de particules colloïdales en suspensions dans le milieu aqueux. Dans un milieu aussi complexe que constitue une eau de rivière, on peut se demander si une approche physico-chimique est adaptée pour étudier la réactivité et le rôle en tant que vecteur de transport de particules submicroniques. Afin d'apporter quelques éléments de réponse à cette question légitime, nous avons choisi deux systèmes de référence permettant de décrire des processus d'oxydoréduction et de complexation de surface avec échange d'ions entre polluants et particules minérales. Ayant souvent à faire à des polluants en faible concentration, un accent particulier a été mis sur l'hétérogénéité de réactivité superficielle des particules submicroniques dans le but d'identifier les zones les plus réactives. L'utilisation de sondes moléculaires a permis de détecter ces zones à l'aide d'outils de caractérisation aux échelles micronique et submicronique. Ce dernier point a suscité le développement de nouvelles méthodologies pluridisciplinaires d'analyse des surfaces et des solutions. Les processus d'oxydo-réduction entre la pyrite et un oxydant métallique et de sorption d'une espèce organique à groupement carboxylate sur gibbsite ont été examinés. La pyrite (FeS_2) et la gibbsite (α-$Al(OH)_3$) ont été choisies pour leur abondance dans l'écorce terrestre, chaque phase minérale étant respectivement la plus stable parmi les sulfures de fer et les hydroxydes d'aluminium.

L'étude du premier système avait comme objectif de mieux décrire, à l'aide de la sonde moléculaire chrome (VI), le processus d'oxydation de la pyrite, notamment de spécifier les premières espèces du soufre formées en solution. Le choix du chrome (VI) a été motivé par la fiabilité de son dosage ainsi que par son utilisation dans de nombreuses applications industrielles à l'origine d'une pollution importante des sites naturels par un stockage dans des infrastructures inadaptées.

L'enjeu de la seconde étude était de mettre en évidence une différence de réactivité de surface, suspectée dans des travaux antérieurs, entre deux types de face cristalline relatives à la gibbsite par la sorption de molécules sondes 2,4 dinitrobenzoate. Cette molécule est représentative de la matière organique d'origine

naturelle ou anthropique par son groupement carboxylate. Ses propriétés optiques ont permis sa localisation à l'échelle submicronique par une bande de fluorescence dans le visible et une empreinte spectrale vibrationnelle spécifiques détectées en spectroscopie de champ proche.

L'originalité de ce travail réside dans une approche pluri-spectroscopique en conciliant échelle d'analyse, de quelques microns à une centaine de nanomètres, et complémentarité des informations structurales, morphologiques et chimiques recueillies. Ainsi, des étapes réactionnelles dans le processus d'oxydation/dissolution de la pyrite ont été établies à partir de l'analyse de la solution par spectroscopie UV-visible et de la caractérisation de la phase solide par spectroscopies Raman en mode microscope confocal, de photoélectrons X (XPS) et d'absorption X (EXAFS et XANES). L'adaptation de protocoles de dosage des espèces métalliques et soufrées en solution a été nécessaire. Le dosage *in situ* de ces espèces a permis notamment d'identifier l'espèce thiosulfate comme précurseur de l'espèce sulfate généralement observée. La compétition entre chrome (VI) et oxygène dissous a également été étudiée en fonction de la valeur du pH. De plus, l'analyse *ex situ* des échantillons a révélé une hétérogénéité à l'échelle micronique par la formation de différentes phases superficielles. L'identification de l'hétérogénéité chimique et structurale de la pyrite et l'analyse en solution ont mené à la proposition d'un modèle général de mécanismes d'oxydation/dissolution. Il tient compte de la valeur du pH, de la présence simultanée ou non d'oxydant(s) tel que chrome (VI), oxygène dissous et fer (III) dans le milieu réactionnel :

- l'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) conduit à la formation de chrome (III) et de fer (III) : une phase de type $Fe_{2-x}Cr_xO_3$ ($0<x<2$) est formée directement en surface et/ou par précipitation de ces espèces en fonction de la valeur du pH,
- l'oxydation de la pyrite par $O_{2(dissous)}$, Cr(VI) ou Fe(III) génère un flux d'électrons entre sites anodiques et cathodiques en surface produisant des espèces hydroxylées jusqu'à libération de $S_2O_3^{2-}$ ou SO_4^{2-} en solution. Ce processus, décrit en plusieurs étapes élémentaires, peut être généralisé à n'importe quel oxydant vis-à-vis de la pyrite,

- la solubilisation de la pyrite en présence ou non d'oxydant(s) libère du fer (II) (instable en milieu oxydant) et conduit à la formation du soufre élémentaire, de polysulfures et de l'acide sulfureux gazeux,
- l'oxydation en solution du fer (II) est également pris en compte dans ce modèle.

Au niveau du second système, la différence de réactivité de surface entre les hydroxyles mono-coordinés et bi-coordinés aux atomes d'aluminium constituant la gibbsite ont été identifiés à l'aide de la spectroscopie en champ proche. La localisation à l'échelle submicronique des sondes 2,4 dinitrobenzoate sur un échantillon de gibbsite indique qu'elles sont essentiellement adsorbées sur les faces cristallines latérales. Les faces latérales portent des hydroxyles mono et bi-coordinés en proportion égale alors que les faces basales n'exposent que des groupements bi-coordinés. Cette étude confirme l'hypothèse que les hydroxyles bi-coordinés ne sont pas les premiers impliqués dans le mécanisme d'adsorption de molécules organiques à groupement carboxylate dans les milieux naturels. De plus, l'interprétation des spectres de diffusion Raman en champ proche apporte également des informations sur la structure du complexe de surface. Une représentation schématique de la sorption de 2,4 dinitobenzoate sur gibbsite est proposée.

Une étude cinétique de l'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) en l'absence d'oxygène dissous a été réalisée à partir de l'étude de l'influence de paramètres physico-chimiques (Partie A.9.). Les ordres initiaux de réaction du chrome (VI), de la pyrite et de H_3O^+ ont été déterminés. Cependant, une étude cinétique au niveau de la phase solide doit être envisagée par spectroscopies de diffusion Raman et d'absorption X afin de donner une interprétation plus précise de la valeur de ces ordres en prenant davantage en compte l'évolution des modifications de surface. Il serait également judicieux d'étudier des systèmes plus étendus incluant les deux phases minérales en présence de molécules organiques et/ou en milieu oxydant. Les processus réactionnels rencontrés dans les milieux aquatiques seraient ainsi mieux décrits. Plusieurs systèmes de référence sont alors envisageables puisque de nombreuses questions restent en suspends. Par exemple, en présence de gibbsite, la vitesse d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) est-elle exacerbée ou ralentie ? Plus précisément, existe t-il un équilibre

entre chromate en solution et chromate adsorbé sur gibbsite ? La disponibilité du chrome (VI) serait-elle contrôlée indirectement par la présence de gibbsite dans le milieu réactionnel ? Les récents travaux de Jodin (thèse, 2004) ont montré une adsorption importante de sulfate sur gibbsite. Par conséquent, la vitesse d'oxydation de la pyrite est-elle susceptible d'augmenter ? Plus précisément, existe-il un équilibre entre sulfates en solution et sulfates adsorbés sur gibbsite ? Les ions aluminates, issus de la dissolution de la gibbsite, et les ions ferriques et chromiques, provenant de l'oxydation de la pyrite par le chrome (VI), formeraient-ils alors une phase $Al_xCr_yFe_zO_3$ ($x + y + z = 2$) ? La formation d'un hydroxyde de chrome (III) ($Cr(OH)_3$) est-elle envisageable en surface de la gibbsite puisque ces deux phases possèdent la même structure cristallographique ?

Par ailleurs, les travaux de Deng (mémoire de Maîtrise de Chimie, 2005) indiquent que l'espèce oxalate, complexant les ions ferreux, augmente la dissolution/oxydation de la pyrite. Or, les molécules à groupement(s) carboxylate(s) ont pour effet de diminuer la dissolution de la gibbsite par adsorption en surface. En considérant un système gibbsite/pyrite/molécules organiques à groupement carboxylate, quel serait l'impact des molécules organiques sur la dissolution de la pyrite en présence de gibbsite ? Les molécules organiques seraient-elles préférentiellement adsorbées sur la gibbsite ou formeraient-elles un complexe avec le fer (II) en solution ? Dans le cas de la réaction de sorption, la matière organique dans les milieux naturels n'aurait aucune incidence sur la production de sulfate par la pyrite. En revanche, elle contribuerait à diminuer la prolifération d'aluminium trivalent dans les milieux acides. Cependant, les acides humiques et fulviques comportent des groupements aromatiques potentiellement oxydants de la pyrite. Une compétition entre réactions d'oxydo-réduction, de complexation et de sorption de ces molécules dans ce système n'est pas à exclure.

L'étude des deux systèmes proposés (pyrite/gibbsite/chrome (VI) et pyrite /gibbsite/molécule organique) est évidemment envisageable à partir des outils de caractérisation précédemment utilisés (spectroscopies UV-visible et Raman confocal, EXAFS et XANES) en privilégiant une approche *in situ*. L'utilisation de la spectroscopie en champ proche (SNOM), essentiellement en conditions d'équilibres, permettrait d'observer l'hétérogénéité de surface à l'échelle submicronique tant sur la gibbsite que sur la pyrite. L'étude de sorption d'espèces 2,4 dinitrobenzoate sur gibbsite a révélé

des signaux intenses en champ proche de fluorescence et de vibration de ces molécules. Un signal caractéristique de cette molécule sonde serait-il observé sur la pyrite ? Les perturbations électroniques estimées à partir des spectres permettraient une différenciation de réactivité entre les faces cristallines de la pyrite.

Références bibliographiques

Alloway, B. J., Heavy Metals in Soils, Second Edition. (**1995**), 352 pp., Publisher: (Chapman & Hall, New York, N. Y.)

Allen, G.C., Curtis, M.T., Hooper, A.J., Tucker, P.M., X-ray photoelectron spectroscopy of chromium-oxygen systems, **1973**, 1675-1683

Angbo, M.C., Etude de l'adsorption des acides humiques sur flocs preformés d'hydroxydes d'aluminium, thèse de l'Université de Limoges, **1989**

Ash, E. A., Nicholls, G., Super resolution aperture scanning microscope, *Nature*, **1972**, 237, 510

Aubriet, H., Contribution à une meilleure connaissance du devenir du combustible nucléaire usé. Mise en place et utilisation de nouvelles techniques électrochimiques pour la caractérisation de UO_2 et des produits issus de l'irradiation de l'interface UO_2/H_2O, association in situ avec la microspectrométrie Raman. Etude des interactions de la pyrite et de la galène avec le cation uranyle, thèse de l'Université Henri Poincaré Nancy I, **2005**

Axe, K.; Persson, P., Time-dependent surface speciation of oxalate at the water-boehmite (γ-AlOOH) interface: implications for dissolution, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2001**, 65(24), 4481-4492

Ayars, E. J., Jahncke, C.L., Paesler, M. A., Hallen, H. D., Fundamental differences between micro- and nano-Raman spectroscopy, *J. Microsc.*, **2001**, 202, 142

Ayars, E.J., Hallen, H. D., Jahncke, C. L., Electric field gradient effects in raman spectroscopy., *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 85, 4180

Ayars, E.J., Hallen, H. D., Surface enhancement in near-field Raman spectroscopy., *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 76, 3911

Baes, Jr. C. F. , Messmer, R.E., The Hydrolysis of Cations, Wiley-Interscience, **1976**, 489

Bailey, L. K.; Peters, E., Decomposition of pyrite in acids by pressure leaching and anodization: the case for an electrochemical mechanism, *Canadian Metallurgical Quarterly*, **1976**, 15(4), 333-44

Banerjee, D., Nesbitt, H.W., Oxidation of aqueous Cr(III) at birnessite surfaces: constraints on reaction mechanism, *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, **1999**,63 (11/12), 1671-1687

Barnhart J, Occurrences, uses, and properties of chromium, *Regulatory toxicology and pharmacology: RTP*, **1997 Aug**, 26, S3-7. Ref: 7

Bartlett, R.J., James, B., Behavior of chromium in soils: III. Oxidation, *Journal of Environmental Quality*, **1979**, 8, 31-35

Basolo, F.; Pearson, R. G., Mechanisms of Inorganic Reactions-A Study of Metal Complexes in Solution, **1958**, 426 pp

Bebie, J.S., Martin A. A.; Fuhrmann, M.; Strongin, Daniel R., Surface charge development on transition metal sulfides: an electrokinetic study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1998**, 62(4), 633-642

Benincasa, E.; Brigatti, M. F.; Franchini, G.; Malferrari, D.; Medici, L.; Poppi, L.; Tonelli, M., Reactions between Cr(VI) solutions and pyrite: Chemical and surface studies., *Geologica Carpathica*, **2002**, 53(2), 79-85

Berner, R.A., Sulfate reduction, pyrite formation and the oceanic sulfur budget, In: *D.Dryssen and D. Jagner (Editors), Proceedings of the Nobel Symposium 20.* Almquist and Wiskell, Stockholm, **1972**, 347-361

Betzig, E., Isaacson, M., Lewis, A., Collection mode near-field scanning optical microscopy, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51 (25), 2088

Betzig, E., Lewis, A., Harootunian, A., Isaacson I., Kratschmer E., Near-field scanning optical microscopy (SNOM), *Biophys.*, **1986**, 49, 269

Betzig, E., Trautman, J. K., Harris, T. D., Weiner J. S., Kostelak R. L., Breaking the diffraction barrier: optical microscopy on a nanometric scale, *Science,* **1991**, 251, 1468

Beverskog, B., Puigdomenech, I., Revised Pourbaix diagrams for chromium at 25-300°C, *Corrosion Science*, **1997**,39(1), 43-57

Binnig, G.; Rohrer, H.; Weibel, E., Tunneling through a controllable vacuum gap, *Phys. Rev. Lett.*, **1982**, 49, 57

Binning G., Smith, D.P.E., Single-tube three-dimensional scanner for scanning tunneling microscopy, *Rev. Sci. Instrum.*, **1986**, 57 (8), 1688

Blowes, D.W.; Ptacek, C.J.; Jambor, J. L., In-Situ Remediation of Cr(VI)-Contaminated Groundwater Using Permeable Reactive Walls: Laboratory Studies., *Environmental Science and Technology*, **1997**, 31(12), 3348-3357

Boily, J.-F.; Persson, P.; Sjoberg, S., Benzenecarboxylate surface complexation at the goethite (α-FeOOH)/water interface: II. Linking IR spectroscopic observations to mechanistic surface complexation models for phthalate, trimellitate, and pyromellitate, *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **2000**, 64(20), 3453-3470

Bond, D. L.; Fendorf, S., Kinetics and Structural Constraints of Chromate Reduction by Green Rusts. , *Environmental Science and Technology,* **2003**, 37(12), 2750-2757

Bonnissel-Gissinger, P.; Alnot, M.; Ehrhardt, J.-J.; Behra, P., Surface Oxidation of Pyrite as a Function of pH, *Environmental Science and Technology,* **1998**, 32(19), 2839-2845

Boursiquot, S.; Mullet, M.; Ehrhardt, J-J., XPS study of the reaction of chromium (VI) with mackinawite (FeS), *Surface and Interface Analysis,* **2002**, 34(1), 293-297

Boursiquot-Michel, S., Synthèse, caractérisation et réactivité vis-à-vis du chrome (VI) de la mackinawite, thèse de l'Université Henry Poincaré, **2002**

Bouwkamp, C. J., On the diffraction of electromagnetic waves by small circular disks and holes, *Philips Res. Rep.*, **1950**, 5, 401

Brion, D., Etude par spectroscopie de photoélectrons de la dégradation superficielle de FeS_2, $CuFeS_2$, ZnS et PbS à l'air et dans l'eau, *Applications of Surface Science*, **1980**, 5, 133-152

Brion, D.; Hayer, J.; Predali, J. J., Characterization by ESCA of surface compounds of fine pyrite during the flotation process, *Fine Part. Process., Proc. Int. Symp.*, **1980**, 1 544-57

Brostigen, G.; Kjekshus, A., Redetermined crystal structure of FeS_2 (pyrite), *Acta Chemica Scandinavica,* **1969**, 23(6), 2186-8

Buckley, A. N.; Woods, R., The surface oxidation of pyrite, *Applied Surface Science,* **1987**, 27(4), 437-52

Buerge, I. J.; Hug, S. J., Kinetics and pH Dependence of Chromium (VI) Reduction by Iron (II)., *Environmental Science and Technology,* **1997**, 31(5), 1426-1432

Chakir, A., Bessière, J., Kacemi, K.E, Marouf, B., A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite, *Journal of Hazardous Materials*, **2002**, 2800, 1-18

Charlot, G., Les Methodes de la Chimie Analytique, Analyse Quantitative Minerale (Methods of Analytical Chemistry, Quantitative Inorganic Analysis). 5th cd, **1966**, 1024 pp. Publisher: (Masson, Paris)

Courjon et Bainier, *Le champ proche optique*, Collection technique et scientifique des télécommunications, Springer **2001**

Courjon, D., Sarayeddine K., Spajer M., Scanning tunneling optical microscopy, *Optics Comm.*, **1989**, 71, 23

Davis, A.; Fennemore, G. G.; Peck, C.; Walker, C. R.; McIlwraith, J.; Thomas, S., Degradation of carbon tetrachloride in a reducing groundwater environment: implications for natural attenuation, *Applied Geochemistry*, **2003**, 18(4), 503-525

Davison W., The solubility of iron sulphides in synthetic and natural waters at ambient temperature. , *Aquatic Sciences*, **1991**, 53/4 , 309-329

de Carvalho, L. M.; Schwedt, G., Sulfur speciation by capillary zone electrophoresis: conditions for sulfite stabilization and determination in the presence of sulfate, thiosulfate and peroxodisulfate., *Journal of Analytical Chemistry* , **2000**, 368(2-3), 208-213

de Donato, Ph.; Mustin, C.; Benoit, R.; Erre, R. Spatial distribution of iron and sulfur species on the surface of pyrite., *Applied Surface Science*, **1993**, 68(1), 81-93

de Faria, D. L. A.; Silva, S. Venancio; De Oliveira, M. T., Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides, *Journal of Raman Spectroscopy*, **1997**, 28(11), 873-878

de Flora, S., Wetterhahn, K.E., Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity, *Life Chemistry Reports*, **1989**, 7, 169-244

de Fornel, *Les ondes évanescentes en optique et en optoélectronique*, Collection technique et scientifique des télécommunications, Eyrolles 1997.

Deng, C., Influence d'une molécule organique (acide oxalique) sur les processus de dissolution/oxydation de la pyrite en milieu acide, **2005**, Maîtrise de Chimie, Université Henri Poincaré Nancy I.

Deng, Y., Stjernstrom and Banwart, S, Accumulation and remobilization of aqueous chromium (VI) at iron oxide surface: Application of a thin-film continuous flow-through reactor, *Journal of Contaminant Hydrology*, **1996**, 21, 141-141

Descostes, M.; Vitorge, P.; Beaucaire, C., Pyrite dissolution in acidic media, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **2004**, 68(22), 4559-4569

Dürig, U., Pohl D. W., Rohner F., Near-field optical scanning microscopy, *J. Appl. Phys.*, **1986**, 59 (10), 3318

Eary, L. E.; Rai, D., Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion., *Environmental Science and Technology*, **1988**, 22(8), 972-7

Eary, L. E.; Rai, D., Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25°C., *American Journal of Science*, **1989**, 289(2), 180-213

Edwards, K. J.; Bond, P. L.; Druschel, G. K.; McGuire, M. M.; Hamers, R. J.; Banfield, J. F., Geochemical and biological aspects of sulfide mineral dissolution: lessons from Iron Mountain, California, *Chemical Geology*, **2000**, 169(3-4), 383-397

Eggleston, C.M., Ehrhardt, J.J., Stumm, W., Surface structural controls on pyrite oxidation kinetics : an XPS-UPS, STM and modeling study, *The American Mineralogist,* **1996**, 81, 1036-1056

Emory, S.R., Nie, S., Near-field surface-enhanced Raman spectroscopy on single silver nanoparticles, *Anal. Chem.* , **1997**, 69, 2631

Fendorf, S. E.; Li, G., Kinetics of Chromate Reduction by Ferrous Iron, *Environmental Science and Technology,* **1996**, 30(5), 1614-17

Fendorf, S.E., Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma,* **1995**, 67(1-2), 55-71

Fendorf, S.E., Zasoski, R.J., Chromium (III) oxidation by MnO_2: I Characterization, *Environmental Science and Technology*, **1992**, 26, 79-85

Filius, J. D.; Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W.H., Adsorption of small weak organic acids on goethite: modeling of mechanisms, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1997**, 195(2), 368-380

Fleming S. D., Rohl A. L., Lee M. Y., Gale J. D. et Parkinson G. M., Atomistic modelling of gibbsite : surface structure and morphology, *Journal of Crystal Growth*, **2000**, 209, 1, 159-166.

Gale, J. D.; Rohl, A. L.; Milman, V.; Warren, M. C., An ab Initio Study of the Structure and Properties of Aluminum Hydroxide: Gibbsite and Bayerite, *Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, 105(42), 10236-10242

Garrels, R. M.; Thompson, M. E., Oxidation of pyrite by iron sulfate solutions, *American Journal of Science*, **1960**, 258A, 56-67

Gastuche, M.-C., Herbillon A., Alumina gels: crystallization in a dionized medium, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **1962**, 1404-1412.

Giese R. F., Hydroxyl orientations in gibbsite and bayerite, *Acta Crystallographica*, **1976**, B32, 1719-1723.

Gissinger-Bonnissel, P., Comportement du mercure(II) en milieu aqueux an présence d'oxydes (silice et goethite) et de sulphure (pyrite) ,thèse de l'Université Henri Poincaré Nancy I, **1997**

Goldhaber, M. B., Experimental study of metastable sulfur oxyanion formation during pyrite oxidation at pH 6-9 and 30°C., *American Journal of Science,* **1983**, 283(3), 193-217

Gornay, J., Mise au point d'une méthode d'analyse Raman pour déterminer la nature des faces cristallines de pyrite à l'échelle micronique, **2002**, DEA Chimie et Physico-Chimie Moléculaires, Université Henri Poincaré Nancy I.

Govindaraju, K., Compilation of working values and sample description for 170 international reference samples of mainly silicate rocks and minerals, *Geostandards Newsletter,* **1984**, 87 pp

Grausem, J.; Analyse du champ proche optique inélastique: réalisation et applications d'une nanosonde pour la spectrométrie Raman., thèse Université Henri Poincaré. Nancy, **1998**

Grausem, J.; Humbert, B.; Burneau, A.; Oswalt, J., Subwavelength Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 70, 1671-1674.

Grausem, J.; Humbert, B.; Spajer, M.; Courjon, D.; Burneau, A.; Oswalt, Near field Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.*, **1999**, 30, 833-840.

Gregor, M. J., Blome, P. G., Schöfer, J., Ulbrich, G., Probe-surface interaction in near-field optical microscopy: the nonlinear bending force mechanism, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68 (3), 307

Grimblot, J., L'analyse de surface des solides par spectroscopies électroniques et ioniques, *Masson, Paris,* **1995**

Gu, B.; Schmitt, J.; Chen, Z.; Liang, L.; McCarth;J F., Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1995**, 59(2), 219-229

Gucciardi, P.G., Trusso, S:, Vasi, C., Patane, S., Allegrini, M., Optical near-field Raman imaging with subdiffraction resolution , *Applied Optics,* **2003**, 42, 2724.

Gupta, R.P., Sen, S.K., Calculation of multiplet structure of core p-valancy levels: I., *Physical Review B.*, **1974**, 10, 71-77

Hacquard, E.; Bessiere, J.; Alnot, M.;; Ehrhardt, J.J, Surface spectroscopic study of the adsorption of Ni(II) on pyrite and arsenopyrite at pH 10, *Surface and Interface Analysis,* **1999**, 27(9), 849-860

Hamilton, I. C.; Woods, R., An investigation of surface oxidation of pyrite and pyrrhotite by linear potential sweep voltammetry, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry,* **1981**, 118, 327-43

Hartschuh, A., Sanchez, E.J., Xie, X.S., Novotny, L., High-Resolution Near-Field Raman Microscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.,* **2003**, 90, 1

Hayazawa, N., Inouye, Y., Sekkat, Z., Kawata, S., Near-field Raman scattering enhanced by a metallized tip., *Chem. Phys. Lett.,* **2001**, 335, 369.

Hayazawa, N., Tarun, A., Inouye, Y., Kawata, S., Near-field enhanced Raman spectroscopy using side illumination optics., *J. Appl. Phys.,* **2002**, 92, 6983.

Hayazawa, N., Yano, T., Watanbe, H., Inouye, Y., Kawata, S., Detection of an individual single-wall carbon nanotube by tip-enhanced near-field Raman spectroscopy., *Chem. Phys. Lett.,* **2003**, 376, 174.

Henry S., Influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température du chrome et de quelques aciers inoxydables ferritiques stabilisés, thèse de l'INPL de Grenoble, **2000**

Herbert, R. B. Jr, Benner, S.G., Pratt, A.R., Blowes, D.W., Surface chemistry and morphology of poorly crystalline iron sulfides precipitated in media containing sulfate-reducing bacteria, *Chemical Geology.*, **1998**, 144, 87-97

Herbert, R.B.Jr, Benner, S.G., Pratt, A.R., Blowes, D.W., Surface chemistry and morphology of poorly crystalline iron sulfides precipitated in media containing sulfate-reducing bacteria, *Chemical Geology*, **1998**, 144, 87-97

Hiemstra, T.; De Wit, J. C. M.; Van Riemsdijk, W. H. *J.,* Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides : a new approach. II. Application to various important (hydr)oxides., *Colloid Interf. Sci.,* **1989**, 133(1), 105-517.

Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W. H.; Bolt, G. H. *J.,* Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: a new approach. I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants., *Colloid Interf. Sci.,* **1989**, 133(1), 91-104

Hiemstra, T.; Venema, P.; Van Riemsdijk, W. H. *J.,* Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides : the bond valence principle., *Colloid Interf. Sci.,* **1996**, *184(2)*, 680-692.

Hiemstra, T.; Yong, H.; Van Riemsdijk, W. H., Interfacial charging phenomena of aluminium (hydr)oxides., *Langmuir* **1999**, 15(18), 5942-5955.

Hiskey, J. B.; Schlitt, W. J., Aqueous oxidation of pyrite, *Interfacing Technol. Solution Min., Proc. SME-SPE Int. Solution Min. Symp.*, 2nd (1982), Meeting Date 1981, 55-74

Holmes, P. R.; Crundwell, F. K., The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: an electrochemical study, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **2000**, 64(2), 263-274

Hug, S.H., Laubscher H.U., Iron (III) catalyzed photochemical reduction of chromium (VI) by oxalate and citrate in aqueous solutions, *Environmental Science and Technology*, **1997**, 31(1), 160-170

Humbert, B.; Grausem, J.; Courjon, D., Submicronic Raman and Transverse Dynamic Force Microscopy Spectroscopies to Investigate the Physical Chemistry of Surface Nanoheterogeneities, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108(40), 15714

Humbert, B.; Grausem, J.; Spajer, M.; Courjon, D., Nonelastic Raman spectroscopy in an optical near-field: a simplified approach and first subwavelength applications, *Chimie Nouvelle*, **1999**, 17, 1

Hyland, M. M.; Jean, G. E.; Bancroft, G. M., XPS and AES studies of mercury(II) sorption and desorption reactions on sulfide minerals, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1990**, 54(7), 1957-67

Ineris, *Fiches de données toxicologiques et environnnementales des substances chimiques*, **2000**

Jahncke, C.L.; Hallen, H.D.; Paesler, M.A., Nano-Raman spectroscopy and imaging with a near-field scanning optical microscope, *J. Raman Spectrosc.*, **1996**, 27, 579

Jahncke, C.L.; Paesler, M.A.; Hallen, H.D., Raman imaging with near-field scanning optical microscopy, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 67, 2483

James, B.R., The chalamge of remediating chromium contamined soil, *Environmental Science and Technology*, **1996**, 30(6), 248-251

Jerz, J. K.; Rimstidt, J. D., Efflorescent iron sulfate minerals: Paragenesis, relative stability, and environmental impact, *American Mineralogist*, **2003**, 88(11-12, Pt. 2), 1919-1932

Jodin, M.C., De la prise en compte des heterogeneities morphologiques et structurales vers l'interprétation de la réactivité globale d'un hydroxide d'aluminium, thèse de l'Université Henri Poincaré Nancy I, **2004**

Jolivet, J. P., De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes, **1994**, Interéditions / CNRS Editions.

Karraï, K., Grober, R.D., Piezo-electric tuning fork tip-sample distance control for near field optical microscopes, *Ultramicroscopy*, **1995**, 61, 197

Karthe, S.; Szargan, R.; Suoninen, E., Oxidation of pyrite surfaces: a photoelectron spectroscopic study, *Applied Surface Science*, **1993**, 72(2), 157-70

Kelsall, G. H.; Yin, Q.; Vaughan, D. J.; England, K. E. R.; Brandon, N. P., Electrochemical oxidation of pyrite (FeS_2) in aqueous electrolytes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1999**, 471(2), 116-125

Kendelewicz, T.; Liu, P.; Doyle, C. S.; Brown, G. E., Spectroscopic study of the reaction of aqueous Cr(VI) with Fe_3O_4 (111) surfaces., *Surface Science* , **2000**, 469(2-3), 144-163

Kim, C., Zhou, Q., Deng, B., Thornton, E.C., Xu, H., Chromium (VI) reduction by hydrogen sulfide in aqueous media: stoichiometry and kinetics, *Environmental Science and Technology*, **2001**, 35, 2219-2225

Kimbrough, D.E., Cohen, Y., Winer, A.M., Creelman, L., Mabuni, C., A critical assessment of chromium in the environment, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **1999**, 29, 1, 1-46

Kleber, R.J., Helz, G.R., Indirect photoreduction of aqueous chromium (VI), *Environmental Science and Technology*, **1992**, 26, 307-312

Leclerc, O.; Bauer, D., Electrochemical study of the pyrite in aqueous medium at pH 4.7 and pH 9.2, *Analusis*, **1990**, 18(4), 272-8

Lennie, A.R., Vaughan, D.J., Spectroscopic studies of iron sulfide formation and phase relations at low temperatures, *Mineral Spectroscopy: A tribute to Roger Burns*, **1996**,5, 117-131

Lewis, A., Isaacson, M., Harootunian, A., Muray, A., Development of a 500 A spatial resolution light microscope, *Ultramicroscopy*, **1984**, 13, 227

Lowson, R. T., Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen, *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)*, **1982**, 82(5), 461-97

Loyaux-Lawniczak, S.; Refait, P.; Ehrhardt, J.-J.; Lecomte, P; Genin, J.-M., Trapping of Cr by Formation of Ferrihydrite during the Reduction of Chromate Ions by Fe(II)-Fe(III) Hydroxysalt Green Rusts., *Environmental Science and Technology*, **2000**, 34(3), 438-443

Luther, G. W., III., Comment on "Confirmation of sulfur-rich layer on pyrite after oxidative dissolution by Fe(III) ions around pH 2" by K. Sasaki, M. Tsunekawa, T. Ohtsuka, and H. Konno., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1997**, 61(15), 3269-3271

Lutz, H. D.; Willich, P.; Haeuseler, H., Lattice vibration spectra, XVII. Force constant and normal coordinate calculations of pyrite type transition metal dichalcogenides and diphosphides, *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil A: Astrophysik, Physik und Physikalische Chemie*, **1976**, 31A(7), 847-52

Lytle, C.M., Yang, N., Terry, N., Reduction of Cr(VI) to Cr(III) by wetlands plants, *Environmental Science and Technology*, **1998**, 32, 3087-3093

Madsen, B. C.; Murphy, R. J., Flow injection and photometric determination of sulfate in rainwater with methylthymol blue., *Analytical Chemistry*, **1981**, 53(12), 1924-6

Manceau, A., Charlet, L., Boisset, M.C., Didier, B., Spadini, L., Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic, *Applied Clay Science*, **1992**, 7, 201-223

McCarty, K.F., Boehme, D.R., A Raman study of the systems $Fe_{3-x}O_4$ and $Fe_{2-x}Cr_xO_3$, *Journal of Solid State Chemistry*, **1989**, 79, 19-27

McIntyre, N.S., Zetaruk, D.G., X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron sulfides, *Analytical Chemistry*, **1977**, 49, 1521-1529

McKay, D. R.; Halpern, J., A kinetic study of the oxidation of pyrite in aqueous suspension, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, **1958**, 212, 301-9

McKibben, M.A.; Barnes, H. L. Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures, *Geochimica et Cosmochimica Acta* , **1986**, 50(7), 1509-20

Megaw, H. D., The crystal structure of hydrargillite, $Al(OH)_3$, *Zeitschrift für Kristallographie*, **1934**, 87, 185-204

Meyer, G., Amer, N., Simultaneous measurement of lateral and normal forces with an optical-beam-deflection atomic force microscope, *Appl. Phys. Lett.*, **1990**, 57 (20), 2089

Mishra, K. K.; Osseo-Asare, K., Aspects of the interfacial electrochemistry of semiconductor pyrite (FeS_2), *Journal of the Electrochemical Society*, **1988**, 135(10), 2502-9

Miura, Y.; Fukasawa, K.; Koh, T., Determination of sulfur anions at the ppb level by ion chromatography utilizing their catalytic effects on the postcolumn reaction of iodine with azide, *Journal of Chromatography, A*, **1998**, 804(1 + 2), 143-150

Molis, E.; Barres, O.; Marchand, H.; Sauzeat, E.; Humbert, B.; Thomas, F., Initial steps of ligand-promoted dissolution of gibbsite., *Colloid. Surfaces, A*, **2000**, *163(2-3)*, 283-292.

Morth, Arthur H.; Smith, Edwin Earle., Kinetics of the sulfide-to-sulfate reaction, *Preprints of Papers - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, **1966**, 10(1), 83-92

Moses, C.O.; Nordstrom, D.K.; Herman, J.S.; Mills, A.L., Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1987**, 51(6), 1561-71

Moses, Carl O.; Nordstrom, D. Kirk; Mills, Aaron L., Sampling and analyzing mixtures of sulfate, sulfite, thiosulfate and polythionate, *Talanta*, **1984**, 31(5), 331-9

Motellier, S.; Descostes, M., Sulfur speciation and tetrathionate sulfitolysis monitoring by capillary electrophoresis, *Journal of Chromatography, A*, **2001**, 907(1-2), 329-335

Mullet, M.; Boursiquot, S.; Ehrhardt, J.-J., Removal of hexavalent chromium from solutions by mackinawite, tetragonal FeS., *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2004**, 244(1-3), 77-85

Music, S., Ristic, M., Tonkovic, M., Sorption of chromium (VI) on hydrous iron oxides, *Zeitchrift fur Wasser-Abwasser-Forschung*, **1986**, 19, 186-196

Mustin, C., Approche physicochimique et modélisation de l'oxydation de la pyrite par Thiobacillus ferroxidans : Rôle déterminant de la phase minérale, thèse de l'Université Henri Poincaré Nancy I, **1992**

Mustin, C.; Berthelin, J.; Marion, P.; De Donato, P., Corrosion and electrochemical oxidation of a pyrite by Thiobacillus ferrooxidans, *Applied and Environmental Microbiology*, **1992**, 58(4), 1175-82

Mycroft, J. R.; Bancroft, G. M.; McIntyre, N. S.; Lorimer, J. W.; Hill, I. R., Detection of sulfur and polysulfides on electrochemically oxidized pyrite surfaces by x-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **1990**, 292(1-2), 139-52

Mycroft, J.R., Bancroft, G.M., McIntyre, N.S., Lorimer, J.W., Hill, I.R., Detection of sulphur and polysulphides on electrochemically oxidised pyrite surfaces by X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1990**, 292, 139-152

Narita, Y., Tadokoro, T., Ikeda, T., Saiki, T., Mononobe S., Ohtsu M., Near-field Raman spectral measurement of polydiacetylene, *Appl. Spectrosc.*, **1998**, 52, 1141

Nesbitt, H. W.; Muir, I. J., Oxidation states and specification of secondary products on pyrite and arsenopyrite reacted with mine wastewaters and air, *Mineralogy and Petrology*, **1998**, 62(1-2), 123-144

Nesbitt, H. W.; Muir, I. J., X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine pyrite surface reacted with water vapor and air, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1994**, 58(21), 4667-79

Nesbitt, H.W., Bancroft, G.M., Pratt, A.R., Scaini, M.J., Sulphur and iron surface states on fractured pyrite surfaces, *The American Mineralogist*, **1998**, 83, 1067-1076

Nesbitt, H.W., Muir, I.J., X-ray photoelectron spectroscopic study of an pristine pyrite surface reacted with water vapour and air, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1994**, 58, 4667-4679

Nordin, J.; Persson, P.; Laiti, E.; Sjoeberg, S., Adsorption of o-Phthalate at the Water-Boehmite (γ-AlOOH) Interface: Evidence for Two Coordination Modes, *Langmuir*, **1997**, 13(15), 4085-4093

Norseth, T.,The carcinogenicity of chromium.,*Environmental Health Perspectives*, **1981**, 40, 121-30.

Nyavor, K.; Egiebor, N. O.; Fedorak, P. M., Suppression of microbial pyrite oxidation by fatty acid amine treatment, *Science of the Total Environment*, **1996**, 182(1-3), 75-83

Okajima, T., Hirotsu, S., Study of shear force between glass microprobe and mica surface under controlled humidity, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 71 (4), 545

O'Reilly, J. W.; Dicinoski, G. W.; Shaw, M. J.; Haddad, P. R., Chromatographic and electrophoretic separation of inorganic sulfur and sulfur-oxygen species., *Analytica Chimica Acta,* **2001**, 432(2), 165-192.

Ottabbong, E., 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.*, **1990**, 9 / 10, 687-703

Padarauskas A.; Paliulionyte V; Ragauskas R; Dikcius, A Capillary electrophoretic determination of thiosulfate and its oxidation products. , *Journal of chromatography. A*, **2000**, 879(2), 235-43

Palmer C. D.; Wittbrodt P. R., Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites., *Environmental health perspectives* , **1991 May**, 92, 25-40

Parfitt, R. L.; Fraser, A. R.; Farmer, V. C., Adsorption on hydrous oxides: III. Fulvic acid and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite, *Journal of Soil Science*, **1977**, 28(2), 289-96

Parks, G. A., The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. , *Chem. Rev.*, **1965**, 65(2), 177-98.

Pascal, P., Nouveau traité de chimie minérale, Tome VI, Masson, **1961**

Patterson, R. R.; Fendorf, S.; Fendorf, M., Reduction of Hexavalent Chromium by Amorphous Iron Sulfide., *Environmental Science and Technology*, **1997**, 31(7), 2039-2044.

Persson, P.; Nordin, J.; Rosenqvist, J.; Lovgren, L.; Ohman, L.-O.; Sjoberg, S., Comparison of the adsorption of o-phthalate on boehmite (γ-AlOOH), aged γ-Al_2O_3, and goethite (α-FeOOH), *Journal of Colloid and Interface Science*, **1998**, 206(1), 252-266

Peterson, M. L.; White, A.F.; Brown, G. E., Jr.; Parks, G. A., Surface Passivation of Magnetite by Reaction with Aqueous Cr(VI): XAFS and TEM Results., *Environmental Science and Technology*, **1997**, 31(5), 1573-1576

Pettine, M., Millero, F.J., Passino, R., Reduction of chromium (VI) with hydrogen sulfide in NaCl media, *Marine Chemistry*, **1994**, 46, 335-344

Pettine, M.; D'Ottone, L.; Campanella, L.; Millero, F. J.; Passino, R., The reduction of chromium (VI) by iron (II) in aqueous solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **1998**, 62(9), 1509-1519

Phambu, N., Adsorption of carboxylic acids on submicrocrystalline aluminum hydroxides in aqueous solution. Part I: qualitative study by infrared and Raman spectroscopy., *Applied Spectroscopy*, **2002**, 56(6), 756-761

Phambu, N., Préparation d'hydroxydes d'aluminium. Caractérisation structurale, morphologique et superficielle. Application à l'étude d'une couche de passivation d'aluminium, these de l' Université Henri Poincaré. Nancy, **1996**

Phambu, N.; Humbert, B.; Burneau, A., Relation between the infrared spectra and the lateral specific surface areas of gibbsite samples., *Langmuir,* **2000**, 16(15), 6200-6207

Pohl, D. W., Denk, W., Lanz, M., Optical stethoscopy : image recording with resolution λ/20, *Appl. Phys. Lett.*, **1984**, 44, 651

Pohl, D. W., Optical near-field scanning microscope, European Patent no. 0112401, 27/12/1982; US Patent 4.604.520, 20/12/**1983**

Pratt, A.R., Nesbitt, H.W., Muir, I.J., X-ray photoelectron and Auger spectroscopic studies of pyrrhotite and mechanism of air oxidation, *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **1994**, 58, 827-841

Rai, D., Eary, L.E., Zachara, J.M., Environmental chemistry of chromium., *The Science of the Total Environment.*, **1989**, 86, 15-23

Reddick, R. C., Warmack, R. J., Chilcott, D. W., Sharp, S. L., Ferrel, T. L., Photon scanning tunneling microscopy, *Rev. Sci. Instrm.*, **1990**, 61,3669

Rickard, D.T., The chemistry of iron sulphide formation at low temperatures., *Stockholm Contribution Geology.*, **1969b**, 20, 67-95

Rickard, D.T., The microbiological formation of iron sulphides, *Stockholm Contribution Geology.*, **1969a**, 20, 49-66

Ridley, M. K.; Wesolowski, D. J.; Palmer, D. A.; Benezeth, P.; Kettler, R. M., Effect of Sulfate on the Release Rate of Al^{3+} from Gibbsite in Low-Temperature Acidic Waters, *Environmental Science and Technology*, **1997**, 31(7), 1922-1925

Rimstidt, J. D.; Vaughan, D. J., Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2003**, 67(5), 873-880

Rimstidt, J., Donald; Vaughan, David J., Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2003**, 67(5), 873-880

Rinnert, E., Caractérisation par Spectroscopies Vibrationnelles et Adsorption de Molécules Sondes des Sites Réactifs de Surface d'un Hydroxyde d'Aluminium, **2001**, DEA Chimie et Physico-Chimie Moléculaires, Université Henri Poincaré Nancy I.

Rosenqvist, J.; Axe, K.; Sjoberg, S.; Persson, P., Adsorption of dicarboxylates on nano-sized gibbsite particles: effects of ligand structure on bonding mechanisms, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2003**, 220(1-3), 91-104

Saalfeld, H., Wedde, M., Refinement of the crystal structure of gibbsite, $Al(OH)_3$, *Zeitschrift für Kristallographie*, **1974**, 139, S, 129-135.

Saiki, T., Mononobe, S., Ohtsu, M., Saito, N., Kusano, J., Tailoring a high-transmission fiber probe for photon scanning tunneling microscope, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68 (19),2612

Sakai, N.; Ikeda, M.; Kounosu, A.; Chida, T., Effect of dissolved oxygen on the rate of pyrite oxidation with ferric sulfate., Nippon Kogyo Kaishi, **1988**, 104(1203), 303-7

Sands, H.S., Demangeot, F., Bonera, E., Webster, S., Bennett, R., Hayward, I.P., Marchi, F., Smith, D.A., Batchelder, D.N., Development of a combined confocal and scanning near-field Raman microscope for deep UV laser excitation., *J. Raman Spectrosc.*, **2002**, 33, 730

Sasaki, K., Tsunekawa, M., Konno, H., Confirmation of a rich layer on pyrite after oxidative dissolution by Fe(III) ions around pH 2, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **1995**, 59(15), 3155-58

Sasaki, K., Tsunekawa, M., Tanaka, S., Suppression of microbially mediated dissolution of pyrite by originally isolated fulvic acids and related compounds, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1996**, 119, 241-253

Sass, B.M., Rai, D., Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxyde solid solutions,*Inorganic Chemistry*, **1987**,26(14), 2228-2232

Sato, T., Preparation of aluminum hydroxide by reacting sodium aluminate solutions with mineral acid, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **1981**, 31(11), 670-5

Sayah, A., Philipona, C., Lambelet, P., Pfeffer, M., Marquis-Weible, F., Fiber tip for scanning near-field optical microscopy fabricated by normal and reverse etching, *Ultramicroscopy*, **1998**, 71 (1-4), 59

Schaufuß, A.G., Nesbitt, H.W., Kartio, I., Laajalehto, K., Bancroft, G.M., Szargan, R., Incipient oxidation of fractured pyrite surfaces in air, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **1998**, 96, 69-82

Schlautman, M. A.; Han, I., Effects of pH and dissolved oxygen on the reduction of hexavalent chromium by dissolved ferrous iron in poorly buffered aqueous systems., *Water Research*, **2001**, 35(6), 1534-1546

Schlautman, M.A., Han, I., Effects of pH and dissolved oxygen on the reduction of hexavalent chromium by dissolved ferrous iron in poorly buffered aqueous systems, *Water Research.*, **2001**,35(6), 1534-1546

Schroeder, D.C., Lee, G.F., Potential transformations of chromium in natural waters., *Water, Air, Soil Pollution.*, **1975**,4, 355-365

Seah, M.P., Dench, W.A., Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids, *Surface and Interface Analysis.*, **1979**,1, 2-11.

Sepelyak, R. J.; Feldkamp, Joseph R.; Moody, Timothy E.; White, Joe L.; Hem, Stanley L., Adsorption of pepsin by aluminum hydroxide. I: Adsorption mechanism, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **1984**, 73(11), 1514-17

Seyssiecq, I.; Veesler, S.; Pepe, G.; Boistelle, R., The influence of additives on the crystal habit of gibbsite, *Journal of Crystal Growth*, **1999**, 196(1), 174-180

Singer, P. C.; Stumm, W., Acidic mine drainage: rate-determining step, *Science (Washington, DC, United States)*, **1970**, 167(3921), 1121-3

Smith, D.A., Webster, S., Ayad, M., Evans, S.D., Fogherty, D., Batchelder, D., Development of a scanning near-field optical probe for localized Raman spectroscopy, *Ultramicroscopy*, **1995**, 61, 247

Sourisseau, C.; Cavagnat, R.; Fouassier, M., The vibrational properties and valence force fields of iron disulfide, ruthenium disulfide pyrites and FeS2 marcasite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **1991**, 52(3), 537-44

Sposito, G., The environmental Chemistry of Aluminium, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, **1989**

Sposito, G., The environmental Chemistry of Aluminium, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, (second edition), **1996**

Stumm, W., Chemistry of the solid-water interface, **1992**, John Wiley & Sons, New York.

Stumm, W., Kummert, R. et Sigg, L., A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces, *Croatica Chemica Acta*, **1980**, 53, 2, 291-312.

Sweegers, C.; de Coninck, H. C.; Meekes, H.; van Enckevort, W. J. P.; Hiralal, I. D. K.; Rijkeboer, A., Morphology, evolution and other characteristics of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solutions, *Journal of Crystal Growth*, **2001**, 233(3), 567-582

Sweegers, C.; van Enckevort, W. J. P.; Meekes, H.; Bennema, P.; Hiralal, I. D. K.; Rijkeboer, A., The impact of twinning on the morphology of g-Al(OH)3 crystals.,*J. Cryst.Growth*, **1999**, 197(1/2), 244-253.

Synge, E.H., A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region, *Phil. Mag*, **1928**, 6, 356

Synge, E.H., *Phil. Mag.*, **1932**, *13*, 297

Szekeres, L., Kapco, Inc., Kalamazoo, MI, Analytical chemistry of the sulfur acids, *Talanta*, **1974**, 21(1), 1-44

Taylor, B. E.; Wheeler, Mark C.; Nordstrom, Darrel Kirk, Isotope composition of sulfate in acid mine drainage as measure of bacterial oxidation, *Nature (London, United Kingdom)*, **1984a**, 308(5959), 538-41

Taylor, B.E.; Wheeler, Mark C.; Nordstrom, Darrell Kirk, Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: experimental oxidation of pyrite, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **1984b**, 48(12), 2669-78

Teo B.K., EXAFS: Basic Principles and Data Analysis (Springer-verlag, Berlin, 1986)

Thomas, B.; Cibik, T.; Hopfner, C.; Diesner, K.; Ehlers, G.; Fiechter, S.; Ellmer, K, Formation of secondary iron-sulfur phases during the growth of polycrystalline iron pyrite (FeS_2) thin films by MOCVD, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **1998**, 9(1), 61-64

Thomas, J.E., Jones, C.F., Skinner, W.M., Smart, R.St.C., The role of surface species in the inhibition of pyrrhotite dissolution in acid conditions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1998**, 62, 9, 1555-1565

Toniazzo, V., Approche des mécanismes d'oxydation de la pyrite par thiobacillus ferroxidans grâce à la modélisation morpho-chimique de la surface du minérale: role fundamental des phases superficielles oxydées, thèse de l'Université Henry Poincaré de Nancy I, **1998**

Tucker, M.D., Barton, L.L., Thomson, B.M., Reduction of Ce, Mo, Se, and U by Desulfovibrio desulfuricans immobilized in polyacrylamide gels., *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, **1998**, 20, 13-19

Valaskovic, G. A., Holton, M., Morrison, G. H., Parameter control, characterization, and optimization in the fabrication of optical fiber near-field probe, *Applied Optics*, **1995**, 34, 1215

Van Labeke, D., Traité d'analyse et caractérisation: microscopie optique en champ proche, Techniques de l'Ingénieur, **1998**, 862

Vaughan, D. J., The interpretation and prediction of the properties of opaque minerals from crystal chemical models, *Bulletin de Mineralogie*, **1978**, 101(5-6), 484-97

Vaughan, D. J.; Lennie, A. R., The iron sulfide minerals: their chemistry and role in nature, *Science Progress (St. Albans, United Kingdom)*, **1991**, 75, 371-88

Wang, S. L., Johnston, C. T., Assignment of the sructural OH stretching bands of gibbsite, *American Mineralogist*, **2000**, 85, 739-744.

Wang, S.L.; Johnston, C. T., Assignment of the sructural OH stretching bands of gibbsite, American Mineralogist, . **2000**, 85(5-6), 739-744.

Wang, X., Forsseberg K.S.E., Bolin, N.J., Adsorption of copper (II) by pyrite in acidic to neutral pH media, *Scand. J. Metall.*, **1989**, 18, 262-270

Wang, Y.T., Shen, H., bacterial reduction of hexalavent chromium, *Journal of Industrial Microbiology*, **1995**, 14, 159-163

Watling, H., Gibbsite crystallization inhibition. 2. Comparative effects of selected alditols and hydroxycarboxylic acids, *Hydrometallurgy*, **2000**, 55(3), 289-309

Webster, S., Batchelder, D.N., Smith, D.A., Submicron resolution measurement of stress in silicon by near-field Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 72, 1478

Webster, S., Smith, D.A., Batchelder, D.N., Sub-micron spatial resolution Raman spectroscopy and its application to stress mapping in silicon, *Spectroscopy Europe*, **1998**, 10, 22

Weckhuysen, B.M., Wach, I.E., Shoonheydt, R.A., Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 3327-3349

Williams, A G.; Scherer, M. M., Kinetics of Cr(VI) Reduction by Carbonate Green Rust., *Environmental Science and Technology,* **2001**, 35(17), 3488-3494

Wyckoff, R. W. G., Crystal Structures: Vol. 1. 2nd ed., **1963**, 580 pp

Yang, P. C., Chen, Y., Vaez-Iravani, M., Attractive-mode atomic force microscopy with optical detection in an orthogonal cantilever/sample configuration, *J. Appl. Phys.*, **1992**, 71 (6), 2499

Zhu, X.; Li, J.; Bodily, Wadsworth, M. E, Characterization of surface layers formed during pyrite oxidation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1994**, 93, 201-210

Zouboulis, A. I., Kydros, K. A.; Matis, K. A., Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines., *Water Research* , **1995**, 29(7), 1755-60

Zouboulis, A. I.; Kydros, K. A.; Matis, K. A. Removal of toxic metal ions from solutions using industrial solid by products. *Water Science and Technology*, **1993**, 27(10), 83-93

Table des illustrations

Figures

Figure I-A : (a) Structure cristallographique de la pyrite (Pa3, a = b = c = 5,407 Å), (b) Coordination de l'atome Fe (configuration octaédrique déformée), (c) Coordination de l'atome S (configuration tétraédrique déformée). 10
Figure I-B : Maille élémentaire de la pyrite indiquant l'orientation des axes a, b, c et d. 11
Figure I-C : Représentation des coordonnées internes pour les modes de vibration Raman où $\Delta r(S_2)$ correspond à une élongation de la liaison S-S et R_1 et R_2 sont des rotations du groupe S_2 par rapport à l'axe C_3. 13
Figure I-D : Représentation des 5 modes de vibration de la pyrite (Sourisseau et *coll.*, 1990) et tableau des valeurs de déplacement Raman correspondant. 14
Figure I-E : Cycle biogéochimique du fer et du soufre : rôle des bactéries dans les processus de dissolution et de formation de la pyrite. Au cours de l'oxydation biologique et chimique de la pyrite, de nombreuses espèces oxydées du fer et du soufre apparaissent : les polysulfures, le soufre élémentaire, les thiosulfates, les sulfates, les sels ferreux ou encore ferriques comme les jarosites (*) (Mustin, thèse 1992). 16
Figure I-F : Séquence réactionnelle de l'oxydation de la pyrite selon Moses et Herman (1991).21
Figure I-G : Processus d'oxydation de la pyrite en trois étapes : (a) au niveau de sites cathodiques, transfert d'électrons de la surface de la pyrite vers Fe^{3+} ou O_2 (oxydants), (b) transfert de charges des sites anodiques vers les sites cathodiques de la pyrite, (c) au niveau de sites anodiques, les atomes d'oxygène de H_2O interagissent avec les atomes de soufre en surface de la pyrite pour former des espèces S-OH et fournir les électrons à l'étape (b) (Rimstidt et Vaughan, 2003) 23
Figure I-H : Diagramme Eh-pH du système Cr-H_2O pour une activité totale en espèces du chrome de 1.10^{-4}M. 33
Figure I-I : Représentation schématique des complexes de surface liant les chromates aux sites d'adsorption de la goethite : (a) complexe monodentate monomoléculaire, (b) complexe bidentate monomoléculaire, (c) complexe bidentate bimoléculaire. 45
Figure II-A : (a) structure d'un feuillet d'$Al(OH)_3$, (b) séquence d'empilement ABBAABBA... selon l'axe c de la gibbsite d'après Giese (1976) 51
Figure II-B : Représentation des hydroxyles dans une demi-maille de gibbsite dans le groupe de symétrie C_{2h} (Rinnert, mémoire de DEA 2001). 53
Figure II-C : Localisation des charges formelles sur un feuillet d'$Al(OH)_3$. 54
Figure II-D : Sites de surface d'un cristal de gibbsite de morphologie hexagonale plate (Jodin, thèse 2004). 55
Figure II-E : Isothermes d'adsorption au krypton obtenues sur des échantillons de gibbsite synthétisés à différentes températures ($G20_1$, $G20_2$ à 20°C et G0, G0R à 0°C) (Rinnert, mémoire de DEA, 2001). 57
Figure II-F : Exemple de décomposition en deux domaines énergétiques de l'isotherme d'adsorption au krypton obtenue sur des échantillons de gibbsite synthétisée au laboratoire (Jodin, thèse 2004). 57
Figure II-G : Microphotographies (MEB) de particules de gibbsite synthétisées dans des conditions de synthèse différentes (R = [NaOH] / [Al]): (a) 1,9 < R < 2,5, T = 85°C et durée de croissance : 5 jours (Sweegers et *coll.*, 1999, 2001), (b) 2,1 < R < 2,6, T = 25°C et durée de croissance : 45 jours (Phambu, thèse 1996), (c) 2,1 < R < 2,5, T = 25 °C et durée de croissance : 21 jours (Jodin, thèse 2004). 60
Figure II-H : Représentation schématique des différents types de coordination entre une fonction carboxylate et un cation métallique M 61

Figure II-I : Représentation de la chimisorption de carboxylate sur bayerite selon Phambu (thèse 1996) : (a) acétate, oléate et benzoate, (b) salycilate. **63**
Figure III-A : (A) Vue d'ensemble du dispositif expérimental permettant de suivre en fonction du temps la dissolution/oxydation de la pyrite à pH fixé, sous atmosphère et température contrôlées : (a) réacteur, (b) alimentation du moteur d'agitation, (c) Ph-mètre Metrohm PHM210, (d) burette automatique Metrohm 736 GP Titrino. (B) Système de régulation en température (20°C < T < 85°C): (e) bain thermostaté, (f) système de circulation « fait maison ». (C) schéma du réacteur « fait maison ». **66**
Figure III-B : Schéma général récapitulatif d'une expérience de dissolution/oxydation de la pyrite avec ou sans ajout de chrome (VI) sous atmosphère d'argon ou d'air synthétique. Les étapes (i), (ii), (iii) et (iv) sont définies dans le texte (Partie II.1.2.). **68**
Figure III-C : Diagramme Eh-pH du soufre illustrant les relations entre le S(+VI), le S(-II) et le S(0) pour une activité totale de $1x10^{-3}$ M **71**
Figure III-D : Diagramme Eh-pH illustrant les relations entre les espèces du soufre de degré d'oxydation inférieur à (+VI) pour une activité totale de $2x10^{-5}$ M. **72**
Figure III-E : Microphotographie (MEB) de la poudre de pyrite de synthèse Alfa Aesar (grossissement X1500). **76**
Figure III-F : Analyse par MET de la poudre de pyrite de synthèse Alfa Aesar : (A) Microphotographie, (B) Cliché de diffraction (axe de zone [111]). **76**
Figure III-G : Spectres XPS des niveaux Fe $2p_{3/2}$ (A) et S 2p (B) de la pyrite avant et après lavage. **78**
Figure III-H : Spectres Raman de la pyrite avant et après lavage (longueur d'onde et puissance laser : 488nm, 20mW ; faisceau focalisé à la surface de l'échantillon sur environ $2\mu m^2$). **79**
Figure III-I : Cristaux de gibbsite synthétisés selon le protocole proposé par Sweegers et *coll.* (2001) (images obtenues par microscopie confocale). **81**
Figure III-J : Spectre Raman de la phase synthétisée (longueur d'onde et puissance laser : 488nm, 20mW ; faisceau focalisé à la surface de l'échantillon sur environ $2\mu m^2$). **82**
Figure III-K : Vue d'ensemble de l'appareil XPS (KRATOS Axis Ultra ^{DLD}): (a) chambre de préparation, (b) chambre d'analyse, (c) & (d) groupes de pompage indépendants, (e) barre de transfert, (f) boite à gants (g) source de rayon X monochromatique (Al Kα (1486.6 eV), (h) analyseur hémisphérique équipé d'un détecteur DLD (Delay-Line Detector, 115 canaux). **88**
Figure III-L : Configurations de l'appareil XPS (KRATOS Axis Ultra ^{DLD}): (A) mode d'analyse spectroscopique, (B) mode imagerie. **89**
Figure III-M : (a) spectre XPS du niveau S_{2p} (résolution spectrale : 0,5 eV) obtenu sur un éclat de pyrite cartographié en (b) (E_L= 162 eV, résolution spatiale : 5 μm). **89**
Figure III-N : Spectre d'adsorption (seuil K du nickel) pour le solide moléculaire $CsNi[Cr(CN)_6]$ (Initiation à la spectroscopie d'absorption X (EXAFS), Montpellier (juin 2001)). **91**
Figure III-O : Dispositif expérimental de la ligne "LUCIA" permettant l'obtention de spectres EXAFS et XANES : (a) faisceau monochromatisé X, (b) dispositif de focalisation du faisceau X, (c) dispositif optique d'alignement du faisceau X, (d) chambre d'analyse, (e) observation de l'échantillon à l'aide d'une caméra couleur CCD (grossissement X300), (f) pompe turbo ultravide, (g) vanne d'isolement de la chambre d'analyse, (h) détecteur par fluorescence X. **94**
Figure III-P : (a) principe de la diffusion Raman. υ_0 est la fréquence de la source d'excitation (faisceau laser). E_0 est le niveau d'énergie vibrationnel fondamental ; E_1, E_2,... sont des niveaux d'énergie vibrationnels excités. Dans cet exemple, $h\upsilon_Q=E_1-E_0$, (b) présentation générale d'un spectre Raman. **96**
Figure III-Q : Configuration passage direct. **98**
Figure III-R : Configuration triple soustractif. **99**
Figure III-S : Principe de fonctionnement du microscope confocal Raman. **101**
Figure III-T : Représentation dipolaire d'un édifice moléculaire constitué de deux charges +q et -q oscillant à la pulsation ω. **105**

Figure III-U : Principales configurations de microscopes optiques en champ proche (Courjon et Bainier, 2001) (SNOM : Scanning Near Field Optical Microscopy) :..... **107**
Figure III-V : Modes de balayage de la nanosonde sur l'échantillon (Van Labeke et *coll.*, 1998) :(a) à hauteur constante d'un plan moyen de l'objet, (b) à signal optique détecté I constant, (c) à distance constante d de la surface de l'objet..... **109**
Figure III-W : Images MEB d'une nanosonde métallisée commercialisée par la societé TOPOMETRIX : (a) vue d'ensemble, (b) vue de l'extrémité (c) vue de dessus présentant le trou d'un diamètre d'environ 100 nm dans le film métallique..... **111**
Figure III-X : Vue d'ensemble du microscope optique en champ proche du LCPME : (a) support de la pointe comportant la pastille piézo-électrique et la fibre optique, (b) butée différentielle permettant d'effectuer une approche manuelle, (c) deux vis micrométriques de réglage fin de la hauteur du plateau, (d) butées pour le déplacement grossier XY manuel de l'échantillon, (e) mécanisme de réglage latéral de la diode laser, (f) diode laser, (g) photo-détecteur à deux cadrans, (h) porte-échantillon fixé sur les céramiques de balayage, (i) lunette d'observation permettant d'estimer la distance pointe-échantillon lors du début de l'approche manuelle, (j) amplificateur différentiel du photo-détecteur à deux cadrans, (k) prises de connexion avec l'électronique de pilotage, (l) position d'un objectif Cassegrain du microscope en champ lointain symbolisée par le cercle rouge..... **112**
Figure III-Y : Principe de la détection optique des forces d'interaction (« shear-force ») entre la pointe et l'échantillon du microscope optique en champ proche du LCPME..... **113**
Figure III-Z : Système de balayage en XYZ du microscope optique en champ proche du LCPME : (a) piézo de balayage XYZ, (b) piézo « grand Z »..... **114**
Figure III-AA : Images pseudo-topographiques d'une grille de calibration constituée de barreaux de silice rectangulaires de 458 nm de hauteur et 1,5 μm de largeur sur un substrat en silicium (périodicité spatiale de répétition : 3 μm)..... **116**
Figure III-BB : Vue d'ensemble du couplage SNOM - spectromètre confocal Raman : (a) Microscope optique en champ proche (Figure III-X), (b) Platine de déplacement XYZ permettant de positionner le SNOM sous un objectif Tris-Star (ou Cassegrain) (c), (d) faisceau laser excitateur provenant d'un Laser Spectra-Physics laser Stabilite 2017 (488 ou 514 nm) via une fibre optique, (e) Objectif X50 d'un microscope confocal (l'ouverture numérique de 0,55 permet un rendement convenable de couplage avec l'extrémité de la fibre), (f) spectromètre Raman Jobin-Yvon T64000..... **117**
Figure IV-A : Influence du pH sur la dissolution/oxydation de la pyrite : suivis au cours du temps des concentrations en espèces du fer pour des valeurs de pH de 2,0 ; 3,5 et 5, ($[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, $[NaClO_4]$ = 0,1 M, barbotage d'argon)..... **120**
Figure IV-B : Influence du pH sur la dissolution/oxydation de la pyrite en présence d'oxygène : suivis au cours du temps des concentrations en espèces du fer pour des valeurs de pH de 2,0 et 5,0 ($[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, $[NaClO_4]$ = 0,1 M, barbotage d'air synthétique (20% O_2))..... **121**
Figure IV-C : Influence de l'oxygène dissous sur la dissolution/oxydation de la pyrite à pH = 2,0 : suivis au cours du temps des concentrations en espèces du fer en réacteur fermé, sous barbotage d'argon ou d'air synthétique (20% O_2) ($[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, $[NaClO_4]$ = 0,1 M)..... **122**
Figure IV-D : Influence de l'oxygène dissous sur la dissolution/oxydation de la pyrite à pH = 5,0 : suivis au cours du temps des concentrations en espèces du fer sous barbotage d'argon et d'air synthétique (20% O_2) ($[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, $[NaClO_4]$ = 0,1 M)..... **123**
Figure IV-E : Spectre Raman collecté sur une particule de pyrite après 20 heures de dissolution /oxydation à pH = 2,0 ; expérience menée sous barbotage d'argon (Figure IV-A)..... **126**
Figure IV-F : Spectres Raman collectés sur des zones « orangée » et « argentée » de pyrite après 20 heures de dissolution/oxydation en présence d'oxygène à pH = 2,0, expérience menée sous barbotage d'air synthétique (Figure IV-B)..... **127**

Figure IV-G : Spectres Raman collectés sur des particules « orangée » et « argentée » de pyrite après 20 heures de dissolution/oxydation en présence d'oxygène à pH = 5,0, expérience menée sous barbotage d'air synthétique (Figure IV-B). **128**

Figure IV-H : Spectres XPS du niveau soufre 2p de la pyrite à l'état initial et après 20 heures de dissolution/oxydation en absence et présence d'oxygène dissous à pH = 2,0 et 5,0, expériences menées sous barbotage d'air synthétique ou argon. **131**

Figure IV-I : Spectres XPS du niveau fer $2p_{1/2}$ de la pyrite à l'état initial et après 20 heures de dissolution/oxydation en absence et présence d'oxygène dissous à pH = 2,0 et 5,0, expériences menées sous barbotage d'air synthétique ou argon. **132**

Figure IV-J : Suivis au cours du temps des concentrations en espèces du fer et du chrome pour des expériences d'oxydation de la pyrite à pH = 2,0 et des concentrations initiales en chromate de (a) $1,80 \times 10^{-4}$ M et (b) $2,38 \times 10^{-4}$ M ($[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, $[NaClO_4]$ = 0,1 M, barbotage d'argon). **141**

Figure IV-K : Suivis au cours du temps des concentrations en espèces du fer et du chrome pour une expérience d'oxydation de la pyrite à pH = 2,0 et une concentration initiale en chromate de $6,60 \times 10^{-4}$ M ($[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, $[NaClO_4]$ = 0,1 M, barbotage d'argon). **142**

Figure IV-L : Suivis au cours du temps des concentrations en espèces du fer et du chrome pour une expérience d'oxydation de la pyrite à pH = 3,5 et une concentration initiale en chromate de $0,97 \times 10^{-4}$ M ($[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, $[NaClO_4]$ = 0,1 M, barbotage d'argon). **144**

Figure IV-M : Suivis au cours du temps des concentrations en espèces du fer et du chrome pour des expériences d'oxydation de la pyrite à pH = 3,5 et des concentrations initiales en chromate de (a) $1,61 \times 10^{-4}$ M et (b) $4,40 \times 10^{-4}$ M ($[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, $[NaClO_4]$ = 0,1 M, barbotage d'argon). **145**

Figure IV-N : Suivis au cours du temps des concentrations en espèces du fer et du chrome pour une expérience d'oxydation de la pyrite à pH = 5,0 et une concentration initiale en chromate de $1,97 \times 10^{-4}$ M ($[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, $[NaClO_4]$ = 0,1 M, barbotage d'argon). **147**

Figure IV-O : Influence du pH sur la réduction du chrome (VI) par la pyrite : suivis au cours du temps de la concentration de chrome (VI) pour des valeurs de pH comprises entre 2,0 et 12,0 ($[Cr(VI)]_0 = 1,0 \times 10^{-4}$M, $[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, $[NaClO_4]$ = 0,1 M, barbotage d'argon). **148**

Figure IV-P : Influence de la concentration initiale en chrome (VI) sur l'oxydation de la pyrite: concentration en Cr(VI) en fonction du temps pour des valeurs initiales comprises entre $1,17 \times 10^{-4}$M et $6,60 \times 10^{-4}$M (pH = 2,0, $[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, $[NaClO_4]$ = 0,1 M, barbotage d'argon). **149**

Figure IV-Q : Influence de la teneur en pyrite sur la réduction du chrome (VI) : concentration en chrome (VI) en fonction du temps pour des teneurs en pyrite de 6, 9 et 12 g.L^{-1} (pH = 5,0, $[Cr(VI)]_0 = 5,0 \times 10^{-4}$M, $[NaClO_4]$ = 0,1 M, barbotage d'argon). **150**

Figure IV-R : Effet de la nature de l'anion de l'électrolyte sur la réduction du chrome (VI) par la pyrite : concentrations en espèces métalliques en fonction du temps pour des expériences menées en milieu NaCl (0,1 M) et $NaClO_4$ (0,1 M) (pH = 2,0, $[Cr(VI)]_0 = 1,8 \times 10^{-4}$M, $[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, barbotage d'argon). **152**

Figure IV-S : Spectres Raman collectés sur des particules de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) à pH = 2,0 (Figure IV-K) ; expérience menée sous barbotage d'argon ($[Cr(VI)]_0 = 6,60 \times 10^{-4}$ M, $[Cr(tot)]_{20h} = 5,38 \times 10^{-4}$ M) : particules (a) « bleutée », (b) « orangée », (c) « argentée ». **155**

Figure IV-T : Spectres Raman collectés sur une particule de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) à pH = 5,0 (Figure IV-N) ; expérience menée sous barbotage d'argon ($[Cr(VI)]_0 = 1,97 \times 10^{-4}$ M, $[Cr(tot)]_{20h} = 1,48 \times 10^{-4}$ M) : zones (a) et (c) « orangée », (b) « argentée ». **156**

Figure IV-U : Spectres Raman collectés sur des particules de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) à pH = 5,0 ; expérience menée sous barbotage d'argon

([Cr(VI)]$_0$ = 4,95x10^{-4} M, [Cr(tot)]$_{20h}$ = 2,74x10^{-4} M) : particules (a) « bleutée », (b) « orangée », (c) « argentée ». **157**

Figure IV-V : Spectres Raman collectés sur des particules de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) à pH = 8,0 ; expérience menée sous barbotage d'argon ([Cr(VI)]$_0$ = 1,09x10^{-4} M, [Cr(tot)]$_{20h}$ = 0,99x10^{-4} M) : particules « jaunâtre » et « argentée ». **158**

Figure IV-W : Spectres Raman collectés sur des particules de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) à pH = 10,0 ; expérience menée sous barbotage d'argon ([Cr(VI)]$_0$ = 1,02x10^{-4} M, [Cr(tot)]$_{20h}$ = 0,88x10^{-4} M) : particules « jaunâtre » et « argentée ». **159**

Figure IV-X : Spectres XPS collectés sur des échantillons de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) à pH = 2,0 ([Cr(VI)]$_0$ = 6,60x10^{-4} M, [Cr(VI)]$_{éliminé}$ = 4,30x10^{-4} M, [Cr(tot)]$_{solide}$ = 1,22x10^{-4} M) et à pH = 5,0 ([Cr(VI)]$_0$ = 4,95x10^{-4} M, [Cr(VI)]$_{éliminé}$ = 3,16x10^{-4} M, [Cr(tot)]$_{solide}$ = 2,22x10^{-4} M) : niveaux Fe 2p$_{3/2}$, S 2p et Cr 2p, expériences menées sous barbotage d'argon. **162**

Figure IV-Y : Spectre XPS (niveau Fe 2p$_{3/2}$) collecté sur un échantillon de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) à pH = 10,0 ([Cr(VI)]$_0$ = 1,02x10^{-4} M, [Cr(VI)]$_{éliminé}$ = 0,14x10^{-4} M, [Cr(tot)]$_{solide}$ = 0,14x10^{-4} M), expérience menée sous barbotage d'argon. **163**

Figure IV-Z : Spectre d'absorption X du chrome (III) obtenu sur une particule « bleutée » (Figure IV-*AA*) après 20 heures d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) à pH = 5,0 ([Cr(VI)]$_0$ = 4,95x10^{-4} M), expérience réalisée sous barbotage d'argon **164**

Figure IV-*AA* : Cartographie spectrale obtenue au seuil d'absorption X du chrome (III) (E_{RX} = 6025 eV) sur une surface d'un échantillon de pyrite de 120μm par 120 μm (pas de 3 μm), conditions expérimentales décrites en Figure IV-Z. Intensité maximale du signal enregistrée sur des particules « bleutées » (résolution spatiale : 6 μm) **165**

Figure IV-BB : (a) Extraction des oscillations EXAFS, (b) Oscillations EXAFS extraites du spectre d'absorption (a) **165**

Figure IV-*CC* : Module de la transformée de Fourier obtenu avec une fenêtre de Kaiser des oscillations EXAFS de la Figure IV-BB(b). **166**

Figure IV-DD : Superposition des oscillations EXAFS expérimentales extraites du spectre d'absorption de la Figure IV-BB et des oscillations EXAFS simulées en adoptant les paramètres cristallographiques déterminés dans le Tableau IV-*G*. **167**

Figure IV-EE : Suivis au cours du temps des concentrations en espèces métalliques pour des expériences d'oxydation de la pyrite réalisées à pH = 2,0 et sous barbotage d'air synthétique ([Cr(VI)]$_0$ = (a) 6,60x10^{-4} M et (b) 1,90x10^{-4} M, [FeS_2] = 6 g.L^{-1}, [$NaClO_4$] = 0,1 M). Les résultats obtenus précédemment sous barbotage d'argon sont représentés en pointillés (Figure IV-J(a), Figure IV-K). **169**

Figure IV-FF : Suivis sur 44 heures des concentrations en espèces métalliques pour une expérience d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) en présence d'oxygène (pH = 2,0, [Cr(VI)]$_0$ = 1,80x10^{-4}M, [FeS_2] = 6g.L^{-1}, [$NaClO_4$] = 0,1 M, barbotage d'air synthétique). Les résultats de l'expérience sur 20 heures de suivi (Figure IV-EE(b)) sont représentés en pointillés. **170**

Figure IV-*GG* : Suivis au cours du temps de la concentration en chrome (VI) pour des expériences d'oxydation de la pyrite réalisées sous barbotage d'air synthétique et à pH = 10,0 (a) et pH = 12,0 (b) ([Cr(VI)]$_0$ = 1,0x10^{-4}M, [FeS_2] = 6g.L^{-1}, [$NaClO_4$] = 0,1 M). Les résultats obtenus précédemment sous barbotage d'argon sont représentés en pointillés (Figure IV-*O*). **172**

Figure IV-HH : Spectres Raman collectés sur des particules de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) en présence d'oxygène à pH = 2,0 (Figure IV-EE(a)) ; expérience menée sous barbotage d'air synthétique ([Cr(VI)]$_0$ = 6,52x10^{-4} M, [Cr(tot)]$_{20h}$ = 5,51x10^{-4} M) : zones (a) « bleutée », (b) « argentée », (c) « orangée ». **176**

Figure IV-II : Spectres Raman collectés sur des particules de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) en présence d'oxygène à pH = 5,0 ; expérience menée sous barbotage d'air synthétique ($[Cr(VI)]_0$ = 1,12x10^{-4} M, $[Cr(tot)]_{20h}$ = 0,29x10^{-4} M) : zones (a) « bleutée », (b) « orangée », (c) « argentée ».... **177**

Figure IV-JJ : Spectres Raman collectés sur une particule de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) en présence d'oxygène à pH = 5,0 ; expérience menée sous barbotage d'air synthétique ($[Cr(VI)]_0$ = 1,12x10^{-4} M, $[Cr(tot)]_{20h}$ = 0,29x10^{-4} M) : zones (a) « bleutée », (b) « argentée », (c) « orangée ».... **178**

Figure IV-KK : Spectres Raman collectés sur une particule de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) en présence d'oxygène à pH = 10,0 ; expérience menée sous barbotage d'air synthétique ($[Cr(VI)]_0$ = 1,04x10^{-4} M, $[Cr(tot)]_{20h}$ = 0,96x10^{-4} M) : zones « jaunâtre » et « argentée ».... **179**

Figure IV-LL : Spectres Raman collectés sur des particules de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) en présence d'oxygène à pH = 10,0 ; expérience menée sous barbotage d'air synthétique ($[Cr(VI)]_0$ = 1,04x10^{-4} M, $[Cr(tot)]_{20h}$ = 0,96x10^{-4} M) : particules « jaunâtre » et « argentée ».... **180**

Figure IV-MM : Spectres XPS collectés sur des échantillons de pyrite après 20 heures d'oxydation par du chrome (VI) en présence d'oxygène à pH = 5,0 ($[Cr(VI)]_0$ = 4,95x10^{-4} M, $[Cr(VI)]_{éliminé}$ = 3,21x10^{-4} M, $[Cr(tot)]_{solide}$ = 2,03x10^{-4} M)) : niveaux Fe $2p_{3/2}$, S 2p et Cr 2p et à pH = 10,0 ($[Cr(VI)]_0$ = 1,04x10^{-4} M, $[Cr(VI)]_{éliminé}$ = 0,09x10^{-4} M, $[Cr(tot)]_{solide}$ = 0,09x10^{-4} M)) : niveaux Fe $2p_{3/2}$; expériences menées sous barbotage d'air synthétique.... **181**

Figure IV-NN : Processus réactionnel en solution d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) en milieu acide (pH ≤ 5). Décomposition en trois étapes successives : (A) oxydation de la pyrite par le chrome (VI) jusqu'à son élimination totale, (B) oxydation de la pyrite par le fer (III) issu de (A), (C) solubilisation et / ou oxydation de la pyrite par l'oxygène dissous.... **191**

Figure IV-OO : Modèle de processus d'oxydation / dissolution de la pyrite en présence de différents oxydants (chrome (VI), oxygène dissous, fer (III)) : I. Oxydation de FeS_2 par Cr(VI) : formation d'une phase de type $Fe_{2-x}Cr_xO_3$ ($0 < x < 2$) directement en surface et/ou par précipitation de Fe(III) et Cr(III). II. Oxydation de FeS_2 par $O_{2(dissous)}$, Cr(VI) ou Fe(III) : (i) site anodique : interaction des atomes d'oxygène de l'eau avec les atomes de soufre en surface de la pyrite pour former des espèces hydroxylées (étapes élémentaires (a) à (f)) jusqu'à libération de $S_2O_3^{2-}$ ou SO_4^{2-} en solution et fournir les électrons au site cathodique. (ii) site cathodique : transfert des électrons de la surface de la pyrite vers l'oxydant. III. Solubilisation de FeS_2 : libération de Fe(II) (instable en milieu oxydant), formation de S(0) et S_n^{2-} et dégazage de H_2S. IV. Oxydation en solution du Fe(II) issu de III. par $O_{2(dissous)}$, Cr(VI) ou Fe(III).... **192**

Figure V-A : Spectres Raman en solution de l'acide 2,4 dinitrobenzoïque (pH = 1) et de sa base conjuguée (pH = 14) à faible concentration (1x10^{-5}M) (longueur d'onde et puissance laser : 514nm, 20mW ; temps d'acquisition : 10 secondes, résolution spectrale : 10 cm^{-1}).... **198**

Figure V-B : Spectres Raman confocal collectés sur différentes zones de surface (zone 1 à 7) d'une particule de gibbsite surmontée de petits cristaux après expérience de sorption de 2,4 dinitrobenzoate de sodium (longueur d'onde et puissance laser : 514nm, 5 mW ; résolution spatiale : 1 µm ; résolution spectrale : 10 cm^{-1}).... **200**

Figure V-C : Exemples d'images pseudo-topographiques en 3 dimensions (XYZ) de cristaux de gibbsite obtenues par microscopie de force. Chaque particule est surmontée de petits cristaux (diamètre inférieur au micron) constitués de faces cristallines latérales et basales. **202**

Figure V-D : Premier exemple de corrélation faces cristallines - spectres en champ proche obtenue sur une particule de gibbsite pseudo-hexagonale (diamètre moyen : 900 nm) après expérience de sorption : (a) et (b) images pseudo-topographiques respectivement en 3

dimensions (XYZ) et en 2 dimensions (XY), (c) spectres en champ proche (mode passage direct, 270 secondes d'intégration, $\lambda_{excitateur}$ = 514 nm, puissance laser < 40 mW). **204**

Figure V-E : Deuxième exemple de corrélation faces cristallines - spectres en champ proche obtenue sur une particule de gibbsite pseudo-hexagonale (diamètre moyen : 200 nm) après expérience de sorption : (a) et (b) images pseudo-topographiques respectivement en 3 dimensions (XYZ) et en 2 dimensions (XY), (d) spectres en champ proche (mode passage direct, 270 secondes d'intégration, $\lambda_{excitateur}$ = 488 nm, puissance laser < 40 mW)..... **205**

Figure V-F : Troisième exemple de corrélation faces cristallines - spectres en champ proche obtenue sur les bords d'une particule de gibbsite pseudo-hexagonale (diamètre supérieur à 5µm) après expérience de sorption : (a) image pseudo-topographique en 2 dimensions (XY) localisant 2 surfaces sondées *ZOOM* 1 et *ZOOM* 2, (b) et (c) images pseudo-topographiques en 3 dimensions (XYZ) respectivement de la surface *ZOOM* 1 et de la surface *ZOOM* 2, (d) spectres en champ proche (mode passage direct, 270 secondes d'intégration, $\lambda_{excitateur}$ = 514 nm, puissance laser < 40 mW)..... **206**

Figure V-G : (a) détails du spectre de vibration obtenu sur la zone 4 (Figure V-D), (b) décroissance de l'intensité du signal à 1355 cm^{-1} en fonction de la distance nanosonde - échantillon..... **207**

Figure V-H : (a) image pseudo-topographique en 2 dimensions (ZX) de la première corrélation (Figure V-D), α = 75° ; (b) image pseudo-topographique en 2 dimensions (ZX) de la deuxième corrélation (Figure V-E), α = 85°..... **208**

Figure V-I : images pseudo-topographiques en 2 dimensions (ZX) de la troisième corrélation (Figure V-F) : (a) au niveau de la surface *ZOOM* 1, α = 60° ; (b) au niveau de la surface *ZOOM* 2, α = 120°..... **209**

Figure V-J : Représentation schématique des différents types de coordination entre une fonction carboxylate et un cation métallique M (dans le cas présent M = Al)..... **211**

Figure V-K : représentation schématique de la sorption de 2,4 dinitobenzoate sur gibbsite ($Al(OH)_3$) : adsorption privilégiée sur les faces cristallines latérales {100} et {110}..... **211**

Tableaux

Tableau I-A : Les sulfures de fer : structure cristallographique, stabilité et localisation géologique (Vaughan et Lennie, 1991). **6**

Tableau I-B : Table de caractères du groupe T_h. **11**

Tableau I-C : Opérations de symétrie du groupe T_h appliquées aux axes a, b, c et d de la maille élémentaire de la pyrite (Figure I-B). **12**

Tableau I-D : Dénombrement des modes de vibration de la pyrite..... **12**

Tableau I-E : Dénombrement des modes de vibration de la pyrite à partir des coordonnées internes. **14**

Tableau I-F : Concentrations moyennes en chrome dans différents minéraux et roches (Govindaraju, 1984)..... **31**

Tableau III-A : Composition chimique de solutions tests préparées en milieu $NaClO_4$ (0,1 M) pour différentes concentrations d'espèces métalliques (Cr(III), Fe(III), Fe(II)) et résultats du dosage des sulfates par la méthode au sulfate de baryum..... **75**

Tableau III-B : Tableau récapitulatif des nombres d'onde en cm^{-1} des modes d'élongation des groupements OH de la bayerite et de la gibbsite. **81**

Tableau III-C : Résolution spectrale en triple soustractif ou passage direct. La dispersion est donnée en cm^{-1}/mm sur le détecteur. La résolution (en cm^{-1}) est calculée sur trois pixels

consécutifs (3x l'intervalle spectral d'un pixel). La gamme spectrale (en cm^{-1}) correspond à l'étendue en nombre d'onde du domaine spectral obtenu en une seule acquisition..... **100**

Tableau III-D : Performances *théoriques* du microscope optique confocal (λ=500 nm). **102**

Tableau IV-A : Concentrations en espèces du fer et soufrées sous forme de sulfate en fin de suivis de dissolution/oxydation de la pyrite (t=20h) pour différentes conditions expérimentales (pH, nature du gaz de barbotage), $[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, $[NaClO_4]$ = 0,1 M, R_1 = $[SO_4^{2-}]_{20h}/[Fe(tot)]_{20h}$. **124**

Tableau IV-B : Energie de liaison des niveaux $Fe(2p_{3/2})$ et $S(2p_{3/2})$ des sulfures de fer et de leurs produits d'oxydation (a : énergie de liaison de la composante principale de la structure multiplet)..... **129**

Tableau IV-C : Rapport R_2 = [Cr(III)]/[Fe(III)] en fonction du temps pour les expériences d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) à pH = 2,0 et sous barbotage d'argon (Figure IV-K, Figure IV-J). **143**

Tableau IV-D : Rapport R_2 = [Cr(III)]/[Fe(III)] en fonction du temps pour les expériences d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) à pH = 3,5 et sous barbotage d'argon (Figure IV-M, Figure IV-L). **146**

Tableau IV-E : Concentrations en espèces métalliques et en sulfate en fin de suivis de l'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) sous barbotage d'argon et pour différentes conditions expérimentales (pH, $[Cr(VI)]_0$), $R_3 = [Cr(VI)]_{éliminé}/[SO_4^{2-}]_{20h}$..... **153**

Tableau IV-F : Données cristallographiques de la phase hématite (α-Fe_2O_3), atome i : Fe(III), N_j : nombre d'atome j constituant la couche, R_{ij} : distance interatomique entre i et j..... **167**

Tableau IV-G : Données cristallographiques de la phase de structure corundum α-$(Fe_{2-x}Cr_xO_3)$ $(0 < x < 2)$ formée par l'oxydation de la pyrite par le chrome (VI), atome i : Cr(III), N_j : nombre d'atome j constituant la couche, R_{ij} : distance interatomique entre i et j, M(III) = Fe(III) ou Cr(III). **167**

Tableau IV-H : Evolution du rapport R_2 = [Cr(III)]/[Fe(III)] au cours du temps pour les expériences d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) à pH = 2,0 et sous barbotage d'air synthétique (Figure IV-EE)..... **171**

Tableau IV-I : Concentrations en espèces métalliques et en sulfate en fin de suivis de l'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) pour différentes conditions expérimentales (pH, $[Cr(VI)]_0$, présence ou non d'oxygène), $R_3 = [Cr(VI)]_{éliminé}/[SO_4^{2-}]_{20h}$. **173**

Tableau IV-J : Valeurs de R_2 déterminées à partir des équations Eq. IV-3 à Eq. IV-7 ..... **185**

Tableau IV-K : Suivis au cours du temps de la concentration en chrome (VI) et du rapport R_2 = [Cr(III)]/[Fe(III)] pour les expériences d'élimination incomplète du chrome (VI) par la pyrite réalisées sous barbotage d'argon ou d'air synthétique à pH = 2,0 (Figure IV-K, Figure IV-EE(a)) et à pH = 3,5 (Figure IV-M)..... **185**

Tableau IV-L : Pourcentages de chrome (VI) éliminé et valeurs du rapport R_3 = $[Cr(VI)]_{éliminé}/[SO_4^{2-}]_{20h}$ relatifs aux expériences de réduction incomplète du chrome (VI) par la pyrite à des valeurs de pH comprises entre 2,0 et 12,0 et en présence ou absence d'oxygène dissous. **187**

Tableau IV-M : Suivis au cours du temps de la concentration en chrome (VI) et du rapport R_2 = [Cr(III)]/[Fe(III)] pour les expériences de réduction totale du chrome (VI) par la pyrite réalisées sous barbotage d'argon ou d'air synthétique à pH = 2,0 (Figure IV-K, Figure IV-EE(a)) et à pH = 3,5 (Figure IV-M)..... **189**

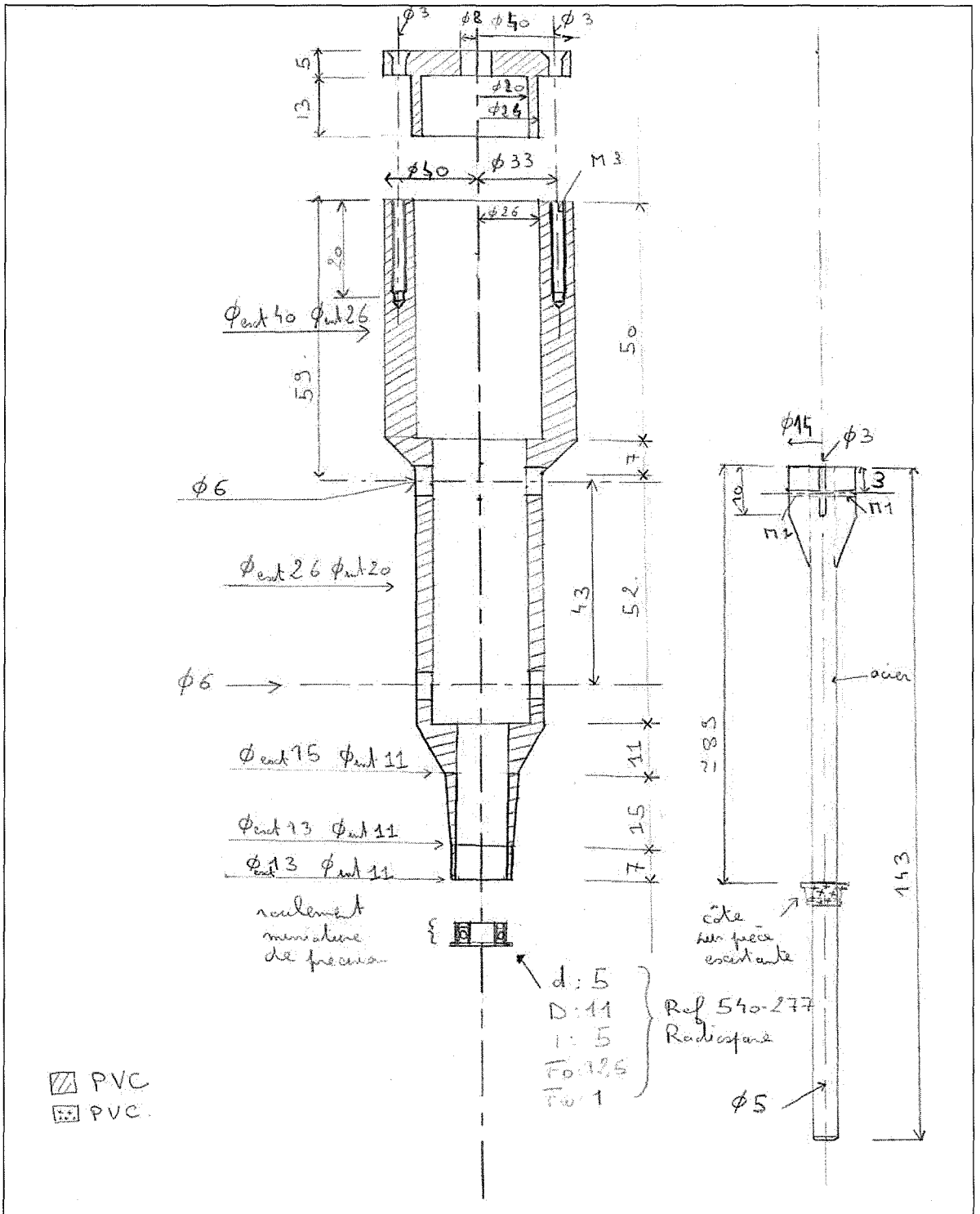
Tableau IV-N : Pourcentages de chrome (VI) éliminé et valeurs du rapport R_3 = $[Cr(VI)]_{éliminé}/[SO_4^{2-}]_{20h}$ relatifs aux expériences de réduction totale du chrome (VI) par la pyrite à des valeurs de pH comprises entre 2,0 et 5,0 et en présence ou absence d'oxygène dissous. **190**

Annexes

S.C.D. - U.H.P. NANCY
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

A.1. Vue en coupe du système d'agitation « fait maison » pour les expériences de dissolution/oxydation de la pyrite 243
A.2. Dosage des espèces du chrome (Cr(VI) et Cr(tot)) : méthode spectrométrique par la diphénylcarbazide. 244
A.2.1. Protocole de dosage 244
A.2.2. Exemple de droite d'étalonnage 245
A.2.3. Dosage des espèces du chrome au cours de l'oxydation de la pyrite 246
A.3. Dosage des espèces du fer (Fe(II) et Fe(tot)) : méthode spectrométrique par la phénanthroline. 247
A.3.1. Protocole de dosage 247
A.3.2. Exemple de droite d'étalonnage 248
A.3.3. Dosage des espèces du fer au cours de l'oxydation de la pyrite 249
A.4. Chimie des principales espèces du soufre 250
A.5. Dosage des sulfates, adaptation de la méthode au sulfate de baryum : méthode spectrométrique par la diphénylcarbazide 252
A.5.1. Protocole de dosage 252
A.5.2. Exemple de droite d'étalonnage 254
A.5.3. Dosage des espèces soufrées sous forme de sulfates en fin d'expérience 254
A.6. Protocole de lavage de la pyrite 255
A.6.1. Intérêt 255
A.6.2. Présentation du flacon de lavage « fait maison » 255
A.6.3. Procédure de lavage 256
A.7. Spectres Raman de références d'(oxyhydr)oxydes de fer 257
A.7.1. Hématite 257
A.7.2. Magnétite 257
A.7.3. Goethite 258
A.7.4. Lepidocrocite 258
A.8. Analyse des spectres EXAFS 259
A.8.1. Extraction des oscillations EXAFS 259
A.8.2. Transformée de Fourier 261
A.8.3. Extraction des contributions EXAFS individuelles : filtrage 263
A.8.4. Simulation des oscillations EXAFS 264
A.9. Etude cinétique de l'élimination du chrome (VI) par la pyrite 267
A.9.1. Ordre initial de réaction du chrome (VI) 268
A.9.2. Ordre initial de réaction de la pyrite 269
A.9.3. Ordre initial partiel de H_3O^+ 270
A.9.4. Bilan 271
A.10. Schéma d'un réacteur sous atmosphère contrôlée pour le suivi *in situ* de l'oxydation de la pyrite en phase aqueuse par spectroscopie Raman confocal 272
A.10.1. Vue d'ensemble du réacteur 272
A.10.2. Partie inférieure du réacteur 273
A.10.3. Piston inférieur du réacteur 274
A.10.4. Support filtre du réacteur 275
A.10.5. Partie médiane du réacteur 276
A.10.6. Couvercle du réacteur 277
A.11. Article dans la revue ES&T 279

A.1. Vue en coupe du système d'agitation « fait maison » pour les expériences de dissolution/oxydation de la pyrite



Dessiné par	LCPME	Date : 10/12/02	Feuille 1/1
DEMOISSON F.	échelle 1 :1	Moteur d'agitation	

A.2. Dosage des espèces du chrome (Cr(VI) et Cr(tot)) : méthode spectrométrique par la diphénylcarbazide.

A.2.1. Protocole de dosage

- Réactifs :
  - ✓ *acide sulfurique concentrée 95-97%*
  - ✓ *1,5-diphénylcarbazide*
  - ✓ *éthanol 95% en volume*
  - ✓ *K_2CrO_4 (solutions étalons de Cr(VI))*
  - ✓ *$KMnO_4$ (oxydation de Cr(III))*
  - ✓ *NaN_3 (sodium azide, réduction de MnO_4^- en Mn^{2+})*
- Préparation de la solution de 1,5-diphénylcarbazide, solution éthanoïque à 0,4 $g.L^{-1}$:
  - ✓ *dans une fiole jaugée de 200 ml, ajouter avec précaution 20 ml de H_2SO_4 à environ 100 ml d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée*
  - ✓ *dans une fiole jaugée de 50 ml, ajouter 0,1 g de 1,5-diphénylcarbazide dans environ 40 ml d'éthanol, dissoudre aux ultrasons (5 minutes) puis compléter avec de l'éthanol jusqu'au trait de jauge*
  - ✓ *dans un flacon nalgène de 500 ml, mélanger les deux solutions précédentes (V_{total} = 250 ml). La solution obtenue est stable 3 semaines conservée à ~4°C et à l'abri de la lumière*
- Préparation de la solution étalon de Cr(VI) :
  - ✓ *préparation d'une solution mère de Cr(VI) (a) ([Cr(VI)]= 10^{-2} M): dans une fiole jaugée de 100 ml, dissoudre 0,1942g de K_2CrO_4 puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge*
  - ✓ *préparation d'une solution étalon de Cr(VI) (b) ([Cr(VI)]= 10^{-3} M): diluer 10 fois la solution (a) en versant 10 ml de (a) dans une fiole jaugée de 100 ml puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge*
- Préparation de la solution de $KMnO_4$ (40 $g.L^{-1}$) :
  - ✓ *dans une fiole de 10 ml, dissoudre 0,4 g de $KMnO_4$ puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge*
- Préparation de la solution de NaN_3 (5 $g.L^{-1}$) :

✓ *dans une fiole de 100 ml, dissoudre 0,5 g de NaN_3 puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge*

➢ Préparation des solutions étalons de Cr(VI) (6 fioles de 25ml):

Fioles	Volume de (b) (µl)	[Cr(VI)] (M)
Cr6a	0	0
Cr6b	25	1.10^{-6}
Cr6c	50	2.10^{-6}
Cr6d	100	4.10^{-6}
Cr6e	200	8.10^{-6}
Cr6f	400	16.10^{-6}

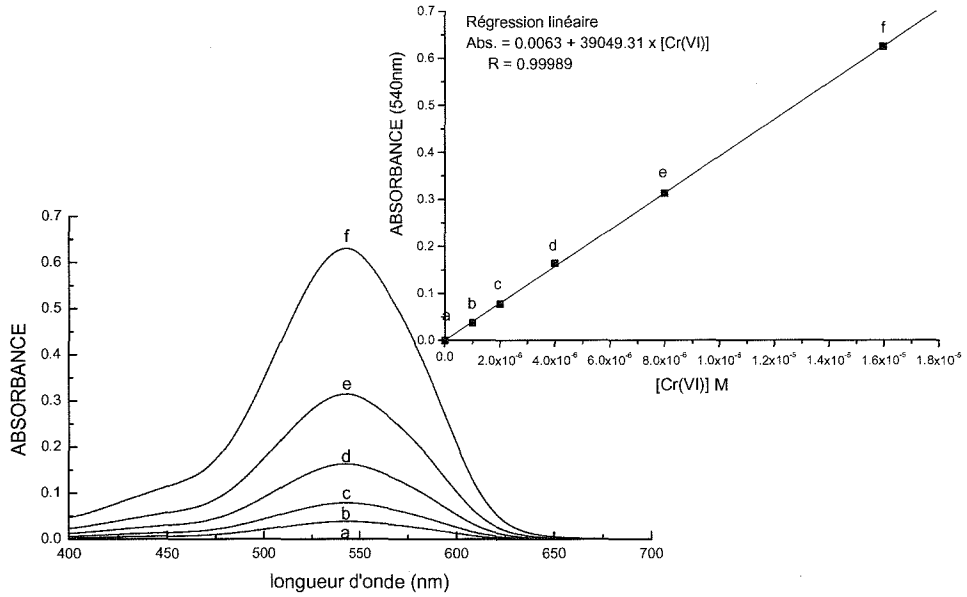
Dans chaque fiole de 25 ml (Cr6a à Cr6f) :

✓ *ajouter la quantité de solution (b) correspondante et diluer avec de l'eau distillée*

✓ *ajouter 2 ml de diphénylcarbazide, homogénéiser et conserver à l'obscurité 5 minutes*

✓ *compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, homogénéiser puis analyser.*

A.2.2. Exemple de droite d'étalonnage



A.2.3. Dosage des espèces du chrome au cours de l'oxydation de la pyrite

- Détermination de $[Cr(VI)]_t$:

  ✓ *dans une fiole de 25 ml, ajouter le filtrat (volume déterminé par pesée en supposant que d = 1) issu du prélèvement à l'instant t puis diluer avec de l'eau distillée*

  ✓ *ajouter 2 ml de diphénylcarbazide, homogénéiser et conserver à l'obscurité 5 minutes*

  ✓ *compléter avec de l'eau distillée jusqu' au trait de jauge, homogénéiser puis analyser.*

- Détermination de $[Cr(tot)]_t$:

  ✓ *dans une fiole de 25 ml, ajouter le filtrat (volume déterminé par pesée en supposant que d = 1) issu du prélèvement à l'instant t puis diluer avec de l'eau distillée*

  ✓ *porter à ébullition la solution*

  ✓ *ajouter goutte à goutte la solution de $KMnO_4$ jusqu' à l'obtention d'une couleur rouge persistante puis 100 µL de H_2SO_4 (95%)*

  ✓ *laisser la solution à ébullition pendant 5 minutes*

  ✓ *ajouter goutte à goutte la solution de NaN_3 jusqu'à décoloration de la solution*

  ✓ *laisser refroidir*

  ✓ *ajouter 2 ml de diphénylcarbazide, homogénéiser et conserver à l'obscurité 5 minutes*

  ✓ *compléter avec de l'eau distillée jusqu' au trait de jauge, homogénéiser puis analyser.*

A.3. Dosage des espèces du fer (Fe(II) et Fe(tot)) : méthode spectrométrique par la phénanthroline.

A.3.1. Protocole de dosage

- Réactifs :
  - ✓ *acide sulfurique concentré 95-97%*
  - ✓ *acétate d'ammonium (solution tampon)*
  - ✓ *acide acétique cristallisable (solution tampon)*
  - ✓ *1,10-Phénanthroline*
  - ✓ *sel de Mohr ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$) (solutions étalons de Fe(II))*
  - ✓ *hydroxylamine (réduction de Fe(III))*
- Préparation de la solution de 1,10-phénanthroline à 0,05 M :
  - ✓ *dans une fiole jaugée de 50 ml, ajouter 0,495g de 1,10-Phénanthroline puis diluer avec de l'eau distillée*
  - ✓ *dissoudre en chauffant (T< 60°C) puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. La solution est stable pendant une semaine si elle est conservée à l'abri de la lumière*
- Préparation de la solution tampon (pH à ~3,5) :
  - ✓ *dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter 5 g d'acétate d'ammonium puis diluer avec de l'eau distillée*
  - ✓ *ajouter 5 mL d'acide acétique puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge*
- Préparation de la solution mère de sel de Mohr à $1,79.10^{-3}$M (1):
  - ✓ *dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter 0,0708g de sel de Mohr puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge*
- Préparation de la solution d'hydroxylamine:
  - ✓ *dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter 0,7 g d'hydroxylamine puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge*

➢ Préparation des solutions étalons de Fe(II) (7 fioles de 50 ml) :

Fioles	Volume de (1) (µl)	[Fe(II)] (M)
Fe2a	0	0
Fe2b	250	$0,89.10^{-5}$
Fe2c	500	$1,79.10^{-5}$
Fe2d	1000	$3,58.10^{-5}$
Fe2e	1500	$5,37.10^{-5}$
Fe2f	2000	$7,16.10^{-5}$
Fe2g	2500	$8,95.10^{-5}$

Dans chaque fiole de 50 mL (Fe2a à Fe2g) :

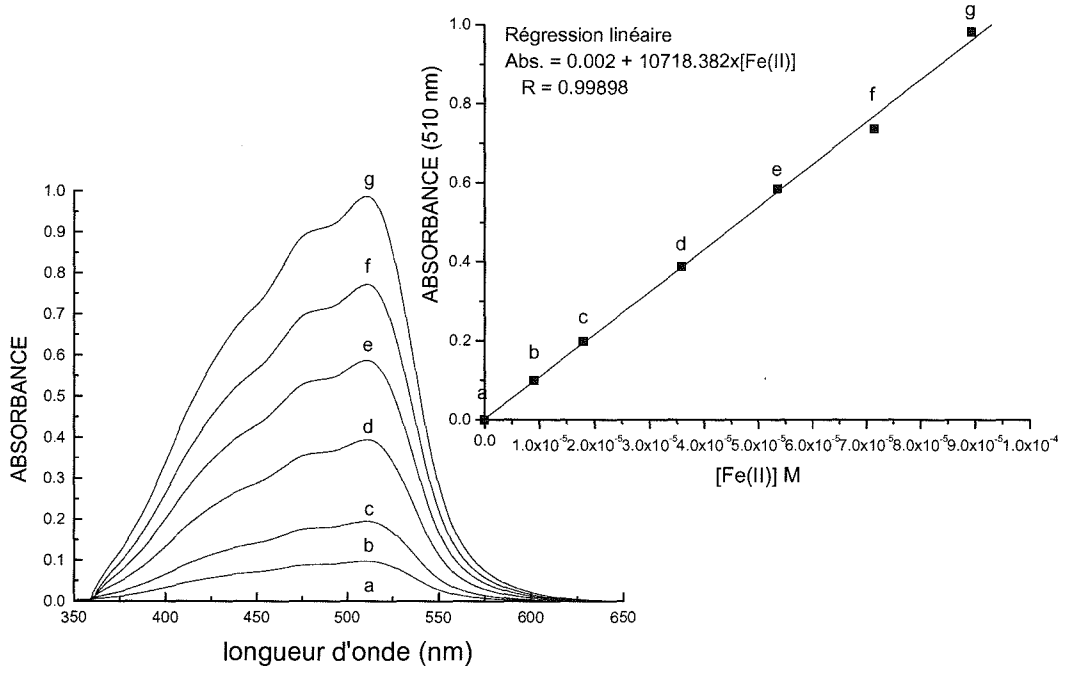
✓ *ajouter la quantité de solution (1) correspondante et diluer avec de l'eau distillée*

✓ *ajouter 2 ml de solution tampon et diluer avec de l'eau distillée*

✓ *ajouter 2 mL de phénantroline, homogénéiser et conserver à l'obscurité 5 minutes*

✓ *compléter avec de l'eau distillée jusqu' au trait de jauge, homogénéiser puis analyser*

A.3.2. Exemple de droite d'étalonnage



A.3.3. Dosage des espèces du fer au cours de l'oxydation de la pyrite

➢ Détermination de $[Fe(II)]_t$:

✓ *dans une fiole de 10 ml, ajouter le filtrat (volume déterminé par pesée en supposant que d = 1) issu du prélèvement à l'instant t*

✓ *ajouter 2 mL de solution tampon et diluer avec de l'eau distillée*

✓ *ajouter 2 mL de phénantroline, homogénéiser et conserver à l'obscurité 5 minutes*

✓ *compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, homogénéiser puis analyser.*

➢ Détermination de $[Fe(tot)]_t$:

✓ *dans une fiole de 10 ml, ajouter le filtrat (volume déterminé par pesée en supposant que d = 1) issu du prélèvement à l'instant t*

✓ *ajouter 2 mL de l'hydroxylamine puis attendre 5 minutes*

✓ *ajouter 2 mL de solution tampon et diluer avec de l'eau distillée*

✓ *ajouter 2 mL de phénantroline, homogénéiser et conserver à l'obscurité 5 minutes*

✓ *compléter avec de l'eau distillée jusqu' au trait de jauge, homogénéiser puis analyser*

✓ *compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, homogénéiser puis analyser.*

A.4. Chimie des principales espèces du soufre

Ces informations, tirées du livre de Charlot (1966) (« Les Méthodes de la Chimie Analytique »), donnent les propriétés d'oxydoréduction, de complexation et de dismutation des principales espèces du soufre en solution ($S_2O_3^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}).

✓ *Thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$)*

L'ion thiosulfate est réducteur (Eq. 1, Eq. 2), en milieu neutre ou peu acide, les oxydants tels que les ions ferriques, donnent quantitativement du tétrathionate ($S_4O_6^{2-}$) et les oxydants forts tels que les ions chromates donnent du sulfate ; en milieu alcalin, les thiosulfates sont toujours oxydés en sulfate.

Eq. 1 $2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2e^-$

Eq. 2 $S_2O_3^{2-} + 5H_2O = 2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^-$

L'ion thiosulfate peut être également oxydant (Eq. 3, Eq. 4) et la réduction peut avoir lieu en même temps que des réactions de dismutation (Eq. 5, Eq. 6).

Eq. 3 $S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- = 2S(0)_{(s)} + 3H_2O$

Eq. 4 $S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- = 2S^{2-} + 3H_2O$

Eq. 5 $HS_2O_3^- + H^+ = SO_{2(g)} + S(0)_{(s)} + H_2O$ (milieu acide)

Eq. 6 $S_2O_3^{2-} + H_2O = SO_4^{2-} + S^{2-} + 2H^+$ (milieu alcalin)

Les systèmes globaux d'oxydoréduction sont donc :

Eq. 7 $S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- = 2S(0)_{(s)} + 3H_2O$

Eq. 8 $2S_2O_3^{2-} + 4H^+ + 2e^- = S_2O_4^{2-} + 2S(0)_{(s)} + 2H_2O$

Eq. 9 $2S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 6e^- = S_2^{2-} + 3H_2O$

D'autre part, les thiosulfates donnent des complexes, plus ou moins stables, avec notamment les ions ferreux, ferriques et chromiques.

✓ *Dithionite ($S_2O_4^{2-}$)*

L'ion dithionite est réducteur, il est peu stable en solution aqueuse (Eq. 10, Eq. 11) et peut se dismuter (Eq. 12, Eq. 13) :

Eq. 10 $H_2S_2O_4 + 2H_2O = 2H_2SO_3 + 2H^+ + 2e^-$ (milieu acide)

Eq. 11 $S_2O_4^{2-} + 4OH^- = 2SO_3^{2-} + H_2O + 2e^-$ (milieu alcalin)

Eq. 12 $3S_2O_4^{2-} + 3H_2O = S(0)_{(s)} + 5SO_3^{2-} + 6H^+$

Eq. 13 $3S_2O_4^{2-} + 3H_2O = S^{2-} + 5SO_3^{2-} + 6H^+$

✓ *Sulfite (SO_3^{2-})*

L'ion sulfite est réducteur, il s'oxyde à l'air est forme en général $S_2O_6^{2-}$ (Eq. 14) et SO_4^{2-} (Eq. 15), la cinétique de réaction intervient parfois pour arrêter l'oxydation, au moins partiellement à $S_2O_6^{2-}$.

Eq. 14 $2SO_3^{2-} = S_2O_6^{2-} + 2e^-$

Eq. 15 $SO_3^{2-} + H_2O = SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$

L'ion sulfite peut également être oxydant, en milieu acide (Eq. 16), en milieu basique, $S_2O_4^{2-}$ formé peut aussi se dismuter (Eq. 12, Eq. 13) ce qui conduit aux systèmes globaux d'oxydoréduction Eq. 16, Eq. 17, Eq. 18, Eq. 19.

Eq. 16 $2H_2SO_3 + 2e^- + 2H^+ = HS_2O_4^- + 2H2O$

Eq. 17 $2SO_3^{2-} + 4H^+ + 2e^- = S_2O_4^{2-} + 2H_2O$

Eq. 18 $SO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- = S(0)_{(s)} + 3H_2O$

Eq. 19 $SO_3^{2-} + 6H^+ + 6e^- = S^{2-} + 3H_2O$

✓ *Sulfate (SO_4^{2-})*

L'ion sulfate est l'espèce du soufre la plus stable, c'est la forme la plus oxydée, il ne peut être oxydé en persulfate ($S_2O_8^{2-}$) que par voie électrochimique. Les thiosulfates et les sulfites sont oxydés directement en sulfate dans certaines conditions (Eq. 2, Eq. 6, Eq. 15) et les autres espèces soufrées, de manière indirecte, en passant par les espèces intermédiaires précédemment citées. L'ion sulfate peut former des complexes peu stables avec notamment les ions ferreux, ferriques et chromiques.

A.5. Dosage des sulfates, adaptation de la méthode au sulfate de baryum : méthode spectrométrique par la diphénylcarbazide

A.5.1. Protocole de dosage

- Réactifs :
  - ✓ *Acide sulfurique concentré 95-97 %*
  - ✓ *Acide chlorhydrique concentré 37 %*
  - ✓ *Soude (pastille)*
  - ✓ *1,5-diphénylcarbazide*
  - ✓ *Ethanol 95% en volume*
  - ✓ K_2CrO_4
  - ✓ $BaCl_2, 2H_2O$
  - ✓ Na_2SO_4 *(solutions étalons)*
- Préparation de la solution de 1,5-diphénylcarbazide, solution éthanoïque à 0,4 $g.L^{-1}$:
  - ✓ *dans une fiole jaugée de 200 ml, ajouter avec précaution 20 ml de* H_2SO_4 *à environ 100 ml d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée*
  - ✓ *dans une fiole jaugée de 50 ml, ajouter 0,1 g de 1,5-diphénylcarbazide dans environ 40 ml d'éthanol, dissoudre aux ultrasons (5 minutes) puis compléter avec de l'éthanol jusqu'au trait de jauge*
  - ✓ *dans un flacon nalgène de 500 ml, mélanger les deux solutions précédentes (*V_{total} *= 250 ml). La solution obtenue est stable 3 semaines conservée à ~4°C et à l'abri de la lumière*
- Préparation de la solution (a) de soude à 2 M :
  - ✓ *dans une fiole de 50 ml, dissoudre 2 g de soude puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge*
- Préparation de la solution (b) de SO_4^{2-} à 0,04 M :
  - ✓ *dans une fiole de 25 ml, dissoudre 0,1420 g de* Na_2SO_4 *puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge*

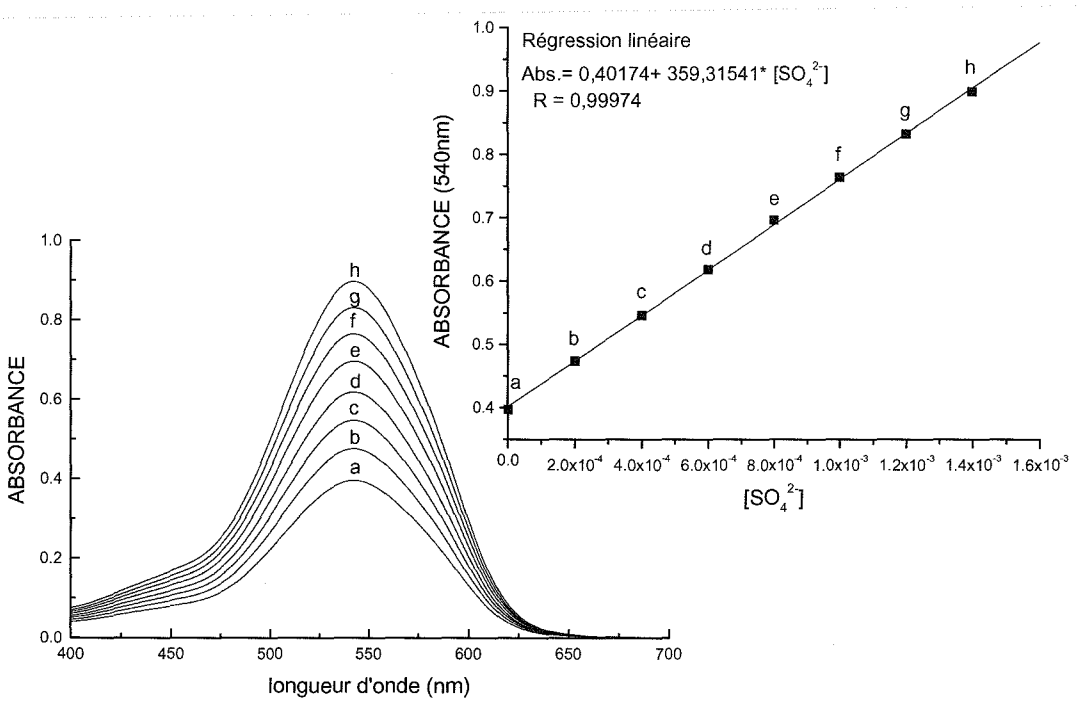
- Préparation de la solution (c) de Ba^{2+} à 0,16 M :
  - ✓ *dans fiole de 25 ml, dissoudre 0,9773 g de $BaCl_2$, $2H_2O$ avec 200µl de HCl puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge*
- Préparation de la solution (d) de Cr(VI) à 0,16 M :
  - ✓ *dans une fiole de 25 ml, dissoudre 0,5829 g de K_2CrO_4 puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge*
- Préparation des solutions étalons (8 fioles de 25 ml) :

Fioles	Volume de (a) (µl)	Volume de (b) (µl)	Volume de (c) (µl)	Volume de (d) (µl)	$[SO_4^{2-}]$ (M) après dil.
S(VI)a	500	0	312.5	625	0
S(VI)b	500	125	312.5	625	2.10^{-4}
S(VI)c	500	250	312.5	625	4.10^{-4}
S(VI)d	500	375	312.5	625	6.10^{-4}
S(VI)e	500	500	312.5	625	8.10^{-4}
S(VI)f	500	625	312.5	625	10.10^{-4}
S(VI)g	500	750	312.5	625	12.10^{-4}
S(VI)h	500	850	312.5	625	14.10^{-4}

Dans chaque fiole de 25 ml (S(VI)a à S(VI)h) :

- ✓ *ajouter successivement les quantités des solutions (a), (b), (c) et (d) en respectant impérativement l'ordre d'introduction des réactifs, compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge puis sonifier pendant 5 minutes*
- ✓ *filtrer (seringue 5 ml + filtre seringue 0,45 µm) chaque solution*
- ✓ *verser 250 µL du filtrat dans une fiole de 25 ml*
- ✓ *ajouter 2 mL de phénantroline, homogénéiser et conserver à l'obscurité 5 minutes*
- ✓ *compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, homogénéiser puis analyser.*

A.5.2. Exemple de droite d'étalonnage



A.5.3. Dosage des espèces soufrées sous forme de sulfates en fin d'expérience

➢ Détermination de $[SO_4^{2-}]_{20h}$:

✓ *dans une fiole de 5 ml, ajouter successivement :*

- *5 ml du filtrat obtenue en fin de l'expérience*
- *62,5 µl de solution (b)*
- *62,5 µl de solution (c)*
- *125 µl de solution (d)*

✓ *sonifier pendant 5 minutes*

✓ *filtrer (seringue 5 ml + filtre seringue 0,45 µm) chaque solution*

✓ *verser 250 µL du filtrat dans une fiole de 25 ml*

✓ *ajouter 2 mL de phénantroline, homogénéiser et conserver à l'obscurité 5 minutes*

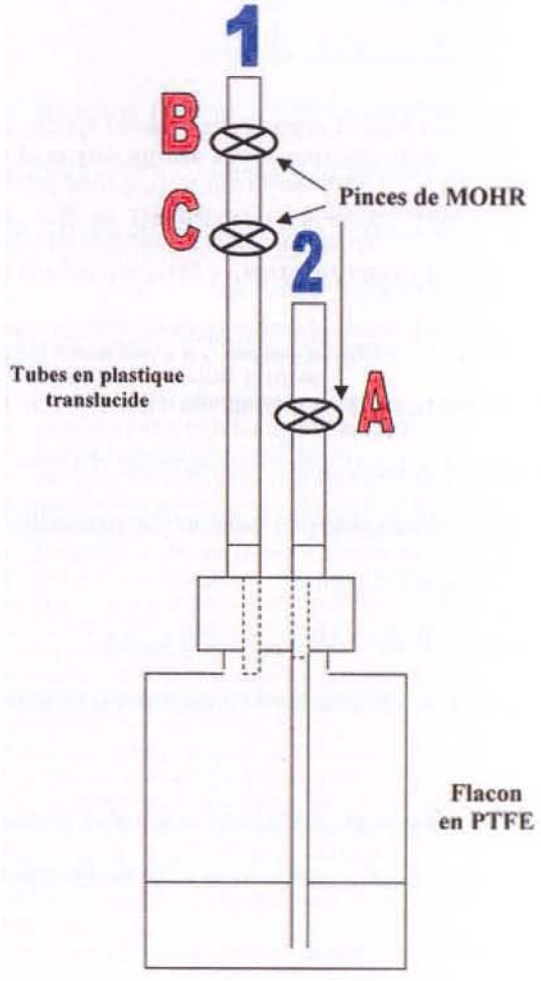
✓ *compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, homogénéiser puis analyser*

A.6. Protocole de lavage de la pyrite

A.6.1. Intérêt

Ce protocole de lavage élimine en surface de la pyrite des produits d'oxydation comme des sulfates et des (oxyhydr)oxydes de fer présents initialement. Il permet de s'affranchir de l'utilisation d'un caisson de pompage tout en restant à l'abri de l'oxygène de l'air. Un flacon « laveur » spécialement développé pour le lavage de la pyrite peut être également utilisé pour toutes autres phases minérales.

A.6.2. Présentation du flacon de lavage « fait maison »



Représentation schématique du flacon « laveur » de capacité 250 mL. Tous les éléments sont en matière plastique (Teflon® ou PTFE) exceptées les pinces de Mohr.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

A.6.3. Procédure de lavage

Respecter l'ordre des étapes suivantes :

- Faire circuler de l'argon pendant 10 minutes dans le flacon laveur (circulation 2→1)
- Fermer la vanne C puis la vanne A (légère surpression)
- Déconnecter le circuit 2 de la bouteille d'argon, puis ouvrir légèrement la vanne C permettant une légère décompression puis la refermer rapidement
- Connecter le circuit 2 sur le dispositif permettant d'obtenir de l'eau distillée, le mettre en fonctionnement puis ouverture successive des vannes A puis C lorsque l'eau s'écoule
- Fermer successivement les vannes C puis A et éteindre l'appareil fournissant de l'eau distillée lorsque la quantité d'eau prélevée est de 250 ml pour 1,2 g de pyrite. On évite ainsi que l'eau soit carbonatée
- Connecter le circuit 2 sur la bouteille d'argon
- Ouvrir la vanne de la bouteille puis rapidement et successivement les vannes A et C ce qui permet un dégazage de l'oxygène dissous (durée : 20 minutes)
- Fermer les vannes C, A puis la vanne de la bouteille de gaz d'argon. On obtient ainsi une eau dépourvue d'oxygène et de carbonates
- Introduire la poudre à laver dans le circuit 1, faire circuler de l'argon pendant 1 minutes sans obstruer complètement le circuit (la vanne C est toujours fermée)
- Connecter complètement le circuit 1 sur la bouteille d'argon, puis ouvrir rapidement la vanne C, l'augmentation du débit d'argon permet de propulser la poudre dans l'eau
- Fermer rapidement les vannes C puis B
- S'assurer que les vannes A, B et C sont bien fermées
- Installer le flacon « laveur » sur une table d'agitation (durée 2 heures)

Remarque : le système a été amélioré en installant une valve pneumatique de voiture sur le bouchon du flacon permettant ainsi un dégazage lors du lavage (dégagement de H_2S).

A.7. Spectres Raman de références d'(oxyhydr)oxydes de fer

A.7.1. Hématite

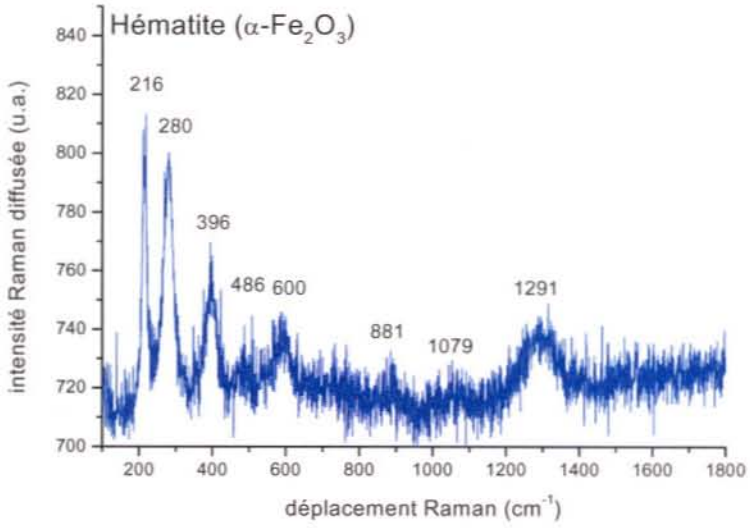


Figure A : Spectre Raman de la phase hématite (puissance laser < 5 mW, $\lambda_{excitateur}$ = 514 nm, mode triple soustractif, 3 x 120 secondes d'intégration par fenêtre spectrale, résolution spectrale : 2 cm^{-1}).

A.7.2. Magnétite

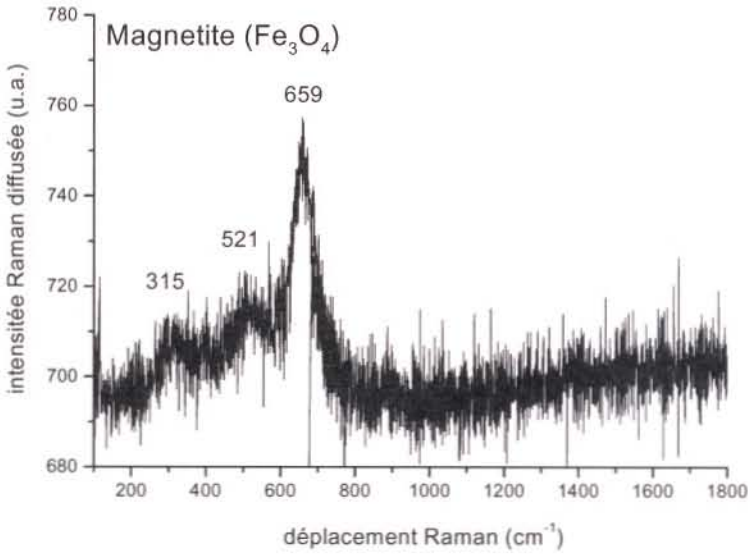


Figure B : Spectre Raman de la phase magnétite (puissance laser < 5 mW, $\lambda_{excitateur}$ = 514 nm, mode triple soustractif, 3 x 120 secondes d'intégration par fenêtre spectrale, résolution spectrale : 2 cm^{-1}).

A.7.3. Goethite

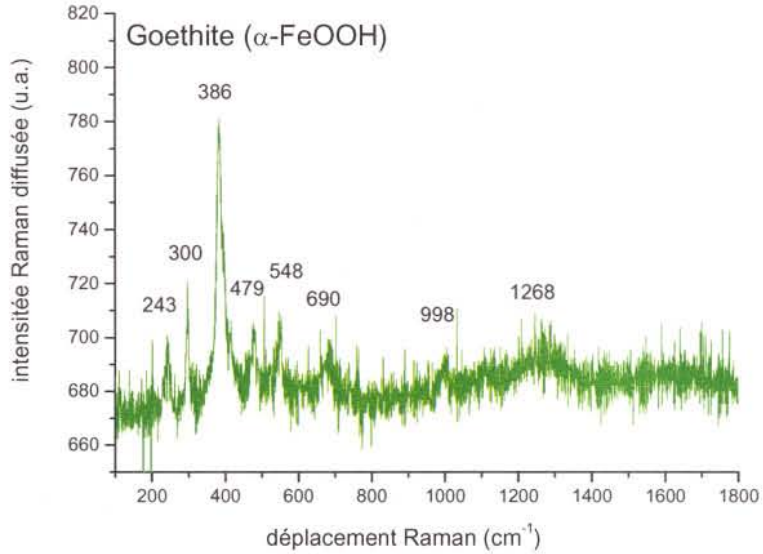


Figure C : Spectre Raman de la phase goethite (puissance laser < 5 mW, $\lambda_{excitateur}$ = 514 nm, mode triple soustractif, 3 x 120 secondes d'intégration par fenêtre spectrale, résolution spectrale : 2 cm^{-1}).

A.7.4. Lepidocrocite

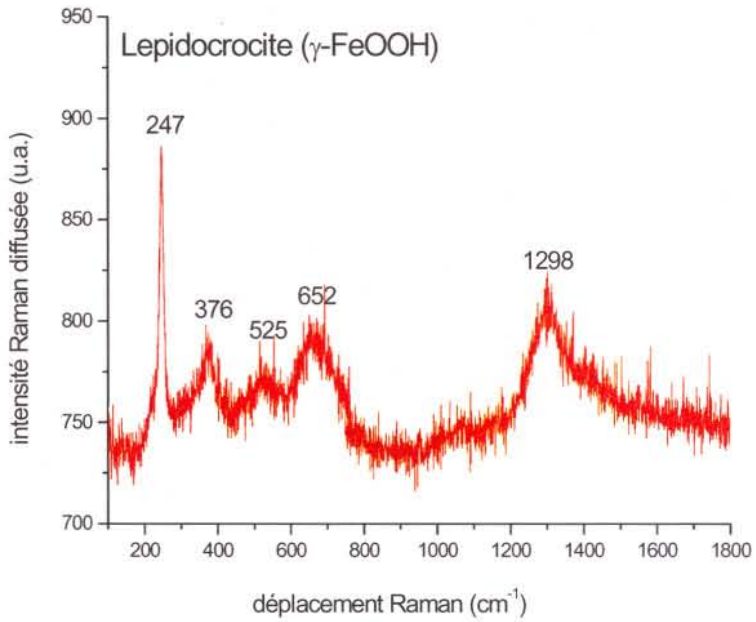


Figure D : Spectre Raman de la phase lepidocrocite (puissance laser < 5 mW, $\lambda_{excitateur}$ = 514 nm, mode triple soustractif, 3 x 120 secondes d'intégration par fenêtre spectrale, résolution spectrale : 2 cm^{-1}).

A.8. Analyse des spectres EXAFS

L'analyse des spectres par l'extraction des oscillations EXAFS, la transformée de Fourier, le filtrage et la simulation des fonctions sinusoïdales est réalisée grâce à la chaîne de programmes développée par Michalowicz (1990) sur Mac Intosh.

A.8.1. Extraction des oscillations EXAFS

Le calcul de $\chi(k)$ (k : vecteur d'onde du photoélectron) se déroule en plusieurs étapes :

- Extraction de la contribution de l'absorption atomique pure $\mu_1(E_{RX})$: l'absorption atomique $\mu_1(E_{RX})$ est modélisée par une fonction polynomiale de degré 2 à 6 (degré 5 sur la Figure E) entre les points C et D. C est appelé le point d'ancrage ou point d'accroche.
- Extrapolation de l'absorption de l'échantillon dans la zone de préseuil $\mu_0(E_{RX})$: l'absorption de l'échantillon dans la zone du préseuil peut être extrapolée par une droite $\mu_0(E_{RX}) = \alpha E_{RX} + \beta$, passant par les deux points A et B (Figure E). Si l'on utilise la méthode Lengeler-Heinserberg pour la normalisation du signal permettant d'obtenir $\chi(E_{RX})$, $\mu_0(E_{RX})$ est déduite par une expression analytique par la différence $\mu_1(E_{RX}) - \mu_0(E_{RX})$. Le point de départ est la valeur $\mu_1(E_0) - \mu_0(E_0)$; il faut alors choisir E_0 (point E sur la Figure E). L'avantage de cette méthode est que l'extrapolation de $\mu_0(E_{RX})$ par une droite influence peu le résultat final car la valeur de $\mu_1(E_{RX}) - \mu_0(E_{RX})$ est pratiquement indépendante de ce choix.

On obtient ainsi l'extraction de la partie EXAFS selon la relation :

Eq. 20
$$\chi(E_{RX}) = \frac{\mu(E_{RX}) - \mu_1(E_{RX})}{\mu_1(E_{RX}) - \mu_0(E_{RX})}$$

où $\mu(E_{RX})$ est l'absorption mesurée, $\mu_0(E_{RX})$ l'absorption de l'échantillon avant seuil extrapolée sur toute l'étendue du spectre (fond continu) et $\mu_1(E_{RX})$ l'absorption atomique (exempte d'oscillations EXAFS) de l'élément absorbant. Les valeurs de $\mu_0(E_{RX})$ et $\mu_1(E_{RX})$ sont estimées par le calcul à partir du spectre $\mu(E_{RX})$.

Le passage de $\chi(E_{RX})$ à $\chi(k)$ nécessite la détermination de l'énergie de seuil E_0 (point E correspondant au point d'inflexion du seuil sur la Figure E).

Eq. 21

$$k = \sqrt{\frac{2m(E_{RX} - E_0)}{\hbar^2}}$$

où m est la masse d'un électron et $\hbar$ la constante de Planck / 2π. Un exemple d'oscillations extraites est représenté sur la Figure F.

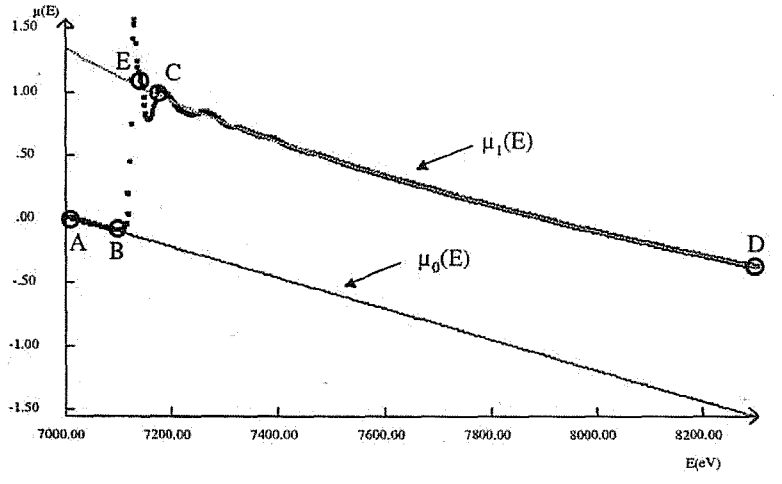


Figure E : Extraction des oscillations EXAFS.

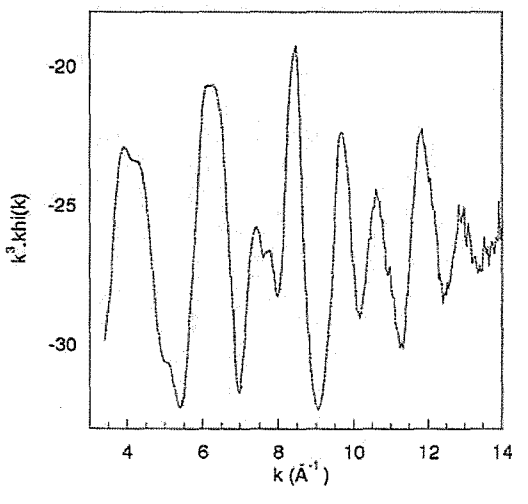


Figure F : Exemple d'oscillations EXAFS extraites du spectre d'absorption présenté en Figure E.

La validité du choix des différents paramètres (points A à E, degré du polynôme) ne peut pas être vérifiée uniquement par l'examen des oscillations $\chi(k)$. Une fois toutes

les extractions résultant en des oscillations divergentes ou mal centrées par rapport à l'axe k éliminées, le choix entre plusieurs extractions doit se faire par l'examen de la transformée de Fourier.

A.8.2. Transformée de Fourier

Les oscillations EXAFS sont considérées comme la somme des contributions des différentes couches d'atomes voisins au phénomène de rétrodiffusion. Pour extraire les informations structurales des oscillations EXAFS et pouvoir étudier les couches d'atomes voisins de manière individuelle, on utilise une double déconvolution.

La première déconvolution, par transformée de Fourier, fait passer de l'espace du vecteur d'onde du photoélectron éjecté de l'atome central (k) à l'espace des distances atomes rétrodiffuseurs- atomes absorbeurs (R).

Eq. 22

$$FDR = \left| FFT \left[\omega(k).k^n .\chi(k) \right]_{k\min}^{k\max} \right.$$

Cette transformation demande de faire un choix : il faut fixer n et délimiter une fenêtre de pondération $\omega(k)$ afin d'appliquer une transformée de Fourier sur une fonction bornée. Les fenêtres de pondération doivent avoir les mêmes bornes pour les spectres. La théorie EXAFS dans l'approximation de l'onde plane n'étant plus valable pour des valeurs plus faibles de k, la borne inférieure doit être comprise entre 3 et 4 $Å^{-1}$. Il ne faut cependant pas amputer le signal EXAFS ($k > 4$ $Å^{-1}$) car cette troncature limite l'information structurale accessible. De plus, la procédure de transformée de Fourier, suivie d'un filtrage, conduit à des effets de bords importants. Il vaut mieux prendre le maximum du signal EXAFS et ne le limiter que lors de la simulation. D'une manière générale, il est conseillé de choisir les bornes de la fenêtre de telle sorte qu'elles coïncident avec des zéros du signal EXAFS afin d'éviter les effets de bords et l'apparition de pics parasites.

Il existe deux grands types de fenêtre : fenêtre de Hamming (et Hanning) et fenêtre de Kaiser (utilisée dans cette étude). La forme de la fenêtre est paramétrée par un facteur de forme (τ dans le cas des fenêtres de Kaiser). La formule mathématique de

la fenêtre de Kaiser s'écrit (I_0 étant une fonction de Bessel modifiée d'ordre 0 et k_1 et k_2 les bornes de la fenêtre de pondération) :

Eq. 23

$$\omega(k) = \frac{I_0\left[\tau\sqrt{1-\left(\frac{2k-k_2-k_1}{k_2-k_1}\right)^2}\right]}{I_0(\tau)}$$

L'utilisation de la fenêtre de Kaiser permet de réduire les lobes secondaires, mais elle réduit également l'intensité des pics. L'ordre de la transformée de Fourier (exposant n de la fenêtre de pondération) peut être choisi en fonction de la nature de l'atomes. Etant donné que plus l'élément est léger plus l'amplitude de rétrodiffusion est faible aux hautes énergies (ou hautes valeurs de k), si la majorité des atomes rétrodiffuseurs sont des atomes légers, n sera pris égal à 3. Si au contraire les atomes rétrodiffuseurs ont des numéros atomiques élevés (Z > 57) n sera pris égal à 1. On peut appliquer cette règle, mais on peut également faire l'essai de deux ou même trois ordres de transformée de Fourier et sélectionner visuellement l'ordre le mieux approprié au cas traité.

La fenêtre de distribution radiale obtenue (Figure G) est décalée en distance par rapport aux valeurs cristallographiques en raison des termes de déphasage dans la fonction d'interférence subie par le photoélectron. Les pics principaux correspondent aux différences couches d'atomes voisins.

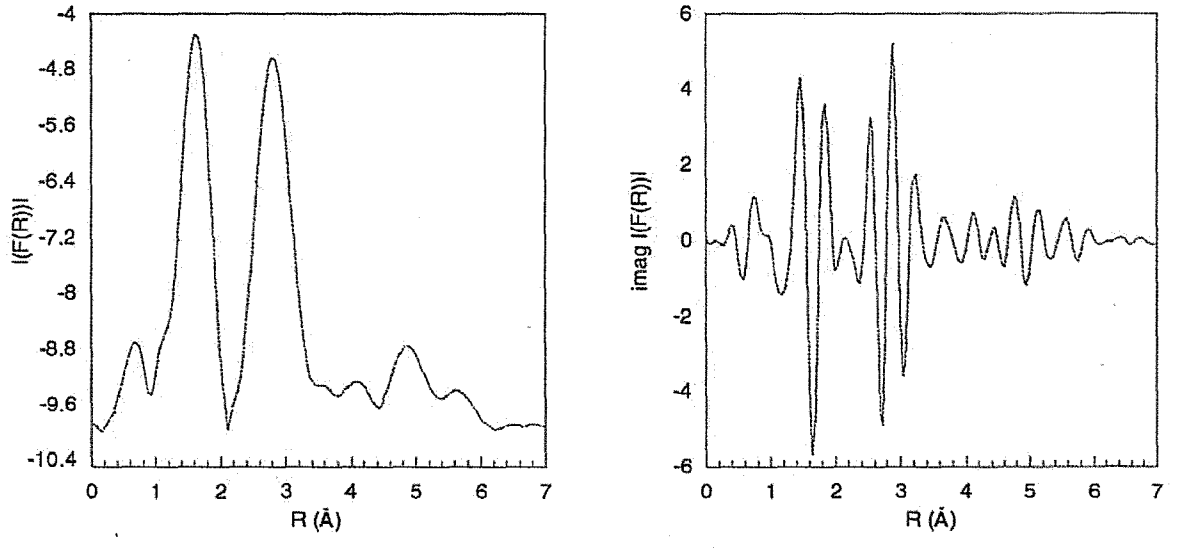


Figure G : Module et partie imaginaire d'une transformée de Fourier (d'ordre 3 sur l'intervalle (3-14) avec une fenêtre de Kaiser de pondération de Kaiser τ = 3).

A.8.3. Extraction des contributions EXAFS individuelles : filtrage

La seconde déconvolution est le filtrage par transformée de Fourier inverse, procédure qui repose sur la propriété de réciprocité de la transformée de Fourier. Elle permet d'isoler les pics un à un et de les traiter séparément, tout du moins dans un premier temps. Cette transformée inverse tient compte du fait que la transformée de Fourier directe a été calculée après avoir multiplié le signal du spectre $k\chi(k)$ par $k^{n-1}\omega(k)$. Le filtrage se fait donc avec correction de fenêtre.

Eq. 24

$$k\chi'(k) = \frac{TF^{-1}(\omega'(R)TF(\omega(k)k^n\chi(k)))}{\omega(k)k^{n-1}}$$

Les contributions individuelles sont caractérisées par l'atome rétrodiffuseur. Ainsi, l'amplitude de rétrodiffusion des atomes de la première sphère de coordination est importante aux faibles valeurs de k (Figure H), alors que l'amplitude de rétrodiffusion des atomes de la deuxième sphère de coordination est faible aux valeurs de k faibles, et forte aux moyennes valeurs de k (Figure I).

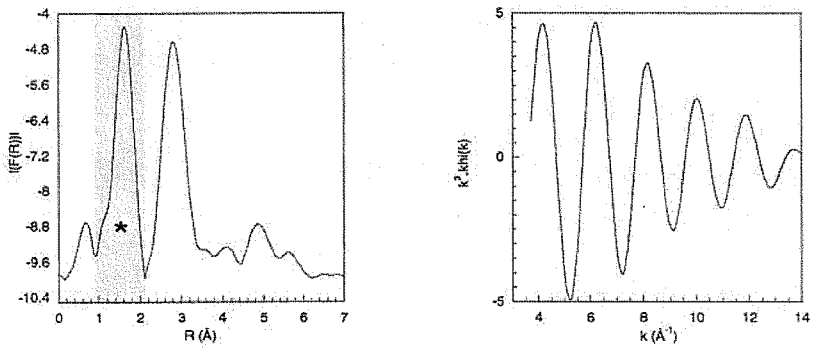


Figure H : Extraction des contributions EXAFS individuelles : contribution des atomes de la première sphère de coordination *.

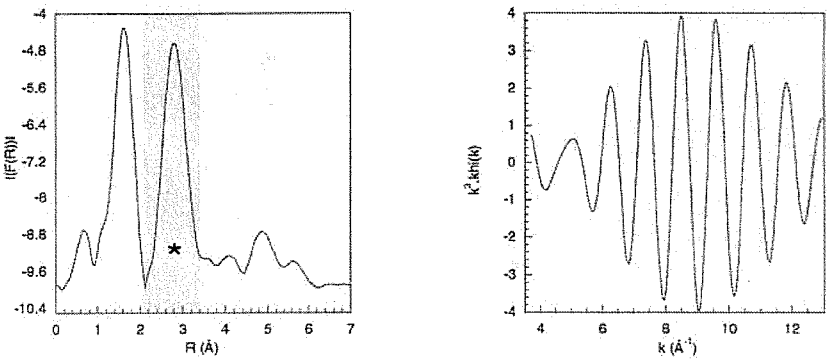


Figure I : Extraction des contributions EXAFS individuelles : contribution des atomes de la deuxième sphère de coordination *.

La Figure J montre l'importance relative de chacune des deux contributions par rapport au signal EXAFS total. La contribution des atomes voisins de la première sphère est très importante et ce, surtout aux basses valeurs de k. Celle des atomes de la deuxième sphère est plus faible, elle est surtout significative aux valeurs moyennes de k.

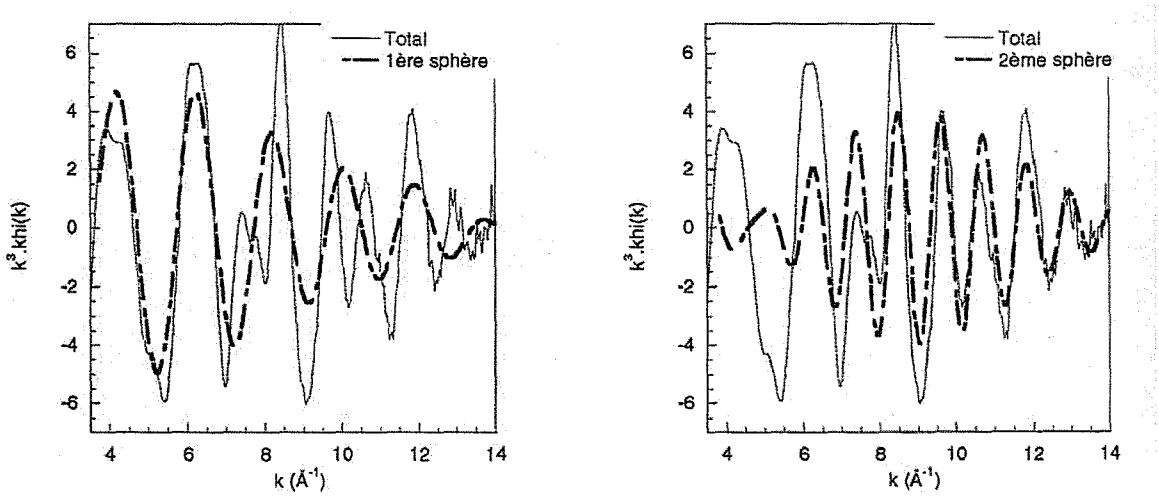


Figure J : Contributions des couches d'atomes voisins au signal EXAFS total.

A.8.4. Simulation des oscillations EXAFS

Le critère généralement admis pour comparer un spectre EXAFS expérimental et un spectre théorique est la minimisation de la fonction des moindres carrés :

Eq. 25
$$F(P_i) = \sum_k \omega(k)\left[\chi_{\exp}(k) - \chi_{th}(k, P_i)\right]^2$$

où P_i désigne l'ensemble des paramètres à affiner et ω(k) une pondération. La somme s'effectue principalement sur l'ensemble des points expérimentaux. Le facteur d'accord est défini par l'expression :

Eq. 26
$$\rho = \frac{\sum_k \omega(k)\left[\chi_{\exp}(k) - \chi_{th}(k, P_i)\right]^2}{\sum_k \omega(k)\left[\chi_{\exp}(k)\right]^2}$$

La détermination des écarts de distances entre deux couches de voisins suit la loi suivante :

Pour des systèmes présentant des écarts de distances ΔR entre deux couches (nature des voisins identiques), on peut déterminer directement cet écart en relevant la position d'un nœud de battement sur la contribution EXAFS (ou brisure dans la phase extraite de cette contribution) :

Eq. 27 $k_{nœud} = \pi/2\Delta R$

Par exemple, si $k_{nœud} = 14$ Å^{-1}, ΔR doit être supérieur à 0,11 Å pour être visible.

Rappel : $\chi(k) = \sum \frac{N_j.S_i(k)F_j(k)}{k.R_j^2} \times e^{-2\sigma_j^2.k^2} \times \sin\left(2k.R_{ij} + \phi_{ij}(k)\right) \times e^{-2R_j/\lambda_j}$

Les paramètres d'amplitude sont N_j, σ_j, λ_j et $S_i.N_j$ et S_i ; ils agissent comme des paramètres d'échelle. Leur modification agit comme facteur d'homothétie sur l'ensemble du spectre. Pour un spectre à plusieurs couches, S_i est le seul terme global. Les valeurs de N_j définissent les rapports entre contributions des couches successives. Ces deux paramètres sont évidemment fortement couplés et en fait, il faut considérer leur produit N_jS_i comme le véritable paramètre d'homothétie indépendant. Enfin, il ne faut pas oublier que le facteur d'amplitude est aussi dépendant de R_j.

Lorsque le terme de Debye-Waller σ_j augmente, l'amortissement augmente et donc le signal diminue, surtout pour les valeurs élevées de k.

Une augmentation du libre parcours moyen λ_j provoque une diminution du signal EXAFS, surtout aux faibles valeurs de k.

Parce que σ_j et λ_j n'agissent pas sur le même domaine de k, il est possible de les ajuster simultanément. Cependant, l'effet global d'une variation de ces deux paramètres est fortement corrélé à celui d'une modification de N_j ou S_i. Ces trois ou quatre paramètres ne pouvant pas être ajustés en même temps, la procédure est la suivante :

- ajustement de S_i et de λ_j sur un composé modèle, proche du composé inconnu. Les valeurs de N_j et σ_j sont ici fixées à leurs valeurs connues.

- ajustement de N_j et σ_j du composé inconnu, les valeurs de S_i et de λ_j étant fixées aux valeurs obtenues sur le composé modèle.

Les paramètres de phase interviennent dans l'expression $\sin(2k.R_{ij}+ \phi_{ij}(k))$. La phase peut varier si on modifie R_{ij} ou k. Lorsque R augmente, la fréquence des oscillations EXAFS augmente. La variation de l'énergie de seuil E_0 modifie l'échelle des k.

Ainsi, la variation de k est d'autant plus sensible que k est petit et une variation ΔE_0 positive conduit à une contraction, donc une augmentation de la fréquence υ_{th} du spectre théorique. Pour ajuster ce spectre théorique au spectre expérimental, il est nécessaire de diminuer la fréquence υ_{th} en diminuant R_{ij}, fonction décroissante de ΔE_0.

L'affinement des paramètres EXAFS doit impérativement être le résultat d'une série d'essais avec des valeurs initiales des paramètres variées. La solution retenue devra correspondre au meilleur choix parmi les différentes solutions mathématiques obtenues. Pour effectuer ce choix, on peut s'appuyer sur les remarques suivantes :

- un affinement préalable sur des composés modèles, afin de délimiter le domaine de variation de R, ΔE_0 et des paramètres d'amplitude est indispensable.
- dans un domaine de valeurs de R et de ΔE_0 acceptables, il y a un nombre discret et fini de solutions. Ces solutions vérifient la règle de décroissance de R avec ΔE_0.
- parmi ces solutions, il faut choisir un résultat physiquement acceptable : une distance trop courte ou trop longue avec un E_0 très éloigné du seuil peut être suspecte.

A.9. Etude cinétique de l'élimination du chrome (VI) par la pyrite

La plupart des études cinétiques ont été effectuées en phase homogène avec les ions ferreux (Schlautman et Han, 2001 ; Fendorf et Li, 1996 ; Buerge et Hug, 1997 ; Pettine et *coll.*, 1998b). Plusieurs lois de vitesse ont été proposées en tenant compte du pH, de la concentration de chrome (VI), de la force ionique et de la température. L'étude cinétique de la réduction du chrome (VI) par les phases minérales est davantage complexe car il faut appréhender, en plus des processus d'oxydo-réduction en phase liquide, ceux intervenant à l'interface solide/ liquide. Des lois cinétiques de la réduction du chrome (VI) par des phases minérales sont abordées de manière anecdotique dans la littérature. On peut principalement citer les travaux de Williams et *coll.* (2001) et de Bond et *coll.* (2003) sur les rouilles vertes.

Cette étude n'a pas la prétention de donner une loi de vitesse, en effet, essentiellement les ordres initiaux partiels de réaction du chrome (VI), de la pyrite et de H_3O^+ ont été déterminés. La constante de vitesse n'a pas été évaluée car sa détermination nécessite de mener des expériences à différentes températures. De plus, sa valeur doit vraisemblablement varier selon la nature et la teneur des différentes impuretés présentes dans l'échantillon de pyrite considéré, qui peuvent contribuer ou non à l'élimination du chrome (VI).

La vitesse initiale de réduction du chrome (VI) par la pyrite peut être décrite par une expression cinétique de la forme :

Eq. 28 $$V_0 = -\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = k_0\,[Cr(VI)]^a\,\{FeS_2\}^b\,[H_3O^+]^c \quad (mol.L^{-1}.s^{-1})$$

k_0 est la constante de vitesse initiale, son unité est fonction des ordres initiaux de réaction a, b et c, respectivement du chrome (VI), de la pyrite et de H_3O^+. Les concentrations en chrome (VI) et H_3O^+ sont exprimées en mole.L^{-1}, celle de la pyrite en $m^2.L^{-1}$ (Eq. 29) afin de tenir compte de sa surface spécifique A, grandeur importante dans les études cinétiques en phase hétérogène.

Eq. 29 $$\{FeS_2\} = [FeS_2] \times A \quad ([FeS_2], g.L^{-1};\ A, m^2.g^{-1})$$

Les valeurs de a, b et c ont été déterminées à partir des données présentées dans la Partie IV.2.1.2. portant sur l'influence de paramètres physico-chimiques sur la réduction du chrome (VI) sous barbotage d'argon.

A.9.1. Ordre initial de réaction du chrome (VI)

Pour une concentration en H_3O^+ et une teneur en pyrite constantes, la loi de vitesse Eq. 28 s'exprime sous la forme :

Eq. 30 $$V_0 = -\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = k_{0\,apparent}\,[Cr(VI)]^a \quad (mol.L^{-1}.s^{-1})$$

En supposant l'ordre initial du chrome (VI) a égale à 1 et après intégration de l'expression Eq. 30, on obtient :

Eq. 31 $$\ln([Cr(VI)]_t) = -k_{0\,apparent} \times t + \ln([Cr(VI)]_0)$$

Le graphique de la Figure K, représentant le logarithme népérien de la concentration en chrome (VI) en fonction du temps de réaction pour deux concentrations initiales en chrome (VI), indique une relation linéaire entre ces deux grandeurs. La valeur de la constante initiale apparente de réaction (coefficient directeur) est identique quelle que soit la concentration initiale en chrome (VI), $k_{0\,apparent}$ est égale à $2{,}8\times10^{-3}\ s^{-1}$.

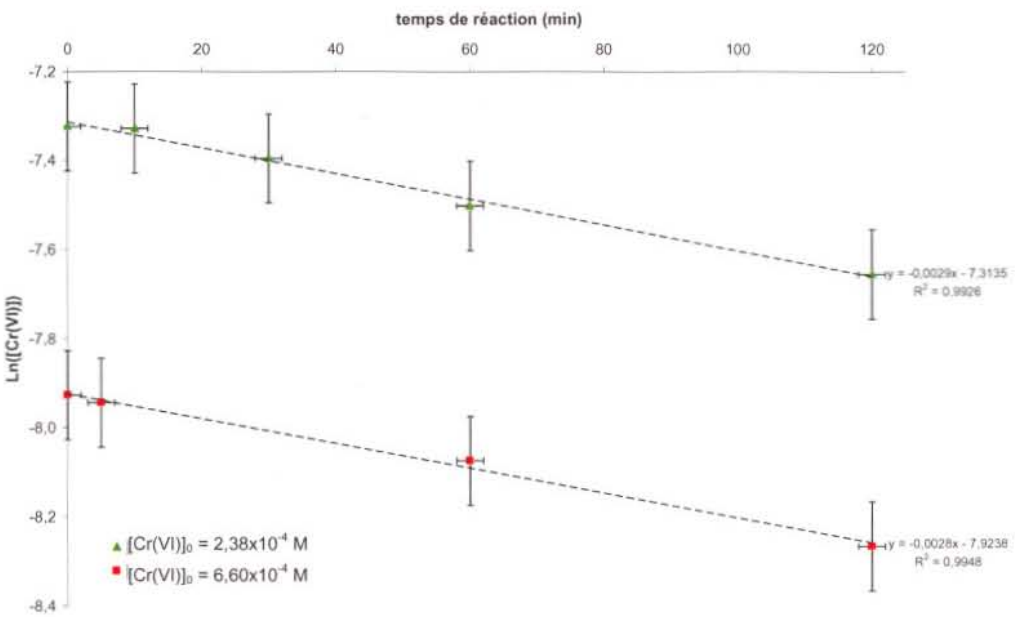


Figure K: Détermination de l'ordre initial de réaction du chrome (VI) dans le processus d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) (supposition ordre 1) (pH = 2, $[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, $[NaClO_4]$ = 0,1 M, barbotage d'argon).

En supposant que a est égal à 0 et après intégration de l'expression Eq. 30, on obtient :

Eq. 32 $$[Cr(VI)]_t = -k_{0\,apparent} \times t + [Cr(VI)]_0$$

La représentation graphique de la concentration en chrome (VI) en fonction du temps de réaction ne révèle pas une relation linéaire entre ces deux grandeurs et par conséquent a est différent de 0.

De même, si une relation linéaire existait entre l'inverse de la concentration en chrome (VI) et le temps de réaction (Eq. 33) alors a serait égal à 2 or ce n'est pas le cas.

Eq. 33 $$\frac{1}{[Cr(VI)]_t} = k_{0\,apparent} \times t + \frac{1}{[Cr(VI)]_0}$$ (intégration de Eq. 30, a = 2)

Ces deux vérifications confirment que l'ordre initial partiel du chrome (VI) est bien de 1 dans la loi de vitesse Eq. 28.

A.9.2. Ordre initial de réaction de la pyrite

A valeurs de pH et concentration initiale en chrome (VI) fixées, la loi de vitesse Eq. 28 s'exprime sous la forme :

Eq. 34 $$V_0 = -\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = k'_{0\,apparent}\,[Cr(VI)]^1 \{FeS_2\}^b \qquad (mol.L^{-1}.s^{-1})$$

Après intégration de l'expression Eq. 34, on obtient :

Eq. 35 $$\ln([Cr(VI)]_t) = \underbrace{-k'_{0\,apparent}\,\{FeS_2\}^b}_{k_{app}} \times t + \ln([Cr(VI)]_0)$$

Les coefficients directeurs (k_{app}) des droites ln([Cr(VI)]) en fonction du temps de réaction, déterminés pour trois teneurs de pyrite différentes (Figure L(a)), permettent d'obtenir l'ordre initial de la pyrite b qui est le coefficient directeur de la droite définie par :

Eq. 36 $$\ln(k_{app}) = b \times \ln([FeS_2]) - \ln(k'_{0\,apparent})$$

La représentation graphique de $\ln(k_{app})$ en fonction de $\ln([FeS_2])$ présentée en Figure L(b) indique que b est égal à 0,3 dans la loi de vitesse Eq. 28.

S.C.D. - U.H.P. NANCY
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54601 VILLERS-LES-NANCY

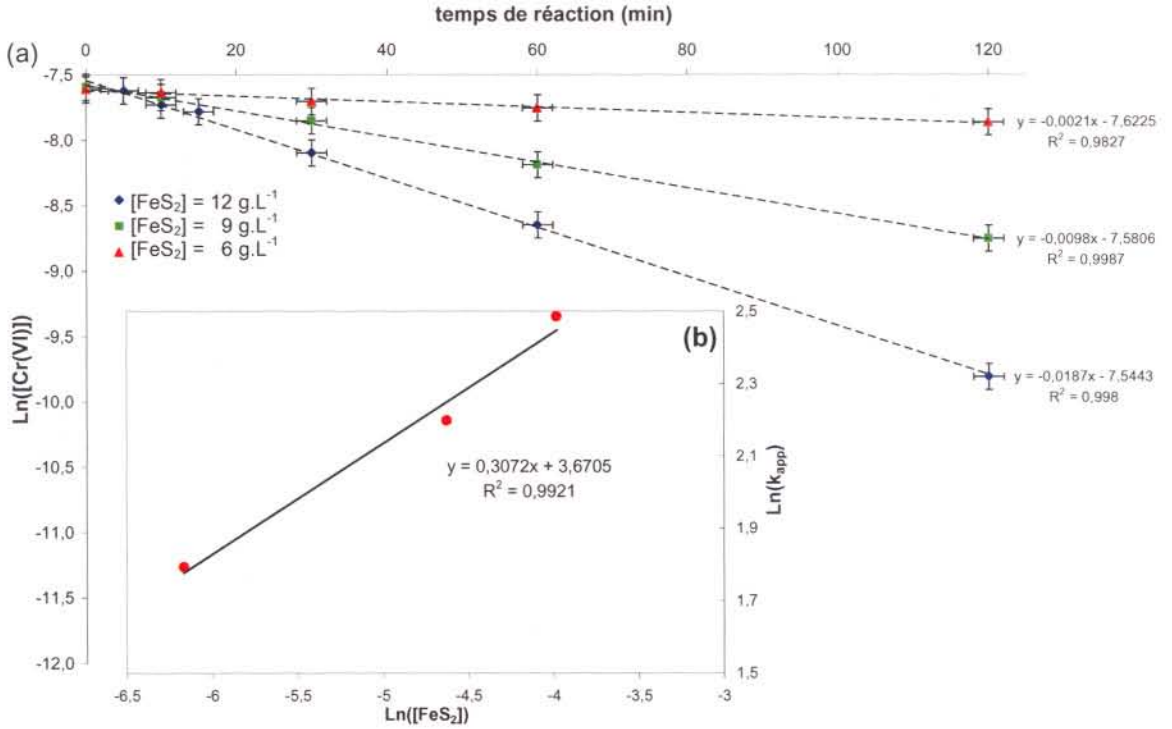


Figure L : Détermination de l'ordre initial de réaction de la pyrite dans le processus d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) : (a) ln([Cr(VI)) en fonction du temps de réaction pour des teneurs en pyrite de 6, 9 et 12 $g.L^{-1}$ (pH = 5,0, $[Cr(VI)]_0 = 5{,}0\times10^{-4}$M, $[NaClO_4]$ = 0,1 M, barbotage d'argon), (b) ln ($[FeS_2]$) en fonction de $\ln(k_{app})$.

A.9.3. Ordre initial partiel de H_3O^+

La valeur de c est déterminée à teneur en pyrite et concentration initiale en chrome (VI) constantes et la loi de vitesse Eq. 28 s'exprime alors sous la forme :

Eq. 37 $$V_0 = -\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = k''_{0\,apparent}\,[Cr(VI)]^1\,[H_3O^+]^c \quad (mol.L^{-1}.s^{-1})$$

Après intégration de l'expression Eq. 37, on obtient :

Eq. 38 $$\ln([Cr(VI)]_t) = \underbrace{-k''_{0\,apparent}\,[H_3O^+]^c}_{k'_{app}} \times t + \ln([Cr(VI)]_0)$$

Les coefficients directeurs (k'_{app}) des droites ln([Cr(VI)]) en fonction du temps de réaction obtenus pour une gamme de pH comprise entre 2,0 et 7,0 (Figure M(a)) permettent de déterminer la valeur de l'ordre initial de H_3O^+ qui est le coefficient directeur de la droite $\ln(k'_{app})$ en fonction de $\ln([H_3O^+])$ représentée en Figure M(b). H_3O^+ a donc un ordre de réaction de 4,5 dans la loi de vitesse Eq. 28.

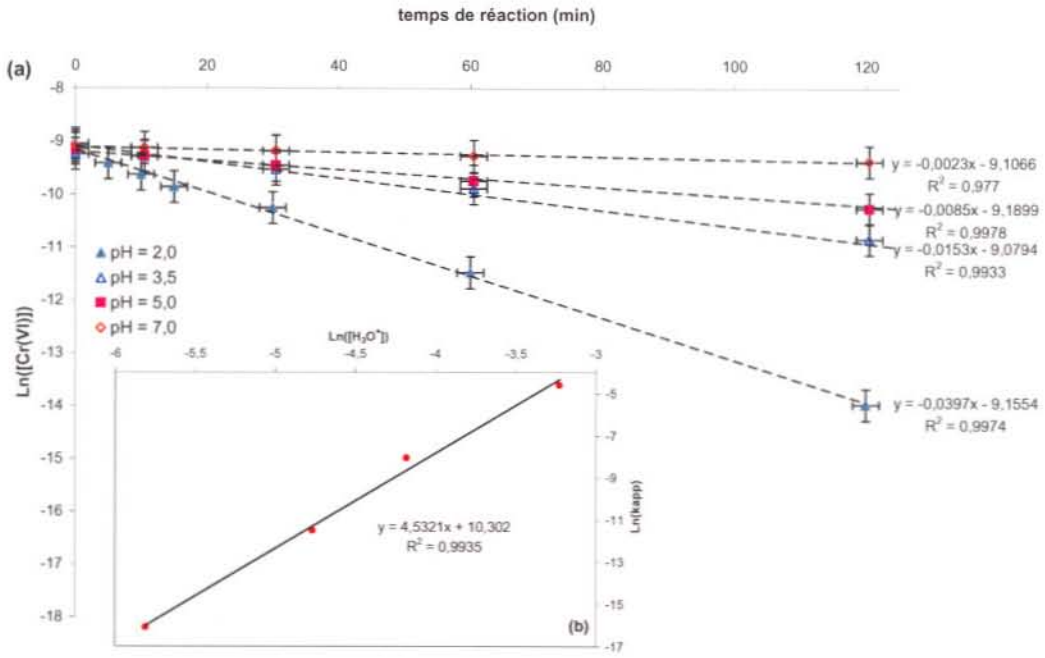


Figure M : Détermination de l'ordre initial de réaction de H_3O^+ dans le processus d'oxydation de la pyrite par le chrome (VI) : (a) ln([Cr(VI)) en fonction du temps de réaction pour une gamme de pH comprise entre 2,0 et 7,0 ($[FeS_2]$ = 6g.L^{-1}, $[Cr(VI)]_0$ = 1,0x10^{-4}M, $[NaClO_4]$ = 0,1 M, barbotage d'argon), (b) ln ($[H_3O^+]$) en fonction de ln(k_{app}).

Pour des valeurs de pH supérieures à 7,0, la représentation graphique de ln([Cr(VI)]) en fonction du temps de réaction n'indique pas une relation linéaire entre ces deux grandeurs : l'ordre initial de réaction du chrome (VI) n'est donc plus égal à 1. Par conséquent, les ordres initiaux déterminés ne sont plus valables pour des valeurs de pH supérieures à 7,0.

A.9.4. Bilan

La vitesse initiale de réduction du chrome (VI) par la pyrite, sur une gamme de pH comprise entre 2,0 et 7,0, est donc décrite par l'expression :

Eq. 39 $$V_0 = -\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = k_0\,[Cr(VI)]^1\,\{FeS_2\}^{0,3}\,[H_3O^+]^{4,5} \quad (mol.L^{-1}.s^{-1})$$

Cette loi met en évidence l'effet inhibiteur important du pH sur la vitesse initiale de réduction du chrome (VI) par la pyrite. Une augmentation de la valeur du pH de 2 à 3 a pour conséquence de diminuer la vitesse initiale d'un facteur d'environ 3.10^4. Cette expression est valable pour des teneurs en pyrite et des concentrations initiales en chrome (VI) inférieures ou égales à respectivement 12 g.L^{-1} et 6,6x10^{-4}M.

A.10. Schéma d'un réacteur sous atmosphère contrôlée pour le suivi *in situ* de l'oxydation de la pyrite en phase aqueuse par spectroscopie Raman confocal

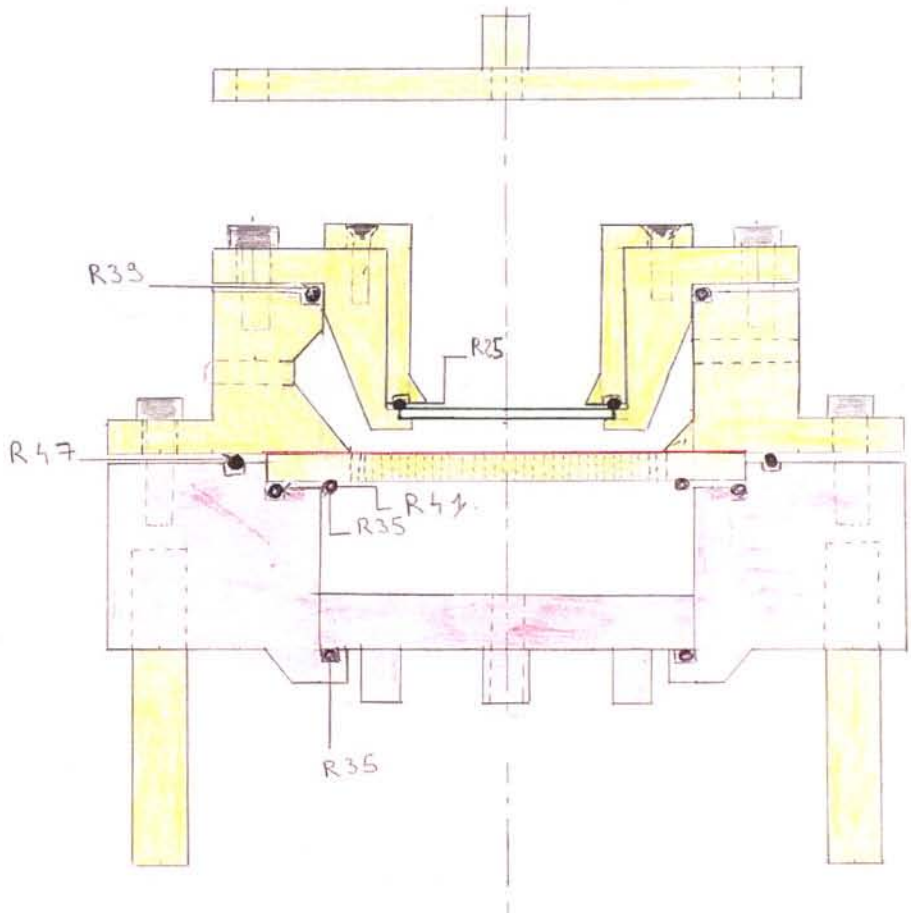
A.10.1. Vue d'ensemble du réacteur

Boulonnerie nylon Torx : 6x30 (3), 6x20 (3), 4x15 (3)

Joints : R 39 (5,33x75,57x86,23) (1), R25 (3,60x34,10x41,30) (1)

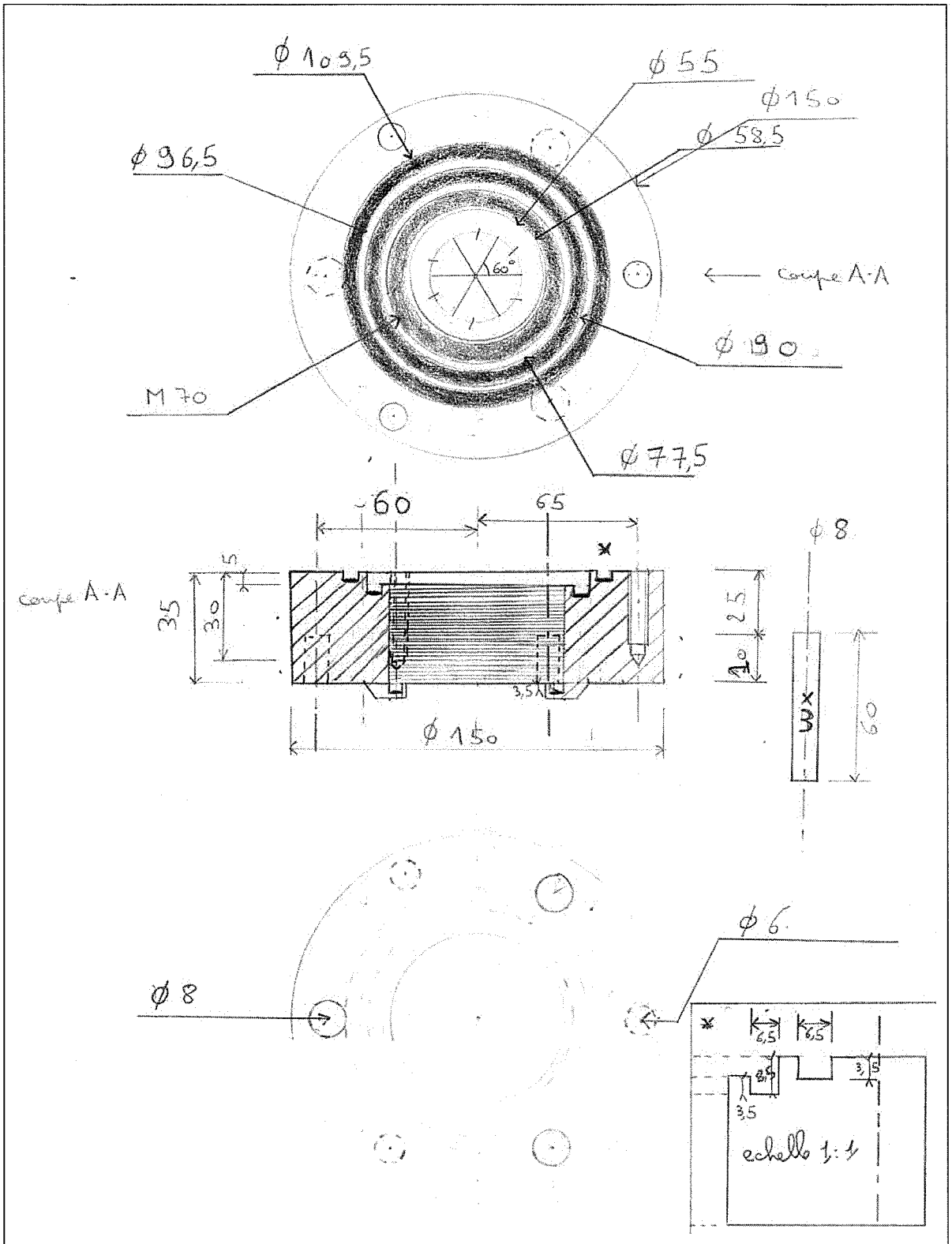
R 47 (5,33x97,79x108,45) (1), R41 (5,33x78,74x89,40) (1)

R 35 (5,33x59,96x70,35) (2)



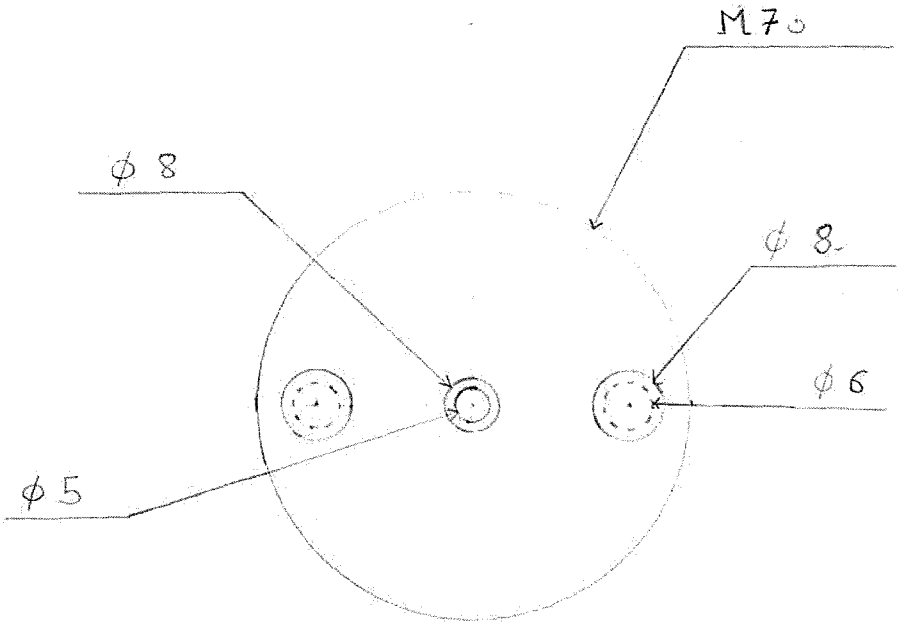
Dessiné par	LCPME	Date : 10/12/04	Feuille 1/7
DEMOISSON F.	échelle 1 :1	Vue d'ensemble du réacteur	

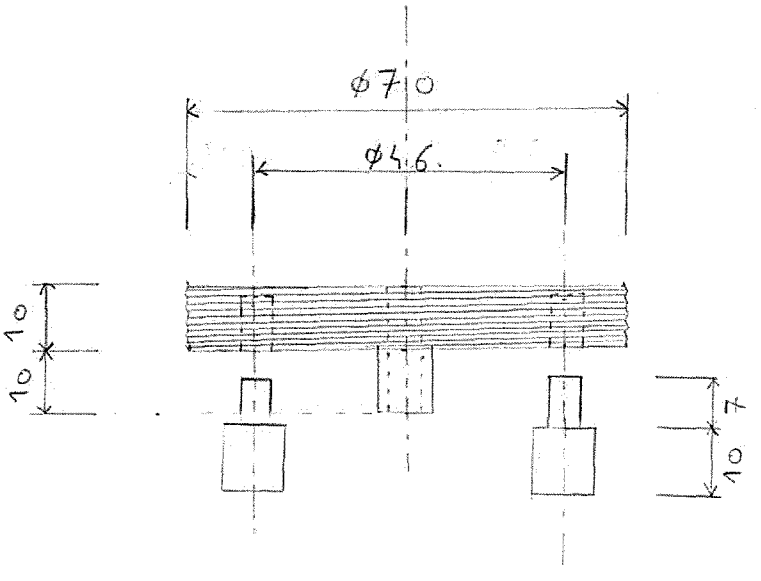
A.10.2. Partie inférieure du réacteur



Dessiné par	LCPME	Date : 10/12/04	Feuille 2/7
DEMOISSON F.	échelle 1 :2	Partie inférieure du réacteur	

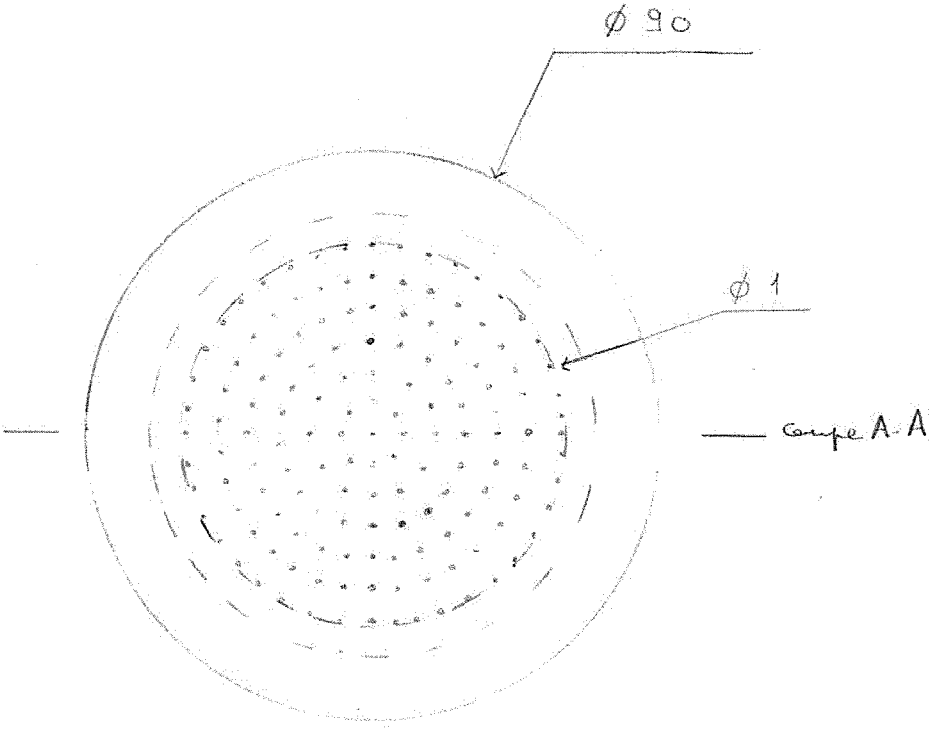
A.10.3. Piston inférieur du réacteur

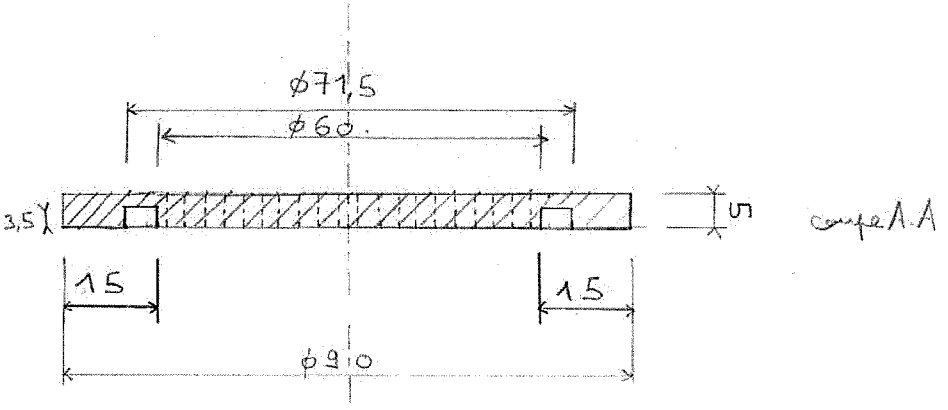




Dessiné par	LCPME	Date : 10/12/04	Feuille 3/7
DEMOISSON F.	échelle 1 :1	Piston inférieur du réacteur	

A.10.4. Support filtre du réacteur

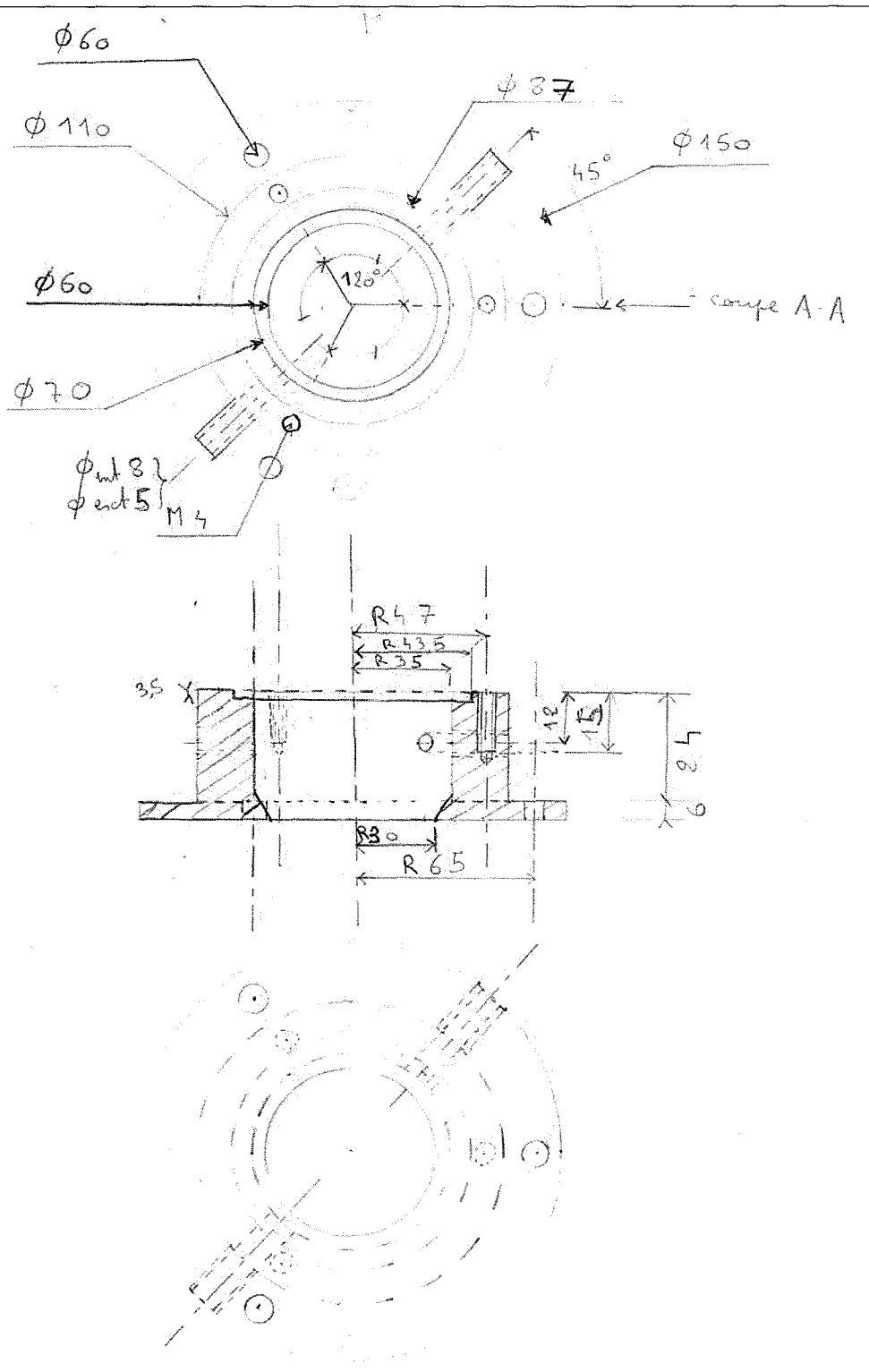




Dessiné par	LCPME	Date : 10/12/04	Feuille 4/7
DEMOISSON F.	échelle 1 :1	Support filtre du réacteur	

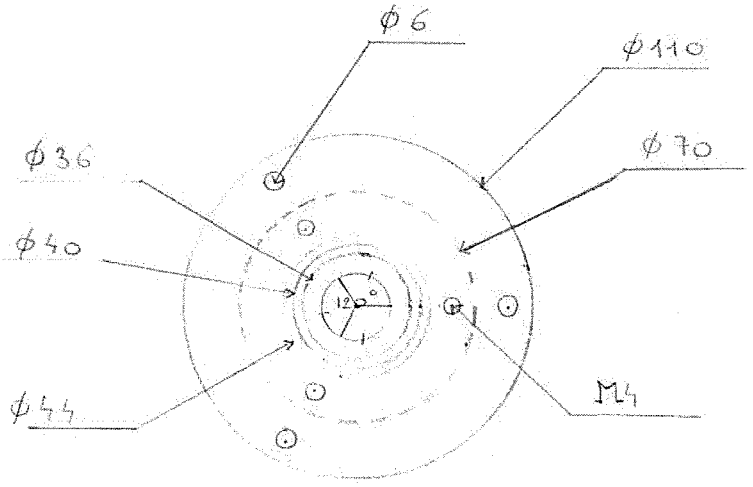
S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

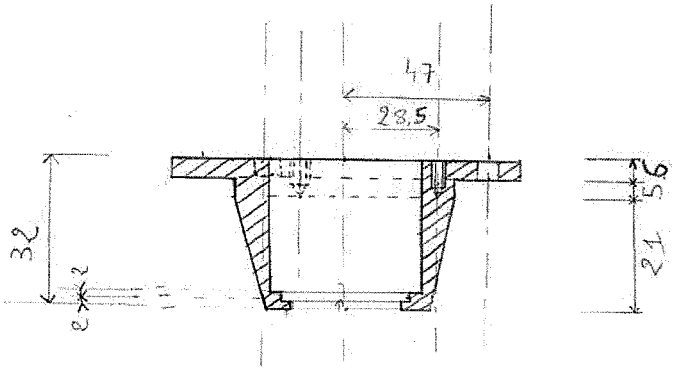
A.10.5. Partie médiane du réacteur

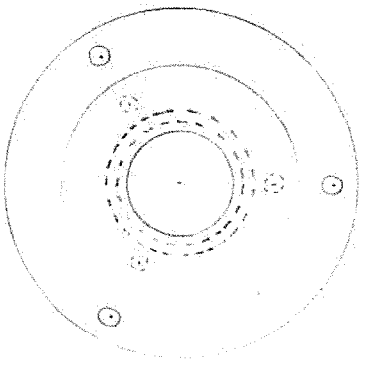


Dessiné par	LCPME	Date : 10/12/04	Feuille 5/7
DEMOISSON F.	échelle 1 :2	Partie médiane du réacteur	

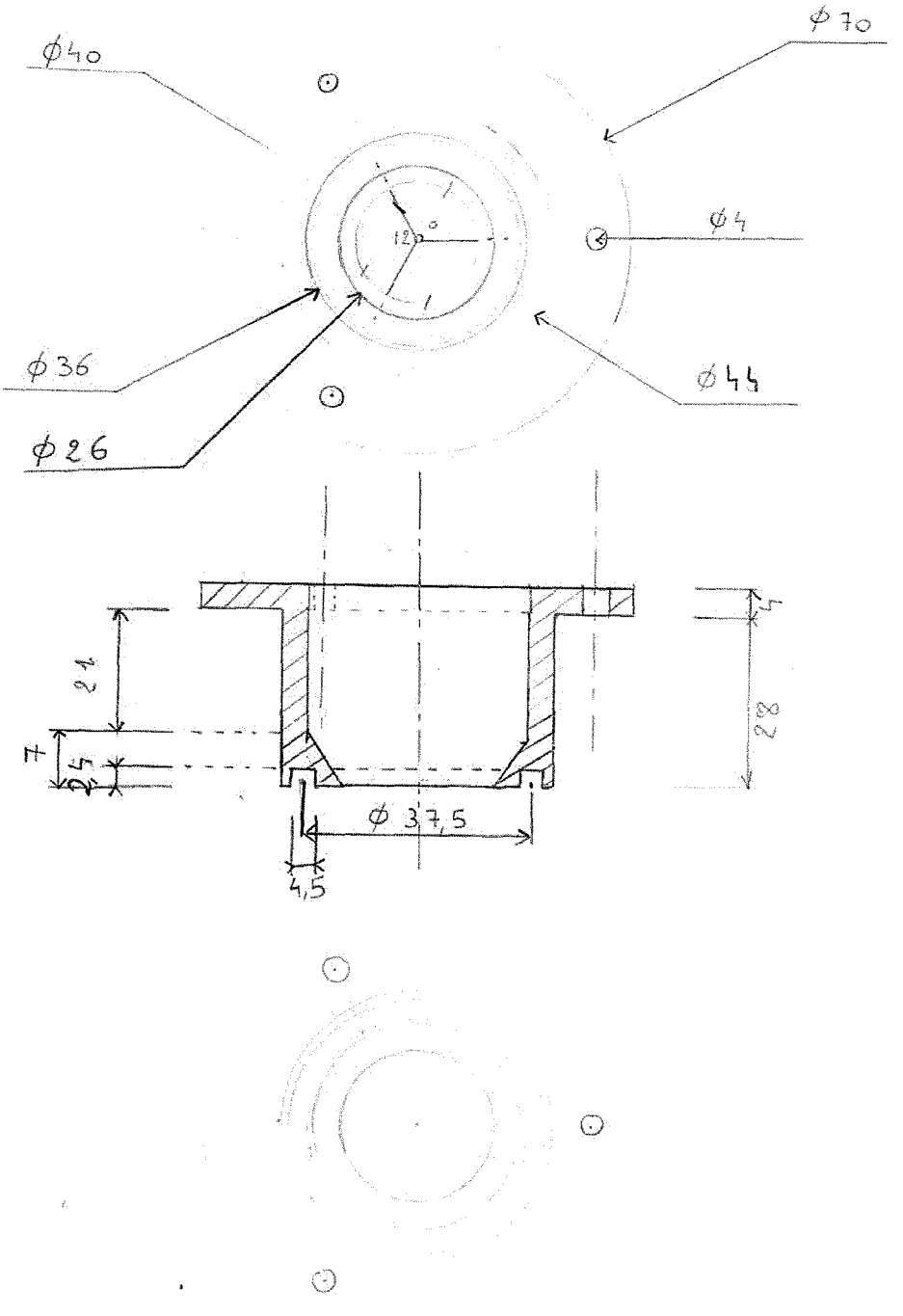
A.10.6. Couvercle du réacteur







Dessiné par	LCPME	Date : 10/12/04	Feuille 6/7
DEMOISSON F.	échelle 1 :2	Couvercle du réacteur (partie inférieure)	



Dessiné par	LCPME	Date : 10/12/04	Feuille 7/7
DEMOISSON F.	échelle 1 :2	Couvercle du réacteur (partie supérieure)	

A.11. Article dans la revue ES&T

Pyrite Oxidation by Hexavalent Chromium: Investigation of the Chemical Processes by Monitoring of Aqueous Metal Species

Frédéric Demoisson*, Martine Mullet, Bernard Humbert

Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, UHP Nancy I - CNRS, UMR 7564, 405 rue de Vandoeuvre, 54 600 Villers-lès-Nancy, France.

Corresponding author: F. Demoisson, LCPME, UHP Nancy I - CNRS, UMR 7564, 405 rue de Vandoeuvre, 54600 Villers-lès-Nancy, France; Tel.: +33-3-8368-5246; Fax: +33-3-8327-5444, E-mail address: demoisson@lcpme.cnrs-nancy.fr

Abstract: Pyrite, an iron sulphide, occurs in many soils and sediments, making it an important natural reductant of toxic metal pollutants. This study investigated the processes leading to aqueous Cr(VI) reduction by pyrite in a closed-thermostated (25 ± 0.1°C) system and under an argon atmosphere. Synthetic pyrite suspensions were reacted with a range of Cr(VI) solutions from 0 to 7×10^{-4} M and at pH values in the range of 2-8. Metal species concentrations were continuously monitored during a period lasting approximately 20 hours. Preliminary experiments carried out in acidic media without Cr(VI) have shown that some pyrite dissolution occurred. Then, metal species concentration changes with time during pyrite oxidation by Cr(VI) solutions exhibited two distinct trends depending on the complete or incomplete Cr(VI) removal. As long as chromate existed in solution, the Cr(III) to Fe(III) ratio was found as an effective parameter to investigate the pyrite reaction stoichiometry with Cr(VI). Experimental values being close to 2 suggest that sulphur compounds with oxidation states between 0 and 2 should be formed during pyrite oxidation by Cr(VI). If Cr(VI) was completely reduced from solution, then the pyrite oxidation by Fe(III) ions took place to generate ferrous ions.

Environ. Sci. Technol. **2005**, *39*, 8747−8752

Pyrite Oxidation by Hexavalent Chromium: Investigation of the Chemical Processes by Monitoring of Aqueous Metal Species

FRÉDÉRIC DEMOISSON,* MARTINE MULLET, AND BERNARD HUMBERT

Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, UHP Nancy I - CNRS, UMR 7564 405 rue de Vandoeuvre, 54 600 Villers-lès-Nancy, France

Pyrite, an iron sulfide, occurs in many soils and sediments, making it an important natural reductant of toxic metal pollutants. This study investigated the processes leading to aqueous Cr(VI) reduction by pyrite in a closed thermostated (25 ± 0.1 °C) system and under an argon atmosphere. Synthetic pyrite suspensions were reacted with a range of Cr(VI) solutions from 0 to 7×10^{-4} M and at pH 2−8. Metal species concentrations were continuously monitored during a period lasting approximately 20 h. Preliminary experiments carried out in acidic media without Cr(VI) have shown that some pyrite dissolution occurred. Then, metal species concentration changes with time during pyrite oxidation by Cr(VI) solutions exhibited two distinct trends depending on the complete or incomplete Cr(VI) removal. As long as chromate existed in solution, the Cr(III) to Fe(III) ratio was found to be an effective parameter to investigate the pyrite reaction stoichiometry with Cr(VI). Experimental values close to 2 suggest that sulfur compounds with oxidation states between 0 and 2 should be formed during pyrite oxidation by Cr(VI). If Cr(VI) was completely reduced from solution, then the pyrite oxidation by Fe(III) ions took place to generate ferrous ions.

Introduction

Pyrite (FeS_2) is the most widely occurring of the sulfide minerals. It is usually found as the most abundant phase in sulfide ore deposits and also distributed as a minor phase in a variety of geological settings extending from igneous rocks to sedimentary and hydrothermal deposits (*1*). Pyrite is commonly associated with some base and precious metals (Ni, Au, Ag), which are derived from the mining and processing of the sulfide ores.

In addition to its abundance and industrial applications, pyrite may also have some important environmental implications. One well-known and documented geological and environmental problem is the acidification of natural waters resulting from the weathering of pyrite in mining wastes, commonly termed acid mine drainage (AMD) (*2*). Pyrite weathering implies a combination of oxidation and dissolution processes and usually involves ferric ion and oxygen, the two most important oxidants in natural waters (*3*−*5*). Microbial activity can also increase the rate of AMD formation (*6*−*8*). Additionally, because pyrite, and more extensively iron sulfides, is a ubiquitous component in reduced environments, it should be considered as a reservoir of reductants for toxic oxidized species, such as chlorinated organic compounds (*9*) and toxic metals (*10*, *11*).

The present study is concerned with the reduction of Cr(VI) by pyrite. Cr(VI) introduction in the environment is due to a combination of its wide industrial applications (tannery, metallurgy, electroplating) and poor storage conditions of the resulting wastes. Cr(VI) is a highly toxic and soluble compound, whereas its reduced form Cr(III) is much less toxic and less soluble (*12*, *13*). In particular, Cr(III) is expected to adsorb at mineral surfaces and form hydroxide solids of low solubility, thus affecting its transport. By controlling the redox activity of such compounds, pyrite should thus have some beneficial environmental implications in the way that it could be involved in the treatment of contaminated areas.

Most previous investigations were related to the Cr(VI) reduction by ferrous ion in solution (*14*−*18*), by iron bearing materials such as oxides (*19*−*22*), and more recently by green rust minerals (*23*, *24*). In contrast, aqueous Cr(VI) reduction by pyrite (*25*−*27*), and more extensively sulfide minerals (*28*, *29*), has been less widely studied. Besides, many previous studies focused on investigation of the effectiveness of iron sulfides to remove Cr(VI) from solution by characterization of end solution and solid-phase products under different applied experimental conditions.

In this study aqueous Cr(VI) reduction by pyrite was studied in a closed system, under a controlled atmosphere and different applied experimental conditions (pH, concentration of reactants) with the main objective of investigating the processes involved in the oxidation of pyrite. This was pursued by determining the concentration of aqueous metal species of samples extracted from the experimental system at appropriate time intervals.

Materials and Methods

Materials. All of the chemicals were analytical grade with the exception of 1,10-*o*-phenanthroline (iron analyses), which was reagent grade. Solutions were prepared with deoxygenated and ion-exchanged water (Milli-Q, 18.2 MΩ cm^{-1} resistivity). Synthetic pyrite FeS_2 (Alpha Aesar 99.9% pure) was used to avoid complicating effects due to the presence of impurities (like arsenic) in natural pyrite. The mineral was characterized using transmission electron microscopy (TEM) combined with energy dispersive spectrometry (EDS) and volumetric nitrogen gas adsorption measurements (data analyzed by the BET treatment). The crystal structure (*Pa*3) confirmed the samples to be a pure pyritic phase, and the excepted S/Fe ratio of 2.0 ± 0.1 was obtained. The specific surface area was lower than 1 $m^2 \cdot g^{-1}$. As pyrite oxidizes readily by oxygen, some care must be taken to preserve the chemical surface state of the mineral. The following cleaning procedure was therefore used to remove any oxide from the surface and establish a well-defined initial surface state. Pyrite samples were first washed in deoxygenated deionized water for 2 h. Then, the samples were introduced inside a glovebox (Jacomex TM controlled atmosphere glovebox); they were first dried in the vacuum chamber (10^{-2} Torr) and finally stored under an argon atmosphere until use. X-ray photoelectron and Raman spectroscopies (data not shown) were used in order to check that any oxide contaminants were removed from the surface after the cleaning procedure.

Procedure. Experiments were conducted at 25 ± 0.1 °C and under an argon atmosphere. All reactions were carried out in 0.1 M $NaClO_4$ supporting electrolyte. An appropriate

* Corresponding author phone: +33-3-8368-5246; fax: +33-3-8327-5444; e-mail: demoisson@lcpme.cnrs-nancy.fr.

10.1021/es050717s CCC: $30.25 © 2005 American Chemical Society
Published on Web 10/08/2005

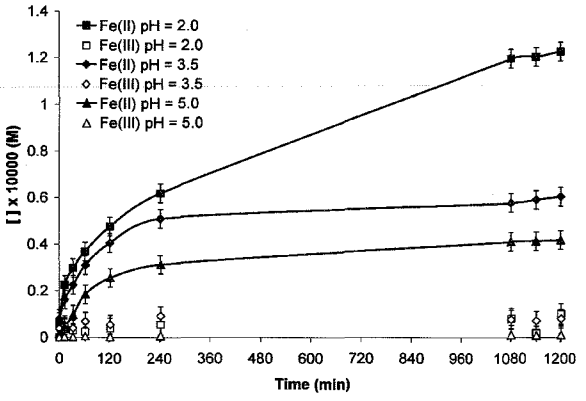


FIGURE 1. Iron concentration versus time for the dissolution of pyrite at pH 2–5 ([FeS_2] = 6 g·L^{-1}, [$NaClO_4$] = 0.1 M).

stock solution of K_2CrO_4 was added to a pyrite suspension to give initial Cr(VI) concentration in the range of $1-7 \times 10^{-4}$ M. The amount of mineral used was determined to give a 6 g·L^{-1} concentration. A small known amount of $HClO_4$ was simultaneously added to fix pH = 2–8. The pH over time was then monitored and adjusted to the constant consign value using a computer-controlled titrator and a Ross pH combined electrode for 20 h (Supporting Information). Samples were withdrawn from the system at different time intervals and filtered through 0.22 μm pore membrane filters for solution analysis.

Iron and Chromium Analyses. Filtered solutions were analyzed by UV–vis spectroscopy using a CARY 5-G DU 7500 UV–Vis–NIR spectrometer and 10 mm quartz cells. The concentrations of ferrous and total iron (ferric by difference) were determined at 510 nm by the 1,10-*o*-phenanthroline analytical method (*30*). Total iron was obtained after reduction of Fe(III) by hydroxylammonium chloride. The concentrations of hexavalent chromium and total chromium (chromic by difference) were measured at 540 nm by the 1,5-diphenylcarbazid analytical method according to AFNOR standard NFT 90-043. Total chromium was determined after oxidation of Cr(III) to Cr(VI) by potassium permanganate.

Results

Pyrite Dissolution without Added Cr(VI). Some preliminary experiments were carried out in order to determine the extent of pyrite dissolution without addition of Cr(VI) in the system. Because of the increase in pyrite solubility at low pH (*31*) as well as the presence of residual dissolved oxygen in the system, some pyrite dissolution was expected to occur depending on experimental conditions. Figure 1 shows changes in both ferrous and ferric ions concentration with time for pH 2–5. Because of the precipitation of iron as hydroxide solid (*32*), experiments were not conducted at higher pH values. Pyrite dissolution is clearly evidenced by the presence of some iron species in solution. Dissolved iron exists dominantly as ferrous in solution, the concentration of ferric ion being near the detection limits in all pH conditions. As the plots reveal, ferrous ion concentration increases with decreasing pH. The increase in ferrous ion concentration is very strong over an initial period lasting approximately 120 min. Note that the concentration of the supporting electrolyte was ensured not to influence the release of iron in solution by performing some experiments at varying $NaClO_4$ concentration (data not shown).

Pyrite Oxidative Dissolution by Cr(VI). *Metal Species Concentration versus Time.* The reaction pathways causing chromate removal are well illustrated in acidic solutions but complicated in slightly acidic to alkaline solutions because of the precipitation of Fe and Cr (oxyhydr)oxides. Most of the experiments were therefore conducted in acidic solutions. Changes in iron and chromium concentrations with time at pH 2.0 and 3.5 and for four different initial Cr(VI) concentrations are shown in Figure 2.

The amount of Cr(VI) removed from solution clearly depends on the pH. For example, less than 480 min were sufficient for complete removal of an initial Cr(VI) concentration of around 2.4×10^{-4} M at pH 2.0 (Figure 2a). In contrast, incomplete chromate removal was observed at the time scale of the experiment (around 1200 min) for an initial Cr(VI) concentration of around 1.6×10^{-4} M at pH 3.5 (Figure 2d). In response to Cr(VI) disappearance with time, Cr(III) concentration increased until reaching steady-state concentrations if complete Cr(VI) removal was achieved within an experiment (Figure 2a and 2c). In every instance, as long as chromate remained in solution, all dissolved iron existed in the ferric form, the concentration increasing with decreasing Cr(VI) concentration. This is well illustrated in Figure 2b, where incomplete Cr(VI) removal is observed during the course of the experiment. Note that the ferric ion reached a steady-state concentration at pH 3.5 (Figure 2d) because the solubility of hydroxide ferric iron was exceeded (3×10^{-5} M at pH 3.5, (*32*)). After the chromate was reduced completely to chromic, the ferric concentration rapidly decreased while ferrous concentration increased. Ferric ions are known to be effective pyrite oxidants in acidic media (*3*, *5*). The correspondence between the disappearance of ferric ions and appearance of ferrous ions suggests that pyrite was oxidized by ferric ions. Note that the ferrous concentration increased to values that were greater than the expected amounts by ferric ion reduction. The continued production of ferrous ion after ferric ion disappearance may be due to either pyrite dissolution in acidic media or pyrite oxidation by some residual dissolved oxygen.

Influence of Physicochemical Conditions on Cr(VI) Removal. *Effect of Electrolyte Anion.* Eary and Rai (*19*) previously reported that initial reduction rates and the total amount of Cr(VI) reduced by ferrous ion contained in hematite and biotite were affected by the type and activity of the electrolyte anion. They clearly demonstrated that the dissolution rates of such ferrous ion bearing minerals increased in solutions with greater affinity to complex ferrous ions. Some experiments were performed using NaCl or $NaClO_4$ as supporting electrolyte to investigate the effect of anion type on Cr(VI) reduction by pyrite (Supporting Information). The metal species concentrations as a function of time were remarkably similar, suggesting that neither Cl^- nor ClO_4^- affects the Cr(VI) reduction by pyrite.

Effect of pH. Cr(VI) concentration versus time curves for pH 2–8 are shown in Figure 3. Initial Cr(VI) reduction rates by pyrite rapidly decrease as the pH increases. In neutral and basic solutions the total amount of Cr(VI) removed during the course of an experiment becomes quickly limited. The strong decrease in Cr(VI) reduction by pyrite in pH > 5 may be caused by the strong decrease in pyrite solubility in neutral to basic solutions or passivation of the pyrite surface due to precipitation of Fe and Cr (oxyhydr)oxides. Zouboulis et al. (*25*) and Mullet et al. (*29*) also reported that the amount of Cr(VI) removed from solutions by pyrite and mackinawite (FeS), respectively, strongly depended on pH conditions. Additionally, similar pH effects on Cr(VI) reduction rates by biotite and hematite have been reported by Eary and Rai (*19*) at pH 3.5–12.0. In contrast, a modest pH effect has been observed on Cr(VI) reduction by carbonate green rust minerals (*24*) at pH 5–9.

Effect of Initial Cr(VI) Concentration. The Cr(VI) concentration versus time curves for pH 2.0 are shown in Figure 4. Note that similar Cr(VI) concentration dependencies with time have been observed for higher pH values. For a given pH value the amount of Cr(VI) removed from solution with

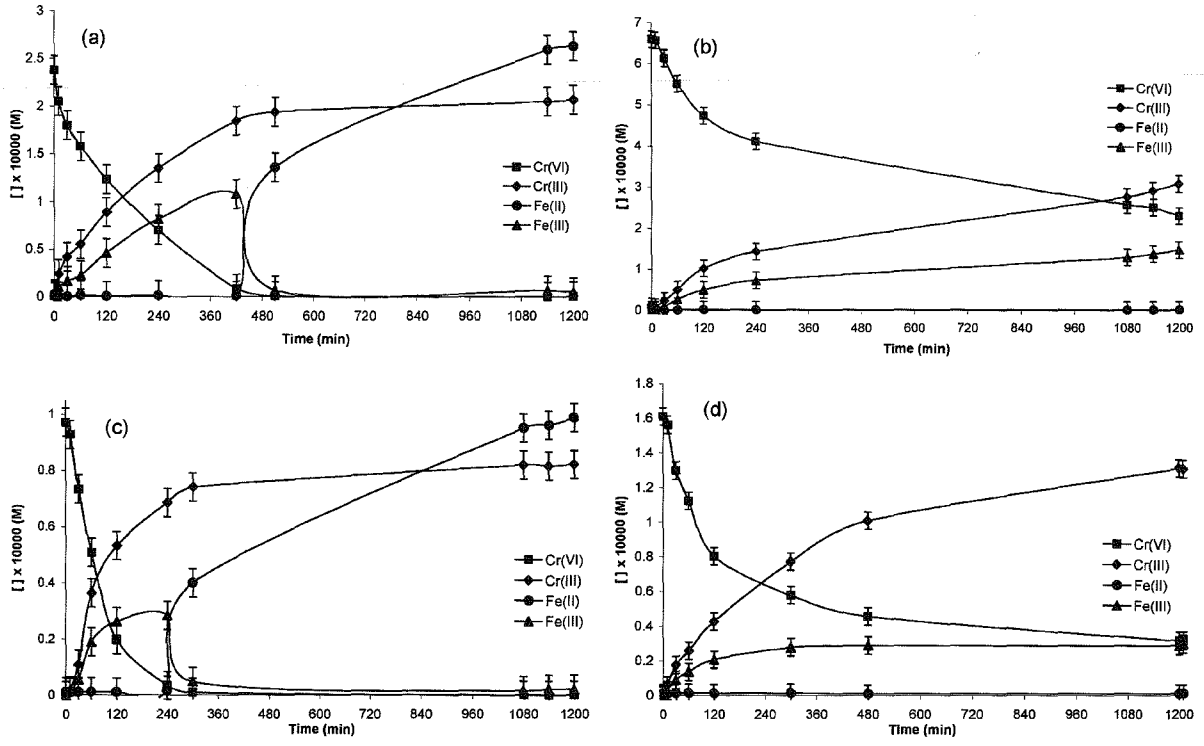


FIGURE 2. Changes in chromium and iron concentrations with time for pyrite oxidation experiments at pH 2.0 with initial chromate concentrations of (a) 2.38 × 10^{-4} and (b) 6.57 × 10^{-4} M and at pH 3.5 with initial chromate concentrations of (c) 0.97 × 10^{-4} and (d) 1.61 × 10^{-4} M ([FeS_2] = 6 g·L^{-1}, [$NaClO_4$] = 0.1 M).

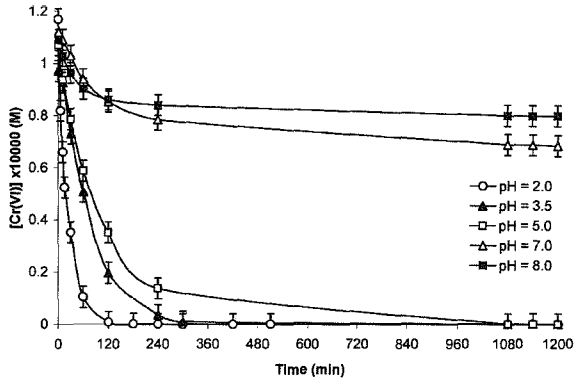


FIGURE 3. Effect of pH on changes in chromium concentration with time for pyrite oxidation experiments with an initial chromate concentration of 1.0 × 10^{-4} M ([FeS_2] = 6 g·L^{-1}, [$NaClO_4$] = 0.1 M).

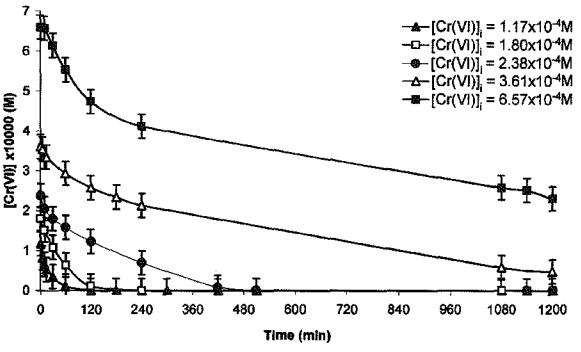


FIGURE 4. Effect of initial Cr(VI) concentration ([Cr(VI)]$_0$) on changes in Cr(VI) concentration with time for pyrite oxidation experiments at pH 2.0 ([FeS_2] = 6 g·L^{-1}, [$NaClO_4$] = 0.1 M).

time clearly depends on the initial concentration. In particular, at initial Cr(VI) concentrations lower than around 3.5 × 10^{-4} M, initial reduction rates are fast and complete removal of Cr(VI) is achieved within an experiment. At initial Cr(VI) concentrations higher than 3.5 × 10^{-4} M, reduction rates strongly decrease and incomplete Cr(VI) removal is observed at the time scale of the experiments. The rate limitation is well illustrated by the half-reaction time, which increases from around 15 to 540 min for initial Cr(VI) concentrations of 1.17 × 10^{-4} and 6.57 × 10^{-4} M, respectively. An important aspect to be addressed in further work is whether these rate limitations at high pH are due to a site saturation behavior and/or the slowness in mineral dissolution rate if Cr(VI) reduction occurs in solution rather than at the solid surface. These important aspects of the oxidation of pyrite are under investigation in our laboratory. Similar decreases in the amount of Cr(VI) removed from solution and rate limitations have been reported for iron sulfides (*25*, *28*) and carbonate green rust minerals (*24*).

Discussion

Pyrite Dissolution without Added Cr(VI). Pyrite dissolution (Figure 1) can be explained by either (i) the pyrite solubility or (ii) an oxidative process. (i) The pyrite solubility at low pH may be described by the following reaction

$$FeS_2 + 2H^+ \Leftrightarrow Fe^{2+} + S(0) + H_2S \ (pKs = 16.4 \pm 1.2, (31)) \quad (1)$$

From eq 1, increasing ferrous ion concentration results from decreasing pH values. In our experimental conditions continuous removal of hydrogen sulfide should additionally enhance pyrite dissolution. This hypothesis was confirmed by one dissolution experiment carried out while stopping argon bubbling after pyrite addition in the reactor. In fact,

a decrease of around 20% in ferrous ion concentration was observed after the 20 h stirring period. However, speciation of sulfur species is required to fully validate this assumption.

(ii) The observed pyrite dissolution (Figure 1) suggests some oxidative process involving residual oxygen. A large number of investigations have been performed to understand the chemical processes involved in the aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen (*3–5, 33–35*). The detailed mechanisms are not still fully understood. Nevertheless, pyrite may be dissolved according to the following overall reaction

$$2FeS_2 + 2H_2O + 7O_2 \leftrightarrow 2Fe^{2+} + 4SO_4^{2-} + 4H^+ \quad (2)$$

The product of this reaction, ferrous ions, may be oxidized by oxygen according to the following reaction

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \leftrightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O \quad (3)$$

Ferric ion is also known as an efficient pyrite oxidant (*3, 5, 33*)

$$FeS_2 + 8H_2O + 14Fe^{3+} \leftrightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (4)$$

Depending on the physicochemical conditions and in the presence of both ferric ion and dissolved oxygen, the role of the latter in pyrite oxidation may be limited to reaction *3*, which regenerates ferric ions (*7*). Ferrous and ferric ions are thus cycled (*3*) between reactions 3 and 4 until the disappearance of either dissolved oxygen or ferric ion. Most previous studies related to pyrite oxidation by dissolved oxygen in acidic media did not report the presence of ferric ions (*4, 36*). Oxidation of ferrous ions by dissolved oxygen in acidic solutions (reaction 3) is generally hypothesized to be slow enough so that ferric ions are not formed. In other words, although pyrite oxidation reactions are generally written with sulfate, it is now clear that metastable sulfur species such as elemental sulfur, polythionates, sulfite, or thiosulfate must form upon FeS_2 oxidation (*5, 34*). In fact, oxidation of disulfide in pyrite to release sulfate must require transfer of seven electrons, so that it could not proceed in only one elementary step. Depending on pH and oxidizing conditions, the metastable sulfur species can undergo some decomposition or oxidation. Therefore, sulfate (reaction 2 and 4) should be more representative of the final stable sulfur species rather than the direct oxidation product of pyrite.

In agreement with previous studies, iron exists mainly as ferrous ion in solution, the ferric ion concentration being near the detection limits in all pH conditions (Figure 1). Note that the low ferric ion concentration observed for the dissolution experiment carried out at pH 2.0 cannot be explained by precipitation of any ferric (oxyhydr)oxide phase because the saturation factor is less than 1. Although it should depend on the experimental conditions, Mc Kibben and Barnes (*4*) also did not observe ferric ion during pyrite oxidation by dissolved oxygen in acidic media. The oxidation of ferrous ions in acidic conditions (reaction 3) is therefore assumed to be slow enough so that ferric ions are not observed, a conclusion that is in agreement with previous studies (*4, 36*). Regardless, even if ferrous ions should be oxidized to ferric ions according to reaction 3, ferric ions would not be observed because the rate of reaction 4 is significantly greater than that of reaction 3 (*5*). In addition, the amount of dissolved oxygen in the system is limited. The increase in ferrous ion concentration with dissolution time seems to be very slow after approximately 1200 min of reaction, especially at pH 3.5 and 5.0. The observed apparent steady-state concentration could therefore indicate that pyrite dissolution becomes quickly limited because of the strong decrease in the availability of dissolved oxygen in the system.

Pyrite Oxidation by Cr(VI) Solutions: Investigation of the Overall Reaction Stoichiometry. Metal species concentration versus time (Figure 2) evidenced different pyrite oxidation behaviors in relation with the complete or incomplete Cr(VI) removal at the time scale of the experiments. To the best of our knowledge, there is actually no published data on the stoichiometry of pyrite reaction with Cr(VI).

Incomplete Cr(VI) Removal by Pyrite within the Time Scale of the Experiment. Cr(VI) reduction by pyrite results in production of Cr(III) and Fe(III) species in solution, the concentration of both being increased with the initial Cr(VI) concentration (Figure 2b and 2d). As chromate was not completely removed from solution at the time scale of the experiments, all dissolved iron existed in the ferric form. As discussed in the previous section, metastable sulfur species are likely to form during oxidation of pyrite by dissolved oxygen. The following overall reactions illustrate some reaction pathways that may be hypothesized for pyrite oxidation by aqueous Cr(VI)

$$3FeS_2 + 3HCrO_4^- + 21H^+ \leftrightarrow 3Fe^{3+} + 6S(0) + 3Cr^{3+} + 12H_2O \quad (5)$$

$$3FeS_2 + 7HCrO_4^- + 31H^+ \leftrightarrow 3Fe^{3+} + 3S_2O_3^{2-} + 7Cr^{3+} + 19H_2O \quad (6)$$

$$3FeS_2 + 8HCrO_4^- + 38H^+ \leftrightarrow 3Fe^{3+} + \frac{3}{2}S_4O_6^{2} + 8Cr^{3+} + 23H_2O \quad (7)$$

$$3FeS_2 + 11HCrO_4^- + 41H^+ \leftrightarrow 3Fe^{3+} + 6SO_3^{2-} + 11Cr^{3+} + 26H_2O \quad (8)$$

$$3FeS_2 + 15HCrO_4^- + 57H^+ \leftrightarrow 3Fe^{3+} + 6SO_4^{2-} + 15Cr^{3+} + 36H_2O \quad (9)$$

Previous studies of pyrite oxidation by dissolved oxygen focused on the $[S]_{total}/[Fe]_{total}$ ratio to determine the reaction mechanism (*34*). Because sulfur species other than sulfate are unstable (i.e., thiosulfate, tetrathionate) they are easily oxidized and/or may undergo some decomposition and their accurate determination is generally a difficult problem (*37, 38*). In the present study the ratio $R = [Cr(III)]/[Fe(III)]$ should be considered an appropriate parameter for investigating the reaction stoichiometries. In fact, the Cr(III) concentration is expected to result from oxidation of both iron and sulfur atoms in pyrite so that the *R* value reflects the oxidation state of both species involved in the reaction mechanism. From eqs 5, 6, 7, 8, and 9 the calculated *R* values are 1, 7/3, 8/3, 11/3, and 5, respectively (Supporting Information). Table 1 lists the experimental *R* values obtained for two sets of experiments conducted in acidic media (Figure 2b and 2d). Note that the sum of Cr(III) and Cr(VI) concentrations differs from the initial Cr(VI) concentration because a solid phase including Cr species is probably formed. Solid-phase studies will be presented in the next paper. Except for the two first values, a remarkably constant *R* value of approximately 2 is obtained at pH 2.0. These two values are probably overestimated because the low ferric ion concentration is close to the detection limit. The same *R* value is observed at pH 3.5 during a period lasting approximately 120 min. Over this period the solubility of ferric ions was probably approached, resulting in increasing *R* values. In fact, the Cr(VI) concentration still decreases and Cr(III) concentration increases over a period of 120 min, whereas steady-state concentrations are observed for ferric ions (Table 1). The comparison of the experimental *R* values to those determined from eqs 5–9

TABLE 1. Changes in *R* Ratio ([Cr(III)]/[Fe(III)]) with Time for Pyrite Oxidation Experiments Corresponding to Figure 2b and d

medium, $[Cr(VI)]_0$ (10^4 M)	time (min)	[Cr(VI)] ($\times 10^4$ M)	[Cr(III)] ($\times 10^4$ M)	[Fe(III)] ($\times 10^4$ M)	R
pH 2.0, $[Cr(VI)]_0 = 6.57$	10	6.57	0.08	0.01	8.00
	30	6.14	0.24	0.10	2.40
	60	5.52	0.51	0.27	1.88
	120	4.74	1.03	0.50	2.03
	240	4.12	1.43	0.73	1.96
	1080	2.57	2.77	1.29	2.15
	1140	2.51	2.92	1.38	2.12
	1200	2.30	3.08	1.47	2.10
pH 3.5, $[Cr(VI)]_0 = 1.61$	10	1.56	0.06	0.03	2.00
	30	1.30	0.18	0.09	2.00
	60	1.12	0.26	0.13	2.00
	120	0.80	0.43	0.21	2.05
	300	0.58	0.77	0.28	2.75
	480	0.46	1.01	0.29	3.48
	1200	0.32	1.31	0.29	4.52
	1210	0.32	1.31	0.30	4.36

shows that thiosulfate generates a ratio of approximately 2.3, which is close to the experimental values. Although intermediate sulfur species with an oxidation state between elemental sulfur S(0) and thiosulfate cannot be definitively discarded, it is important to note that thiosulfate is often suspected to be the first sulfur species formed at the pyrite surface (*28*, *34*, *35*, *39*). For instance, Patterson et al. (*28*) observed thiosulfate as the main sulfur species resulting from amorphous FeS oxidation by aqueous Cr(VI) at pH between 5 and 7, and Borda et al. (*35*) show thiosulfate-like species at the surface. We therefore assumed that pyrite oxidation by aqueous Cr(VI) occurs according to eq 6, thus leading to ferric, chromic, and thiosulfate ions in solution. Thiosulfate should therefore not be oxidized by Cr(VI) for thermodynamic or kinetic reasons. Full validation of this assumption would require the thiosulfate determination in solution, but as thiosulfate is unstable in acidic media, only sulfate is generally observed. Additionally, further investigations will require careful surface analyses of reacted pyrites samples.

Complete Cr(VI) Removal by Pyrite Within the Time Scale of the Experiment. The variation in metal species concentration in solution (Figure 2a and 2c) can be discussed in terms of two distinct time intervals. In the initial time interval, which lasts approximately 420 and 240 min, respectively, Cr(VI) is observed in solution. The Cr(VI) concentration decreases while both chromic and ferric ions concentrations increase. From Figure 2a and 2c an experimental *R* value of approximately 2 is determined. As discussed above, pyrite oxidation during this first period occurs according to reaction 6. The second time interval corresponds to pyrite oxidation by ferric ion (reaction 4) after complete Cr(VI) removal. Because ferric ion is not as strong an oxidant as chromate, it did not significantly oxidize pyrite as long as chromate remained in solution. However, ferrous ion concentrations reached values that are significantly higher than those expected by ferric ion reduction (reaction 3). By eliminating the contribution of ferric ion reduction, it appears that ferrous ion concentrations determined at the end of the experiments (Figure 2a and 2c) are very close to those observed in dissolution experiments (Figure 1). The continuous increase in ferrous ions concentration after complete ferric ions disappearance should thus result from additional pyrite dissolution.

The present experiments have shown that both iron and sulfur species in pyrite are oxidized to generate Cr(III) species, thus involving complicated reaction mechanisms. If ferrous ion is oxidized to ferric ion, less is known about the oxidation state of sulfur atoms produced by pyrite reaction with Cr(VI). From determination of the Cr(III) to Fe(III) ratio we suggest that thiosulfate should be among the first sulfur species involved in the reaction pathways in acidic media. The analysis of the reacted solid phase in further studies should provide some additional insight on the reaction pathways. In fact, careful investigation of the chemical states of sulfur species at the reacted pyrite surfaces should help to understand the oxidation mechanism of sulfur atoms leading to the formation of aqueous thiosulfate. Additionally, how chromium is partitioned in the solid phase in slightly acidic to basic media still needs to be investigated. The question of whether the Cr species precipitate as a separate phase or a mixed iron and chromium (oxyhydr)oxide phase will also lead to a better understanding of the reaction mechanisms. Multiscale analysis of the reacted pyrite surfaces using microprobe Raman spectrometry (1 μm scale) and micro-X-ray photoelectron spectroscopy (10 μm scale) is currently under investigation in our laboratory.

Acknowledgments

The authors thank Dr. F. Gaboriaud from LCPME for his assistance in developing the data acquisition part of the reactor.

Supporting Information Available

Detailed experimental procedure, metal concentration changes with time using NaCl or $NaClO_4$ as supporting electrolyte, table of calculated *R* values, and additional references. This material is available free of charge via the Internet at http://pubs.acs.org.

Literature Cited

(1) Vaughan, D. J.; Lennie, A. R. The iron sulfide minerals: their chemistry and role in nature. *Sci. Prog.* **1991**, *75*, 371–88.

(2) Singer, P. C.; Stumm, W. Acidic mine drainage: rate-determining step. *Science* **1970**, *167* (3921), 1121–3.

(3) Lowson, R. T. Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chem. Rev.* **1982**, *82* (5), 461–97.

(4) McKibben, M. A.; Barnes, H. L. Oxidation of pyrite in low-temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1986**, *50* (7), 1509–20.

(5) Moses, C. O.; Nordstrom, D. K.; Herman, J. S.; Mills, A. L. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1987**, *51* (6), 1561–71.

(6) Hansford, G. S.; Vargas, T. Chemical and electrochemical basis of bioleaching processes. *Hydrometallurgy* **2001**, *59*, 135–145.

(7) Brett, J. B.; Banfield, J. F. Microbial communities in acid mine drainage. *FEMS Microbiol. Ecol.* **2003**, *44*, 139–152.

(8) Rodriguez, Y.; Ballester, A.; Blazquez, F.; Gonzalez, F.; Munoz, J. A. New information on the pyrite bioleaching mechanism at low and high temperature. *Hydrometallurgy* **2003**, *71*, 37–46.

(9) Davis, A.; Fennemore, G. G.; Peck, C.; Walker, C. R.; McIlwraith, J.; Thomas, S. Degradation of carbon tetrachloride in a reducing groundwater environment: implications for natural attenuation. *Appl. Geochem.* **2003**, *18* (4), 503–525.

(10) Zouboulis, A. I.; Kydros, K. A.; Matis, K. A. Removal of toxic metal ions from solutions using industrial solid by-products. *Water Sci. Technol.* **1993**, *27* (10), 83–93.

(11) Francis, A. J.; Dodge, C. J.; Rose, A. W.; Ramirez, A. J. Aerobic and anaerobic microbial dissolution of toxic metals from coal wastes: mechanism of action. *Environ. Sci. Technol.* **1989**, *23* (4), 435–41.

(12) Norseth, T. The carcinogenicity of chromium. *Environ. Health Perspect.* **1981**, *40*, 121–30.

(13) Myers, C. R.; Myers, J. M.; Carstens, B. P.; Antholine, W. E. Reduction of chromium (VI) to chromium (V) by human microsomal enzymes: effects of iron and quinones. *Tox. Subst. Mech.* **2000**, *19* (1), 25–51.

(14) Schlautman, M. A.; Han, I. Effects of pH and dissolved oxygen on the reduction of hexavalent chromium by dissolved ferrous iron in poorly buffered aqueous systems. *Water Res.* **2001**, *35* (6), 1534–1546.

(15) Fendorf, S. E.; Li, G. Kinetics of Chromate Reduction by Ferrous Iron. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30* (5), 1614–17.
(16) Pettine, M.; D'Ottone, L.; Campanella, L.; Millero, F. J.; Passino, R. The reduction of chromium (VI) by iron (II) in aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1998**, *62* (9), 1509–1519.
(17) Buerge, I. J.; Hug, S. J. Kinetics and pH Dependence of Chromium (VI) Reduction by Iron (II). *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31* (5), 1426–1432.
(18) Eary, L. E.; Rai, D. Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion. *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22* (8), 972–7.
(19) Eary, L. E.; Rai, D. Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25 °C. *Am. J. Sci.* **1989**, *289* (2), 180–213.
(20) Peterson, M. L.; White, A. F.; Brown, G. E., Jr.; Parks, G. A. Surface Passivation of Magnetite by Reaction with Aqueous Cr(VI): EXAFS and TEM Results. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31* (5), 1573–1576.
(21) Kendelewicz, T.; Liu, P.; Doyle, C. S.; Brown, G. E. Spectroscopic study of the reaction of aqueous Cr(VI) with Fe_3O_4 (111) surfaces. *Surf. Sci.* **2000**, *469* (2–3), 144–163.
(22) Loyaux-Lawniczak, S.; Lecomte, P.; Ehrhardt, J. J. Behavior of hexavalent chromium in a polluted groundwater: redox processes and immobilization in soils. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35* (7), 1350–7.
(23) Loyaux-Lawniczak, S.; Refait, P.; Ehrhardt, J.-J.; Lecomte, P.; Genin, J.-M. Trapping of Cr by Formation of Ferrihydrite during the Reduction of Chromate Ions by Fe(II)–Fe(III) Hydroxysalt Green Rusts. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34* (3), 438–443.
(24) Williams, A G.; Scherer, M. M. Kinetics of Cr(VI) Reduction by Carbonate Green Rust. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35* (17), 3488–3494.
(25) Zouboulis, A. I.; Kydros, K. A.; Matis, K. A. Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines. *Water Res.* **1995**, *29* (7), 1755–60.
(26) Kim, J. G.; Jung, P.-K.; Moon, H.-S.; Chon, C.-M. Reduction of hexavalent chromium by pyrite-rich andesite in different anionic solutions. *Environ. Geol.* **2002**, *42* (6), 642–648.
(27) Blowes, D. W.; Ptacek, C. J.; Jambor, J. L. In Situ Remediation of Cr(VI)-Contaminated Groundwater Using Permeable Reactive Walls: Laboratory Studies. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31* (12), 3348–3357.
(28) Patterson, R. R.; Fendorf, S.; Fendorf, M. Reduction of Hexavalent Chromium by Amorphous Iron Sulfide. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31* (7), 2039–2044.
(29) Mullet, M.; Boursiquot, S.; Ehrhardt, J.-J. Removal of hexavalent chromium from solutions by mackinawite, tetragonal FeS. *Colloid Surf. A* **2004**, *244* (1–3), 77–85.
(30) Charlot, G. *Methods of Analytical Chemistry, Quantitative Inorganic Analysis*, 5th ed.; Masson: Paris, 1966; 1024 pp.
(31) Davison, W. The solubility of iron sulphides in synthetic and natural waters at ambient temperature. *Aqua. Sci.* **1991**, *53* (4), 309–329.
(32) Baes, C. F., Jr.; Messmer, R. E. *The Hydrolysis of Cations*; Wiley-Interscience: New York, 1976; 489 pp.
(33) Holmes, P. R.; Crundwell, F. K. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: an electrochemical study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, *64* (2), 263–274.
(34) Descostes, M.; Vitorge, P.; Beaucaire, C. Pyrite dissolution in acidic media. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, *68* (22), 4559–4569.
(35) Borda, M. J.; Strongin, D. R.; Schoonen, M. A. A vibrational spectroscopic study of the oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, *68* (8), 1807–1813.
(36) Smith, E. E.; et al. Sulfide to sulfate reaction mechanism. Federal Water Administration, Water Pollution Control Research Study 14010-FPS-02-70, 1970.
(37) Motellier, S.; Descostes, M. Sulfur speciation and tetrathionate sulfitolysis monitoring by capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A* **2001**, *907* (1–2), 329–335.
(38) O'Reilly, J. W.; Dicinoski, G. W.; Shaw, M. J.; Haddad, P. R. Chromatographic and electrophoretic separation of inorganic sulfur and sulfur–oxygen species. *Anal. Chim. Acta* **2001**, *432* (2), 165–192.
(39) Rimstidt, J. D.; Vaughan, D. J. Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, *67* (5), 873–880.

Received for review April 13, 2005. Revised manuscript received September 1, 2005. Accepted September 5, 2005.

ES050717S

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

Monsieur **DEMOISSON Frédéric**

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE HENRI POINCARE, NANCY 1

en CHIMIE & PHYSICO-CHIMIE MOLECULAIRES

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER N° 1161

Nancy, le 7 février 2006

Le Président de l'Université

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ NANCY 1 LE PRÉSIDENT

J.P. FINANCE

Université Henri Poincaré, Nancy I
24-30 rue Lionnois - B.P. 3069 - 54013 NANCY Cédex
Tél. : 03 83 68 20 00 - Fax : 03 83 68 21 00

Résumé

Le comportement macroscopique des particules minérales en suspension est étroitement lié à des mécanismes spécifiques qui dépendent des hétérogénéités chimiques et morphologiques de surface à l'échelle micronique. Ces réactions peuvent être examinées à l'aide de sondes moléculaires et d'outils de caractérisation à l'échelle micronique voire submicronique. L'étude de deux systèmes à pouvoir d'oxydo-réduction et de sorption de surface est présentée : l'oxydation de la pyrite (FeS_2) par le chrome (VI) et l'adsorption de 2,4 dinitobenzoate sur gibbsite (γ-$Al(OH)_3$).

Un modèle général de mécanismes d'oxydation/dissolution de la pyrite en présence de chrome (VI) est proposé à partir de l'analyse *in situ* de la solution par spectroscopie UV-visible et de la caractérisation *ex situ* de la phase solide par spectroscopies Raman confocal, XPS, EXAFS et XANES. La valeur du pH et la présence simultanée ou non d'oxydant(s) dans le milieu réactionnel tel que chrome (VI), oxygène dissous et fer (III) sont prises en compte. En milieu acide et en présence de chrome (VI), les rapports de concentrations chrome (III) sur fer (III) et chrome (VI) éliminé sur soufre total suggèrent que des espèces du soufre de degré d'oxydation compris entre 0 et +II sont formées. Lorsque le chrome (VI) est complètement réduit, la pyrite est oxydée par les ions ferriques. L'analyse pluri-technique de la phase solide indique également une hétérogénéité réactionnelle par la présence simultanée de zones de pyrite non oxydée, de zones riches en soufre oxydé en surface et de phases oxydées de type hématite $Fe_{2-x}Cr_xO_3$ ($2<x<0$) avec substitution atomique ou non de fer (III) par du chrome (III). Des hétérogénéités de réactivité chimique à l'échelle submicronique sont également mises en évidence au sein du système gibbsite/2,4 dinitobenzoate. Le signal optique de fluorescence et de vibration de cette sonde moléculaire organique est détecté par spectroscopie en champ proche optique (SNOM). Les corrélations faces cristallines - spectres en champ proche révèlent une réactivité différente entre les hydroxyles mono et bi-coordinées de la phase minérale, un modèle de sorption est présenté.

Mots-clés : physico-chimie des surfaces ; analyses des solutions ; sulfures de fer ; hydroxydes d'aluminium ; pyrite ; gibbsite ; hétérogénéités structurales ; morphologie ; spectroscopies Raman confocal, de photoélectrons (XPS), d'absorption X (EXAFS et XANES), en champ proche optique (SNOM).