

Mobilité des éléments-traces dans un anthroposol développé sur des sédiments de curage fortement contaminés

II. Mise en évidence des associations d'éléments par des techniques spectroscopiques sur lames minces

P. Bataillard_(1,2), V. Guérin_(1,2), J. Lions_(1,2), B. Girondelot_(2,3), A. Laboudigue_(2,4,5), J. van der Lee₍₆₎, C. Raepsaet₍₇₎ et J.P. Gallien₍₇₎

- 1) BRGM, BP 36009, 45060 Orléans cedex 2, France
p.bataillard@brgm.fr
- 2) CNRSP, BP 537, 930 Boulevard Lahure, 59500 Douai, France
- 3) ADEME - Nord Pas de Calais, 20 rue du Prieuré, 59500 Douai, France
- 4) Univ Lille Nord de France, F-59000 Lille, France
- 5) EMDouai, MPE-GCE, F-59500 Douai, France
- 6) ENSMP-CIG, 35, Rue St-Honoré, 77300 Fontainebleau, France
- 7) CEA, Centre d'études de Saclay, Laboratoire Pierre Süe, Bât. 637, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

RÉSUMÉ

La mise en dépôt de sédiments de curage est une pratique courante dans certains bassins versants français. Jusqu'à la fin des années 80, celle-ci se faisait sans précaution particulière et des matériaux parfois contaminés en divers polluants organiques et inorganiques ont été déposés sur des sols perméables. L'un de ces sites est à l'heure actuelle particulièrement préoccupant en raison d'un niveau de contamination exceptionnel en divers éléments inorganiques (de l'ordre du % en masse en Pb et Zn). L'altération météorique de ce sédiment de curage depuis sa mise en dépôt en 1976 conduit à la formation d'un anthroposol au fonctionnement pédologique mal connu. Une première phase de caractérisation à l'échelle du profil (Bataillard *et al.*, 2008) avait mis en évidence l'oxydation des sulfures comme le mécanisme prépondérant à l'origine de la transformation géochimique du matériau. Cette altération induit une forte mobilité du fer qui a également une incidence forte sur le devenir de la plupart des éléments potentiellement toxiques (EPT) au cours de la pédogenèse précoce. Cet article présente les résultats de caractérisation d'échantillons choisis le long du profil par des techniques spectroscopiques non destructives, permettant notamment de discuter des phases néoformées capables de fixer les EPT. La complémentarité des techniques utilisées (microscopie électronique équipée d'une sonde d'analyse à énergie dispersive, micro fluorescence X sur rayonnement synchrotron, émission de photons X induite par des particules chargées et analyse par réactions nucléaires), en mettant en évidence des associations majoritaires à l'échelle du micron, a confirmé que les néoformations d'hydroxydes de fer sont des pièges pour les éléments Zn, Pb, Se et As. Ces associations apparaissent localement dans le solum à la faveur d'une augmentation du potentiel redox. Dans le cas de Pb, cette association apparaît quantitativement secondaire par rapport aux nombreux

grains de carbonate de Pb observés dans les échantillons. De plus, dans la partie très superficielle de l'horizon, probablement la plus altérée, apparaît une association Pb, Se, As et P qui pourrait correspondre à un mélange de phosphates, arséniate et sélénate de Pb. Les observations ont également mis en évidence qu'une partie du stock de Zn et Pb se trouve dans des particules vitreuses, peu altérées, héritées du procédé industriel de l'usine responsable de la contamination. Les résultats obtenus montrent l'absence de phase susceptible de piéger efficacement Cd au cours de la transformation géochimique du matériel mis en dépôt. Ce résultat est cohérent avec un départ de l'ordre de 60% de cet élément initialement présent dans le sédiment avant son altération. La solubilité de certaines phases secondaires identifiées, comme le carbonate de plomb, et la stabilité des associations de surface, dépendent des conditions physico-chimiques du milieu (force ionique, pH, Eh...). Ces néoformations constituent donc des pièges peu efficaces des éléments-traces et doivent être considérées comme des sources potentielles de contaminants. Une synthèse sur l'apport des techniques spectroscopiques pour l'étude de la spéciation des ETM dans les sols est finalement proposée à l'issue de ce travail.

Mots clés

Anthroposol, sédiment de curage, pédogenèse, μ PIXE, NRA, μ XRF, MEB-EDS, plomb, zinc, arsenic, mercure, cadmium, sélénium.

SUMMARY

TRACE ELEMENTS MOBILITY IN AN ANTHROPIC SOIL DEVELOPED ON HEAVILY CONTAMINATED DREDGED SEDIMENT.

II. Highlighting elements association on thin sections using spectroscopic technics

Dredged sediment deposition in dedicated sites is a common practice in some of the French water shed. Until the end of the eighty's, little care was given to this deposition and some sediments contaminated by a complex assemblage of pollutants including metals and metalloids, have been deposited on permeable soils. One of these sites contains an exceptionally contaminated material in various elements (Pb, Zn, Cd, As, Se... several percent in mass for some elements - Table 1). The weathering of this initially anoxic dredged sediment leads to the formation of an anthropic soil since its deposition in 1976. The pedologic functioning of this anthropic soil remains poorly understood. In the first part of this study (Bataillard et al., 2008), sulphur oxidation has been identified as the main mechanism responsible for the geochemical changes. This weathering process increases iron mobility which has important consequences on the behaviour of many other elements. This article presents the characterization of two thin sections from the soil profile (figure 1 and 2) by non destructive spectroscopic techniques (Scattering Electron Microscopy, micro X-ray fluorescence, Particle Induced X-ray Emission and nuclear reaction analysis). Some of the neoformed phases able to fix potentially toxic elements are identified thanks to the complementarity of these techniques. Results showed that iron hydroxides are scavengers for Zn, Pb, Se and As (figure 7 and 8). These phases appear locally in the profile in relation with an increase in redox potential. However, the association of Pb with Fe appears secondary, quantitatively speaking, compared to Pb carbonate precipitation (figure 3, 4 and 5). Furthermore, in the very superficial part of the neosoil, probably in the most weathered area of the profile, Pb is also associated with Se, As and P (figure 10). The resulting compound could be a mixture of lead selenate, arsenate and phosphate. Results also showed that Zn and Pb are partly included in vitreous particles (figure 5 and 6). These particles are almost or totally unweathered and inherited from the metallurgical process of the plant responsible for the contamination. No secondary phase able to fix Cd was found during this study. This last result is consistent with the loss of this element, assessed to 60% of the initial content of the sediment, following its geochemical transformation. The solubility of some identified secondary phases, e.g. lead carbonate, and the stability of the newly formed surface interactions, depend on the physico-chemical properties of the soil (ionic strength, pH, Eh...). These neoformations then must be considered as potential contaminant sources. A synthesis on the contribution of these spectroscopic techniques for the study of trace element speciation in soil is finally proposed at the end of this work.

Key-words

Anthropic soil, dredged sediment, pedogenesis, μ PIXE, NRA, μ XRF, MEB-EDS, lead, zinc, arsenic, cadmium, mercury, selenium.

RESUMEN

MOVILIDAD DE LOS ELEMENTOS TRAZA EN UN ANTROPOSUELO DESARROLLADO SOBRE SEDIMENTOS DE LIMPIEZA FUERTEMENTE CONTAMINADOS.

II: Puesta en evidencia de las asociaciones de elementos por técnicas espectroscópicas en láminas delgadas.

La puesta en depósito de sedimentos de limpieza está una práctica corriente en ciertas cuencas vertientes francesas. Hasta el fin de los años 80, se practicaba sin precaución particular y se depositaron materiales a veces contaminados con diversos contaminantes orgánicos y inorgánicos sobre suelos permeables. Uno de estos sitios está actualmente particularmente preocupante en razón de un nivel de contaminación excepcional en diversos elementos inorgánicos (del orden del % en masa en Pb y Zn). La intemperización meteórica de

este sedimento de limpieza desde su depósito en 1976 conduce a la formación de un antroposuelo al funcionamiento pedológico mal conocido. Una primera fase de caracterización a escala del perfil (Bataillard et al., 2008) pone en evidencia la oxidación de los sulfuros como el mecanismo predominante al origen de la transformación geoquímica del material. Esta intemperización implica una fuerte movilidad del hierro que tiene también una fuerte incidencia sobre el porvenir de la mayoría de los elementos potencialmente tóxicos (EPT) durante la pedogénesis precoz. Este artículo presenta los resultados de caracterización de muestras elegidas a lo largo del perfil por técnicas espectroscópicas no destructivas, que permite en particular discutir de las fases neoformadas capaces de fijar los EPT. La complementariedad de las técnicas usadas (microscopía electrónica equipada de una sonda de análisis con energía dispersiva, micro fluorescencia X con radiación sincrotrón, emisión de fotones X inducida por partículas cargadas y análisis por reacciones nucleares), poniendo en evidencia asociaciones mayoritarias a escala del micro, confirmó que las neoformaciones de hidróxidos de hierro están tramping para los elementos Zn, Pb, Se et As. Estas asociaciones aparecen localmente en el solum al favor de un aumento del potencial redox. En el caso del Pb, esta asociación aparece cuantitativamente secundaria en relación a los numerosos granos de carbonato de Pb observados en las muestras. Además, en la parte muy superficial del horizonte, probablemente la más alterada, aparece una asociación Pb, Se, As y P que podría corresponder a una mezcla de fosfatos, arseniatos y selenatos de Pb. Las observaciones pusieron igualmente en evidencia que una parte del contenido en Zn y Pb se encuentra en partículas vítreas, poco alteradas, heredadas del proceso industrial de la fábrica responsable de la contaminación. Los resultados obtenidos muestran la ausencia de fase susceptible de tramping eficazmente Cd en el curso de la transformación geoquímica del material depositado. Este resultado está coherente con una salida del orden de 60% de este elemento inicialmente presente en el sedimento antes de su intemperización. La solubilidad de algunas fases secundarias identificadas, como el carbonato de plomo, y la estabilidad de las asociaciones de superficie, dependen de las condiciones fisicoquímicas del medio (fuerza iónica, pH, Eh...). Estas neoformaciones constituyen entonces trampas poco eficaces de elementos traza y deben estar consideradas como fuentes potenciales de contaminantes. Una síntesis sobre el aporte de las técnicas espectroscópicas para el estudio de la especiación de los ETM en los suelos está finalmente propuesta al final de este trabajo.

Palabras clave

Antroposuelo, sedimento de limpieza, pedogénesis, μ PIXE, NRA, μ XRF, MEB-EDS, plomo, cinc, arsénico, cadmio, mercurio, selenio.

La contamination exceptionnelle (de l'ordre du % en masse - tableau 1) en Zn, Pb, Cd et As des horizons de surface d'un anthroposol artificiel développé sur un sédiment de curage mis en dépôt, pose actuellement la question du transfert de ces polluants vers les compartiments environnementaux à proximité du site (nappe phréatique, rivière, sols, faune, flore, Homme). Le matériau de curage provient d'un bras mort de canal aménagé à proximité d'une usine métallurgique. Ce bras mort était utilisé pour le débarquement du minerai apporté par péniche ; le déversement du minerai dans le canal et les rejets d'eau de process de l'usine sont à l'origine de la forte contamination du sédiment de fond de cours d'eau. Le bras mort a été curé en 1976 et le sédiment de curage a été déposé sur un site de dépôt préexistant, sommairement aménagé. Le sédiment est alors venu recouvrir, sur une épaisseur allant de quelques dm à 2 m environ, des matériaux résultant de travaux de curage précédents ou de travaux d'élargissement de la rivière lors de sa mise en conformité au grand gabarit. Il subit, depuis cette date, l'altération météorique. Un premier travail de description pédologique et de caractérisation du fonctionnement géochimique des horizons superficiels de ce néosol a été réalisé (Bataillard et al., 2008). La présence de phases sulfurées (sphalérite, galène, pyrite) a été établie par DRX ainsi que celle de carbonate de Pb (Lions, 2004). Ce dernier composé étant absent dans les échantillons prélevés en profondeur, présumés moins altérés, il a été conclu que son origine était secondaire.

Les résultats de cette caractérisation ont également montré que l'altération du matériau très contaminé conduit à la migration de Zn et de Cd de l'horizon de surface vers la profondeur du profil, tandis que Pb, P et Mn ne sont pas transférés. Les éléments Fe, As et Cu quittent également la matrice altérée dans les premiers décimètres de la surface mais sont refixés un peu plus en profondeur le long des fractures observées dans le matériau très contaminé.

Cette dernière association d'éléments identifiée à l'échelle du profil a conduit à émettre l'hypothèse d'un lien étroit de la dynamique de l'As et du Cu avec la précipitation d'hydroxydes de fer. Il est également probable que la solubilité de Pb soit contrôlée par la précipitation de carbonate. Ce composé étant très peu soluble, ce mécanisme expliquerait en partie l'absence de transfert de Pb en profondeur. Toutefois, les observations à cette échelle ont apporté peu d'arguments pour comprendre les facteurs de contrôle de la dynamique de Zn, Cd et Se. De plus, aucune information concernant la pérennité des phases néoformées n'a été apportée permettant de comprendre l'évolution à moyen terme de la géochimie du site.

Pour avancer sur ces points et vérifier les hypothèses émises sur le comportement d'As et Pb, la spéciation des éléments a été caractérisée par des techniques spectroscopiques sur lames minces de sol.

Tableau 1 - Caractéristiques des échantillons du profil pédologique (issues de Bataillard et al. (2008)). Les valeurs en italique correspondent aux écarts types de la valeur de gauche (unité identique).

Table 1 - Characteristics of soil profile samples. Values in italics correspond to the standard deviation of the left value (same unit).

Echantillon	Zone de prélèvement de la lame de surface		Zone de prélèvement de la lame du front d'oxydation apparent			
			Zone sombre		Zone rouille	
pH eau	6,89	-	6,83	-	-	-
Argile (g (100 g) ⁻¹)	17,4	-	18,2	-	-	-
Limons fins (g (100 g) ⁻¹)	52,4	-	59,8	-	-	-
Limons grossiers (g (100 g) ⁻¹)	20,5	-	20,4	-	-	-
Sables fins (g (100 g) ⁻¹)	5,6	-	1,5	-	-	-
Sables grossiers (g (100 g) ⁻¹)	4,1	-	0,1	-	-	-
C organique (g (100 g) ⁻¹)	5,8	0,6	5,7	0,2		
Carbonate (g (100 g) ⁻¹)	18,9	0,1	16,8	0,3		
As (mg kg ⁻¹)	4 988	48	2 004	612	6023	1 403
Se (mg kg ⁻¹)	222	34	1 111	339	1271	401
Zn (mg kg ⁻¹)	49 202	478	89 186	29 686	88 642	26 076
Cd (mg kg ⁻¹)	5 148	104	23 346	10 825	8 616	3 641
P (mg kg ⁻¹)	1 555	41	1 871	1 082	2 747	640
Pb (mg kg ⁻¹)	55 306	1 374	114 647	63 566	151 912	39 806
Mn (mg kg ⁻¹)	374	21	360	151	333	32
Fe (mg kg ⁻¹)	38 228	8	30 338	3 683	48 071	847
Cu (mg kg ⁻¹)	184	0,7	782	223	847	234
Al (mg kg ⁻¹)	29 129	1 136	18 450	5 333	23 024	4 799

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Choix des prélèvements et préparation des lames minces

Les 3 zones d'intérêt observées au sein du profil sont celles décrites dans la première partie du travail (Bataillard *et al.*, 2008) ; elles sont étudiées grâce à la préparation de deux lames minces. Une lame de surface (*figure 1*) a été préparée dans un échantillon prélevé à environ 10 cm sous la surface du néosol. A cette profondeur, le postulat est que le matériel a été particulièrement altéré depuis sa mise en dépôt. Une deuxième lame a été réalisée sur un prélèvement situé à 80 cm sous la surface du dépôt, à la périphérie d'un bloc de structure identique à celle illustrée *figure 2*. Ces blocs ont des volumes de quelques dm³ et sont délimités par des fissures de largeur parfois

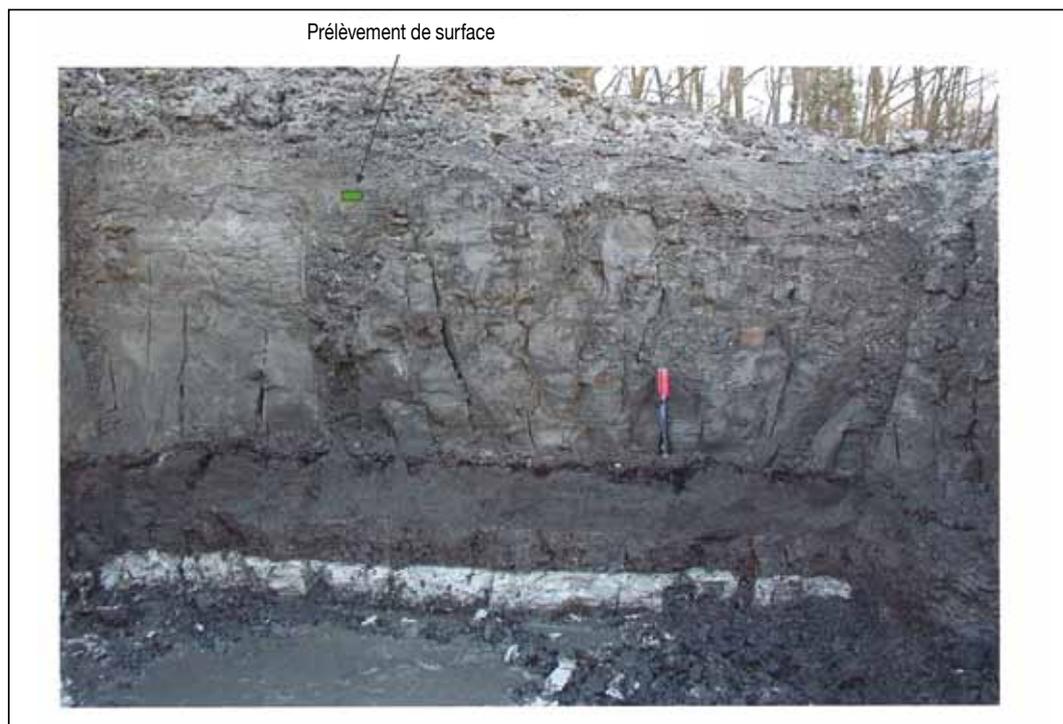
centimétrique qui constituent des passages préférentiels des eaux d'infiltration. L'origine de cette structure, ainsi que son rôle sur la dynamique des ET, a été discutée dans la première partie de ce travail. Le bloc inclus dans cette deuxième lame intègre un front d'oxydation, visible par les deux couleurs de la matrice. Son observation permet d'identifier des associations caractéristiques du sédiment initial dans la zone la plus sombre, et du sédiment altéré avec accumulation de Fe et d'As dans la zone de couleur rouille (Bataillard *et al.*, 2008).

Pour chaque échantillon, environ 200 mL de sédiment ont été délicatement prélevés par fonçage dans un récipient en aluminium préalablement percé à sa base d'une dizaine de trous de 2 mm de diamètre prévus pour l'imprégnation ascendante de l'échantillon par la résine époxy. Les échantillons ont été congelés puis lyophilisés afin de limiter l'oxydation de la matrice pendant le séchage.

La fabrication des lames minces a été réalisée à l'INRA d'Orléans. Le support est en silice ultra-pure (verre Suprasil) afin d'éviter d'éventuels artéfacts dus aux impuretés du verre

Figure 1 -
Localisation de la
lame de surface.

**Figure 1 - Location
of the surface
section.**



classique lors des observations par micro-fluorescence X sur rayonnement synchrotron. L'épaisseur finale de l'échantillon déposé sur la lame est de l'ordre de 30 μm .

Choix des techniques d'observation

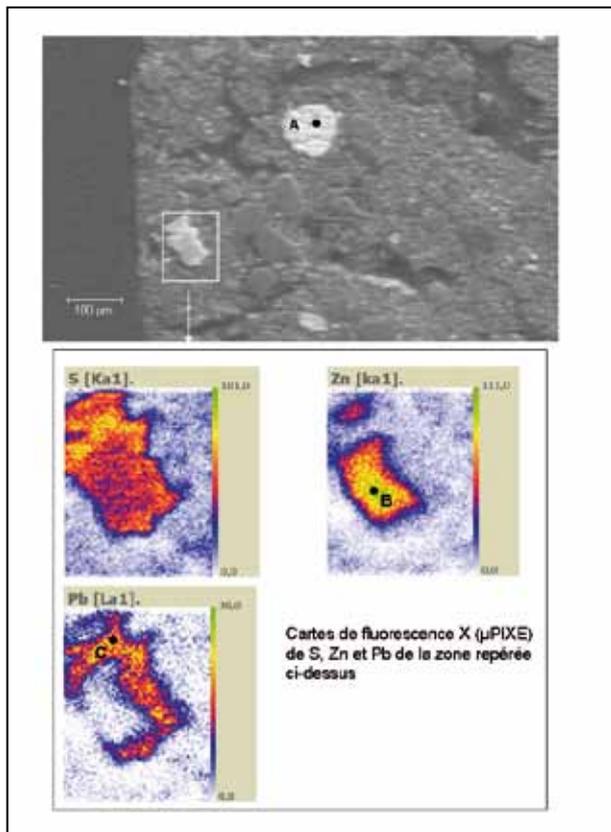
Trois techniques ont été utilisées en raison de leur complémentarité. Il s'agit de :

- La microfluorescence X (μXRF pour micro X-ray Fluorescence) sur rayonnement synchrotron au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE) d'Orsay. Les observations ont été réalisées sur la ligne D15 avec un microfaisceau de photons X ($25 \times 25 \mu\text{m}^2$), correspondant également au pas de mesure. L'énergie incidente était de 13,6 KeV et le temps d'acquisition de 200 s par point.

- La microscopie électronique à balayage couplée à la micro-analyse X (MEB-EDS, Scattering Electron Microscopy, Energy Dispersive Spectroscopy, Hitachi 3500S), réalisée au Laboratoire d'Étude des Transfert dans le Sol et le sous-sol (LETS) de l'IRSN de Fontenay-aux-Roses. La tension d'accélération des électrons incidents était comprise entre 20 et 30 kV.

- L'émission de photons X induite par des particules chargées (μPIXE pour Particle Induced X-ray Emission) et l'analyse par réactions nucléaires (NRA pour Nuclear Reaction Analysis), sur la microsonde nucléaire du Laboratoire Pierre Süe, CEA-Saclay (accélérateur Van de Graaff). La taille du faisceau incident est d'environ $4 \times 5 \mu\text{m}^2$. Pour la μPIXE , l'échantillon est balayé comme pour la microscopie électronique. Les spectres NRA sont acquis de manière ponctuelle sur des objets ciblés.

La microfluorescence X et l'analyse EDS peuvent être regroupées sous le terme générique de « techniques d'émission de fluorescence X » (Moretto et Beck, 1996). Elles sont basées sur l'excitation du cortège électronique par ionisation des couches électroniques profondes des éléments (K, L ou M). Sous l'action du faisceau incident, chaque élément émet un ensemble de raies X d'énergies et d'intensités relatives caractéristiques. Toutefois, ces techniques sont peu adaptées à l'identification des éléments légers C, O, N... Généralement, les photons X émis par ces éléments sont trop peu énergétiques pour être détectés. Pourtant leur détermination s'avère souvent primordiale en vue de comprendre la spéciation des métaux dans les environnements naturels. Pour identifier ces éléments, l'analyse par réactions nucléaires (NRA) a été utilisée. Cette technique est décrite plus précisément dans la référence Trocellier et Trouslard (1996). Pour comprendre les informations qu'elle permet de recueillir, retenons que, lorsqu'une particule incidente (deutons lors de notre mesure) réussit à franchir la barrière coulombienne du noyau d'un atome composant la cible, il y a formation d'un noyau composé. Fortement excité, celui-ci va revenir vers son état fondamental par émission d'une ou plusieurs particules, chargées (protons, deutons, alpha ...) ou non (neutron) et de rayonnement gamma ; on est alors en présence d'une réaction nucléaire. Les caractéristiques de la réaction nucléaire (type, nombre et énergie des particules produites, probabilité d'émission en fonction de l'énergie de la particule incidente et de l'angle de détection) sont régies par les lois de physique nucléaire et sont donc caractéristiques d'un

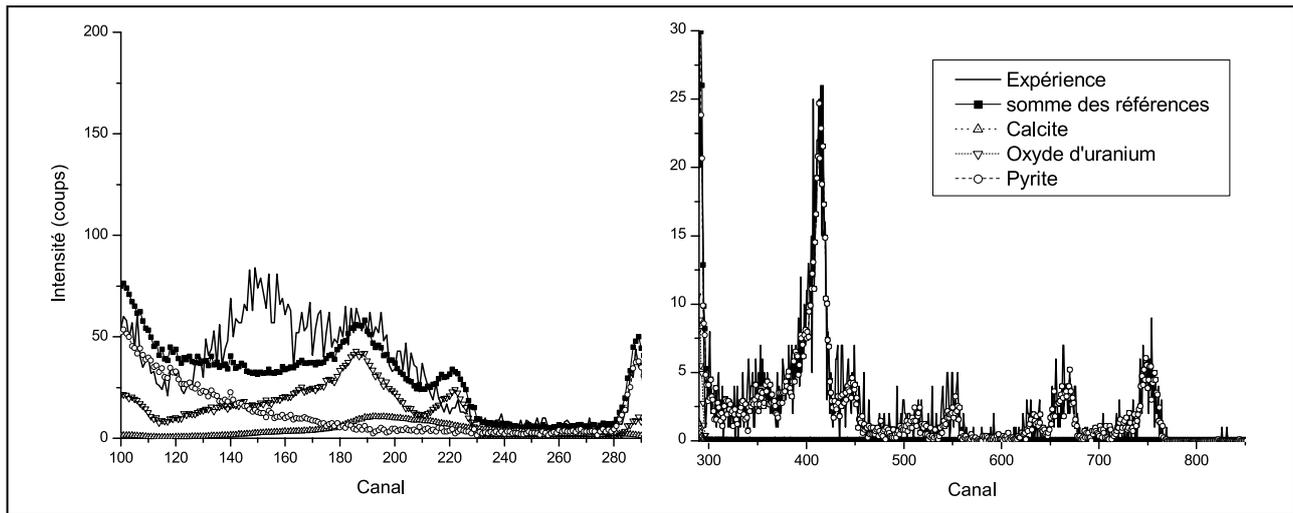
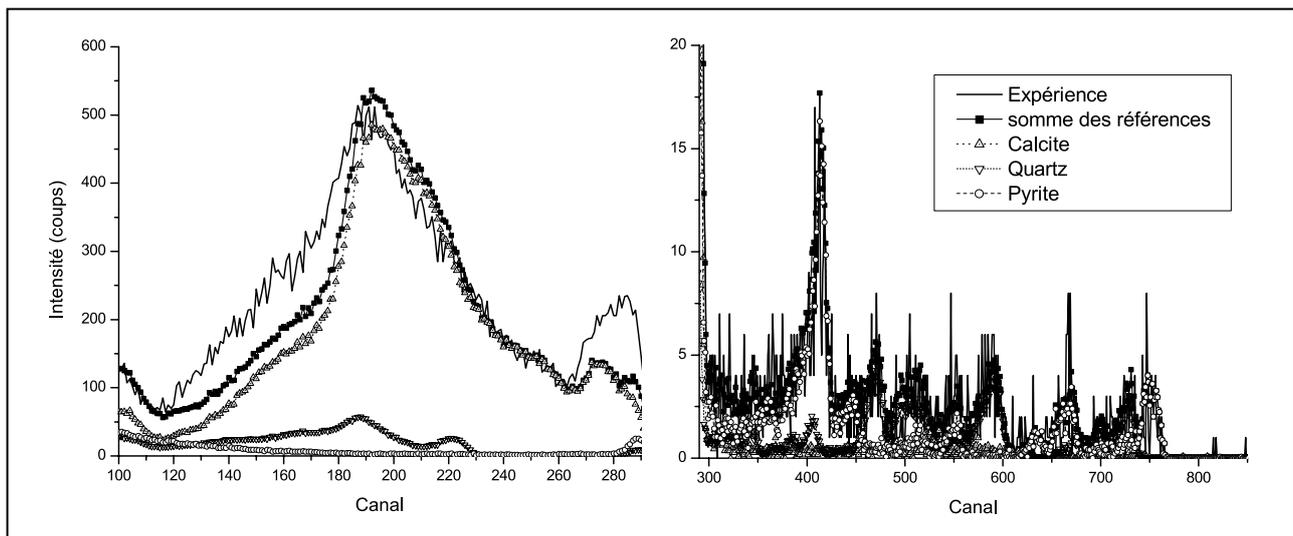
Figure 2 - Localisation de la lame du front d'oxydation.**Figure 2** - Location of the section including the oxidation front.**Figure 3a** - Image en électrons secondaires (MEB) et cartes de fluorescence X (μ PIXE) localisées dans la zone sombre de la lame du front d'oxydation.**Figure 3a** - Secondary electron picture (SEM) and X-ray fluorescence maps (μ PIXE) located in the dark area of the thin section including the oxidation front.

isotope. En pratique, les spectres recueillis sont comparés à des spectres de références acquis sur des matériaux homogènes connus. Les références utilisées pour ces observations sont la calcite (CaCO_3), la pyrite (FeS_2), le quartz (SiO_2), l'oxyde d'uranium (UO_2), l'azoture de titane (TiN), l'alumine (Al_2O_3) et l'apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$). Les éléments lourds comme Ti, Ca, Pb et bien sûr U, ne subissent pas de réaction nucléaire dans la gamme d'énergie de protons incidents utilisée. Ils n'ont aucune incidence sur le signal détecté : le carbonate de plomb (cérusite) aura donc le même spectre de particules chargées émises que la calcite. La technique est quantitative dans le cas d'échantillons homogènes. Dans les échantillons naturels de cette étude, elle n'est que semi-quantitative en raison du mélange de phases solides incomplètement identifiées et quantifiées de la matrice qui interfèrent sur le signal récupéré.

Concernant les limites de détection et de quantification élémentaire, comme pour toutes les techniques de caractérisation à forte résolution spatiale, elles ne peuvent être établies de manière univoque, puisque le rayonnement incident n'explore qu'un très faible volume d'analyse. Or, dans les échantillons naturels hétérogènes, les éléments sont répartis soit de façon diffuse soit concentrés dans des particules discrètes ; une teneur totale limite (en mg/kg) de l'élément recherché a donc peu de sens. Dès lors se pose le problème technique de réaliser un étalon de concentration connue et remarquablement homogène compte tenu du volume exploré. Mais, de plus, la détection et la quantification dépendent de la densité de photons réémise arrivant jusqu'au détecteur. Or les atomes voisins de l'élément cible peuvent en réabsorber une partie. C'est l'effet matrice qui demande la préparation d'étalons dans une matrice similaire à celle de l'échantillon. En pratique, ce genre de mesure n'est que très rarement réalisé. L'expérience montre qu'il est très difficile de mettre en évidence la présence d'éléments dont la teneur est inférieure à quelques dizaines de mg/kg.

Les informations recueillies sont présentées sous forme de cartes de répartition des éléments, de quelques centaines de μm de côté dans le cas de la micro-fluorescence X (μXRF et μPIXE) et de quelques dizaines de μm pour la microscopie électronique. Lorsque le format des données recueillies le permet, des corrélations binaires entre éléments ont été réalisées en complément des cartes de répartition. Lorsque nécessaire, des spectres X sont également présentés. Enfin, les résultats de la NRA montrent systématiquement le spectre mesuré (trait plein) comparé aux spectres étalons (pointillés) dont la somme après pondération (traits chargés du symbole carré) vise à reproduire le spectre expérimental. Chacun de ces spectres est présenté en deux graphes pour des commodités de lecture.

Environ 10 cartes de μPIXE , 3 cartes de μXRF , une vingtaine d'images MEB dont 4 ou 5 (selon la lame observée) ont fait l'objet de cartographie avec la sonde EDS, ont été enregistrées pour chacune des 3 zones observées.

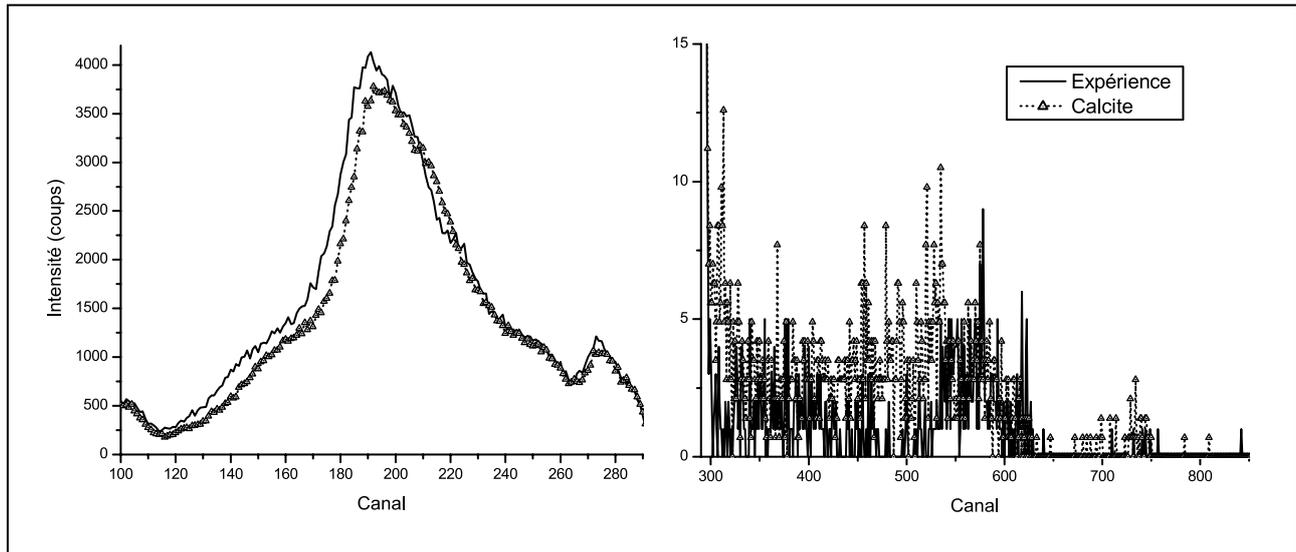
Figure 3b - Spectre NRA du point B de la figure 3a.**Figure 3b** - NRA spectrum of point B of figure 3a.**Figure 3c** - Spectre NRA du point C de la figure 3a.**Figure 3c** - NRA spectrum of point C of figure 3a.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Spéciation des éléments-traces dans le matériau peu altéré (lame du front d'oxydation - zone sombre)

Dans la zone sombre de la lame du front d'oxydation, la présence de pyrite (FeS_2) a été confirmée par l'identification de framboïdes au MEB-EDS (non montré). La présence de ZnS et de PbS est également suggérée par les spectres des

figures 3a, 3b et 3c, cependant l'identification formelle de ces deux sulfures par MEB-EDS est délicate, car elle présente deux difficultés. La première est qu'il n'est pas possible de détecter l'oxygène en présence des éléments lourds si bien qu'on ne peut conclure facilement à la présence de sulfate ou de sulfure. Il est vrai que le sulfate de zinc étant un composé très soluble ($> 300 \text{ g l}^{-1}$), il est très improbable de le rencontrer dans les sols, mais le problème reste entier pour Pb. La seconde difficulté, qui concerne uniquement Pb, vient du recouvrement des raies de photons X $K\alpha$ de S (2,307 keV) et $M\alpha$ de Pb (2,380 keV) qui ne permet pas de faire la distinction entre les

Figure 4 - Spectre NRA du point A de la figure 3a.**Figure 4** - NRA spectrum of point A of figure 3a.**Figure 5** - Image en électrons secondaires obtenue en MEB (zone sombre de la lame du front d'oxydation).**Figure 5** - Secondary electron picture in the dark area of the thin section including the oxidation front.

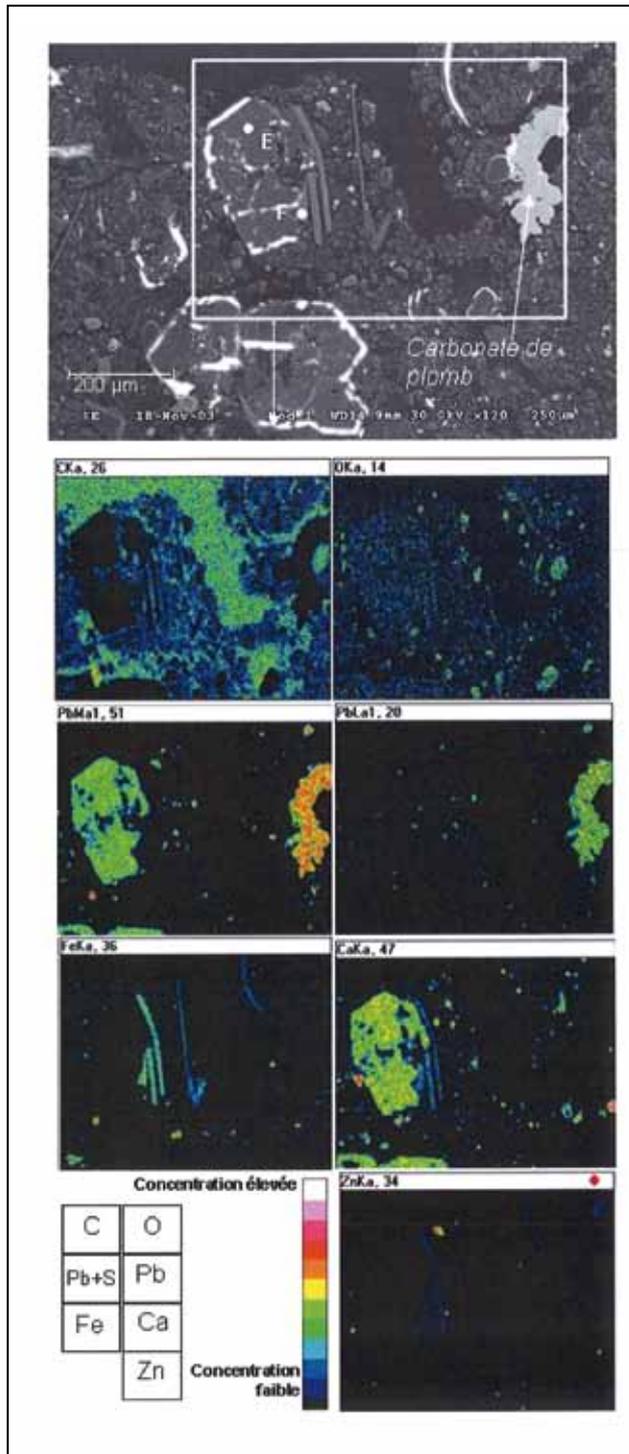
deux éléments sans quantification. Dans l'exemple présenté *figure 3*, les résultats d'analyse de fluorescence X (*figure 3a*) sur un objet contenant des éléments lourds permettent de conclure à une association Zn/S et peut être Pb/S sans pouvoir statuer sur la présence d'oxygène. La NRA permet de lever en partie cette ambiguïté. Les analyses ponctuelles par NRA (*figure 3b* et *3c*) montrent en effet que le ligand très majoritaire est S dans le cas de Zn suite à la bonne reconstitution du spectre expérimental par celui de la pyrite entre les canaux 300 et 800 (*figure 3b*). La simulation est légèrement

améliorée en faisant intervenir C et O entre les canaux 100 à 300. Toutefois, nous verrons plus loin que le spectre NRA obtenu ne correspond pas à celui d'un sulfate (voir spectre NRA *figure 6d*). Il pourrait s'agir d'une contribution de la matrice environnante, avec la présence possible de matière organique ou de carbonate en surface du grain analysé. Dans le cas de Pb, la bonne reconstitution du spectre expérimental par celui de la pyrite entre les canaux 300 et 800 atteste également de la présence de S (*figure 3c*). Mais la simulation est significativement améliorée en faisant intervenir une contribution de la calcite entre les canaux 100 à 300. En conclusion, le grain analysé est probablement un sulfure en cours de carbonatation.

D'une manière générale, les observations ont montré que sulfures et carbonates de plomb se côtoient sur la lame prélevée. Le carbonate de Pb est identifiable facilement sur les photos MEB du fait de son émission importante d'électrons secondaires qui le fait apparaître blanc sur les photos (*Figures 3a, 5, 6a* et *7*). Un exemple est présenté *figures 3a* et *4* : le spectre NRA (*figure 4*) du point A de la *figure 3* est effectivement très proche de celui de la calcite. Par ailleurs, la *figure 5* montre l'inclusion d'autres minéraux de la matrice par le carbonate de plomb ce qui atteste que la formation de ce dernier est bien postérieure au dépôt. Ces observations montrent donc que la zone observée sur la lame est probablement déjà

Figure 6a - Image en électrons secondaires et cartes de fluorescence X (MEB-EDS) localisées dans la zone rouille de la lame du front d'oxydation.

Figure 6a - Secondary electron picture and X-ray fluorescence maps (SEM-EDS) located in the oxidized area of the thin section including the oxidation front.



en cours d'altération et ne constitue déjà plus une image fidèle du matériau initial avant son dépôt.

Les observations de cette zone ont également permis d'identifier des objets de quelques dizaines de μm de long aux formes rappelant celles de matériaux fluides soumis à des étirements et refroidis rapidement. Un exemple est présenté *figure 5* (point D). De tels objets ont été observés dans tous les échantillons prélevés y compris dans la lame de surface. Il semble donc qu'ils ne s'altèrent pas ou alors lentement. Les diverses caractérisations de leur composition chimique dont un exemple représentatif est présenté *figures 6a* à *6c* (MEB-EDS et NRA du point F), ont montré qu'il s'agit de silicates ferricalciques dont la composition chimique rappelle celle de l'andradite ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$) minéral de la famille des grenats, formé à haute température. La bonne reconstitution du spectre NRA (*figure 6c*) atteste de l'homogénéité chimique du grain observé. Toutefois, non identifiées par DRX malgré leur abondance attestée par les observations au MEB, ces particules sont probablement vitreuses. L'ensemble de ces données nous permet de conclure qu'il s'agit certainement de minéraux formés au cours du processus industriel retrouvés dans le sédiment. De semblables composés ont été identifiés dans les sols agricoles exposés aux retombées atmosphériques de l'usine à l'origine des sédiments étudiés (Morin *et al.*, 1999, Sobanska *et al.*, 2000). Le spectre X de la *figure 6b* montre qu'ils contiennent du Ti mais également du Zn et du Pb en proportions variables et pouvant atteindre 15 et 10% (atomique) respectivement (analyses semi-quantitatives réalisées avec la sonde EDS du MEB). La présence de ces deux éléments dans le minéral se fait au détriment de Ca. Enfin, certains de ces objets apparaissent enrobés d'un matériau secondaire à l'image du point D de la *figure 5*, dont la composition élémentaire est similaire au matériau enrobé

Figure 6b - Spectre X du point F de la figure 6a.

Figure 6b - X-ray spectra of point F of figure 6a.

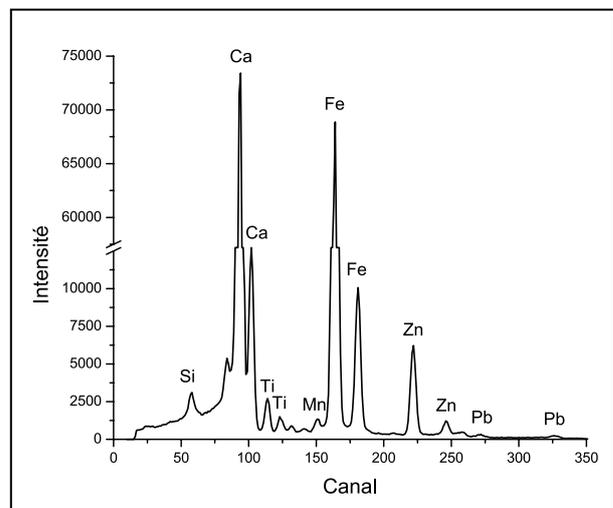
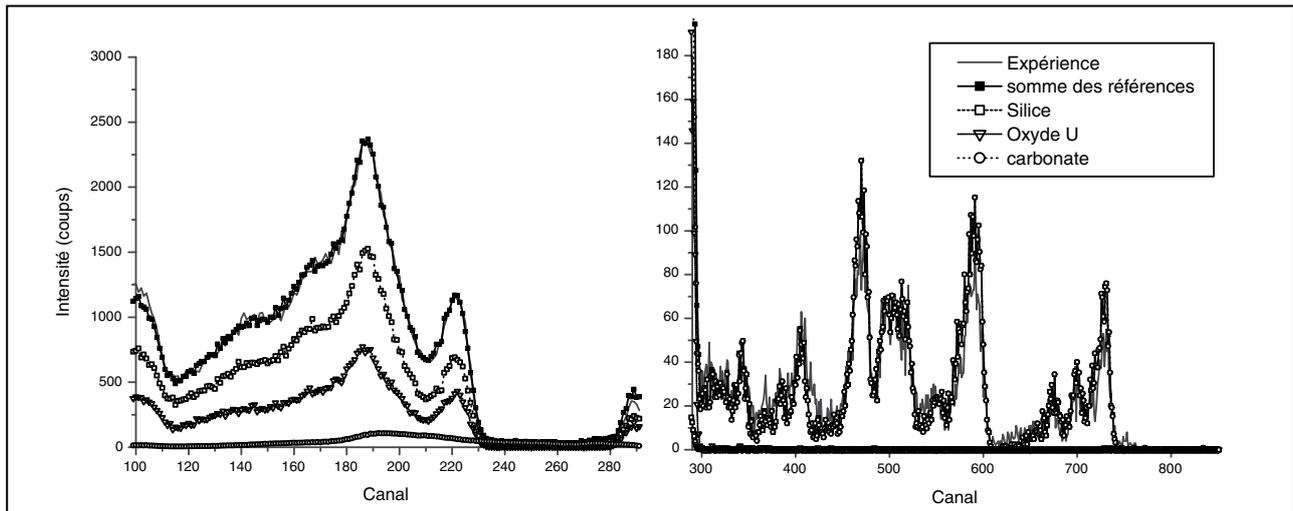
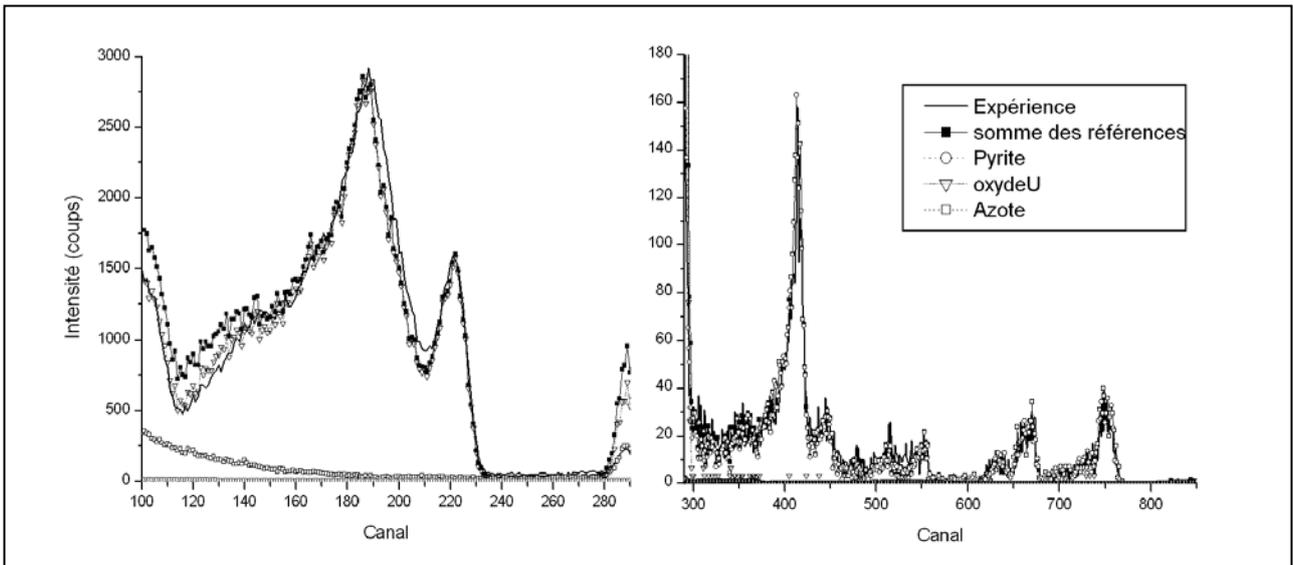


Figure 6b - Spectre NRA du point F de la figure 6a.*Figure 6b* - NRA spectra of point F of figure 6a.**Figure 6d** - Spectre NRA du point E de la figure 6d.*Figure 6d* - NRA spectra of point E of figure 6d.

(analyses EDS non montrées) avec toutefois une proportion plus importante de Zn. Ce zonage est probablement le résultat du procédé industriel. Ces particules constituent un stock important d'éléments potentiellement toxiques.

Avec les techniques MEB-EDS et NRA, peu d'informations peuvent être fournies sur les éléments diffus ou les particules de petites tailles respectivement pour des raisons de sensibilité et de résolution insuffisantes. Pour obtenir des informations sur la localisation des éléments diffus et leur(s) éventuelle(s) association(s), la grande sensibilité de la μ XRF sur rayonnement synchrotron devient nécessaire. Pour la zone discutée dans ce paragraphe (zone sombre du front d'oxydation), les résultats

obtenus par cette technique n'ont pas mis en évidence de corrélations inter-éléments (données non montrées). Ce résultat, confirmé par un grand nombre d'analyses réalisées en μ PIXE, suggère que le sédiment initial contient des minéraux de composition majoritairement monométallique. L'absence de relation avec les éléments qui constituent la matrice, et notamment du fer, suggère également qu'ils sont présents dans des précipités et non adsorbés à la surface des minéraux du néosol.

En résumé, la présence de sulfures est avérée dans la zone sombre du front d'oxydation, considérée comme la plus représentative du sédiment initial. La reconstitution

imparfaite des spectres NRA de ces grains de sulfure par l'étalon « pyrite », pourrait être liée à la présence de matière organique enrobant une partie des minéraux. Ces distorsions de spectres NRA ont été fréquemment constatées au cours des observations. Il est possible que la matière organique non dégradée exerce un rôle protecteur vis-à-vis de l'oxydation de ces minéraux qui se traduirait par leur préservation dans le matériau et leur persistance dans le temps malgré l'absence de saturation en eau. Hartog *et al.* (2005) ont montré en laboratoire que l'oxydation de la pyrite présente dans des sédiments vieux de plusieurs centaines de milliers d'années est plus lente dans les échantillons comportant de la matière organique peu humifiée. Il semble qu'une fois stabilisée soit par humification (Hartog *et al.*, 2005) ou par diagenèse (Petsch *et al.*, 2000), elle perd cette capacité de protection des minéraux vis-à-vis de l'oxydation. Dans notre étude, il est donc probable que le compartiment organique non altéré du sédiment initial retarde l'oxydation des sulfures du fait de ses propriétés réductrices. Le matériau peu altéré comporte également des phases héritées, vraisemblablement vitreuses, présentes dans l'ensemble du dépôt. Enfin, la présence de grains de carbonate de plomb montre que la zone prélevée est en cours d'altération.

Spéciation des éléments-traces dans le matériau altéré le long des fractures (lame du front d'oxydation - zone rouille)

Les observations réalisées dans la zone oxydée de la lame ont mis en évidence la présence de gypse comme le montre le spectre NRA *figure 6d*. Le spectre expérimental est en effet reproduit de manière satisfaisante par la somme des spectres pondérés de la pyrite et de l'oxyde d'uranium qui sont les références pour les éléments légers S et O respectivement. Les cartes de fluorescence X obtenues au MEB-EDS révèlent également la superposition de Ca et S (*figure 6a*). La contribution de cet élément dans le spectre X apparaît sur la carte $PbM\alpha$. La comparaison avec la carte correspondant à la fenêtre d'énergie de la raie $L\alpha$ de Pb ($PbL\alpha$ sur la *figure*) permet de faire la part de S et de Pb sur la zone observée. Ce dernier élément est sous la forme de carbonate attestée par des mesures en NRA (données non montrées). On notera l'intérêt de coupler les observations au MEB-EDS qui dans ce cas précis n'apportent aucune information sur la spéciation de Pb, avec celles de la NRA qui permettent l'identification du carbonate sans ambiguïté. Les cartes MEB de la *figure 6a* permettent également de distinguer des associations Zn/S et Fe/S pour des grains de tailles micrométriques ce qui montre la persistance des sulfures dans le milieu malgré son exposition à l'altération météorique.

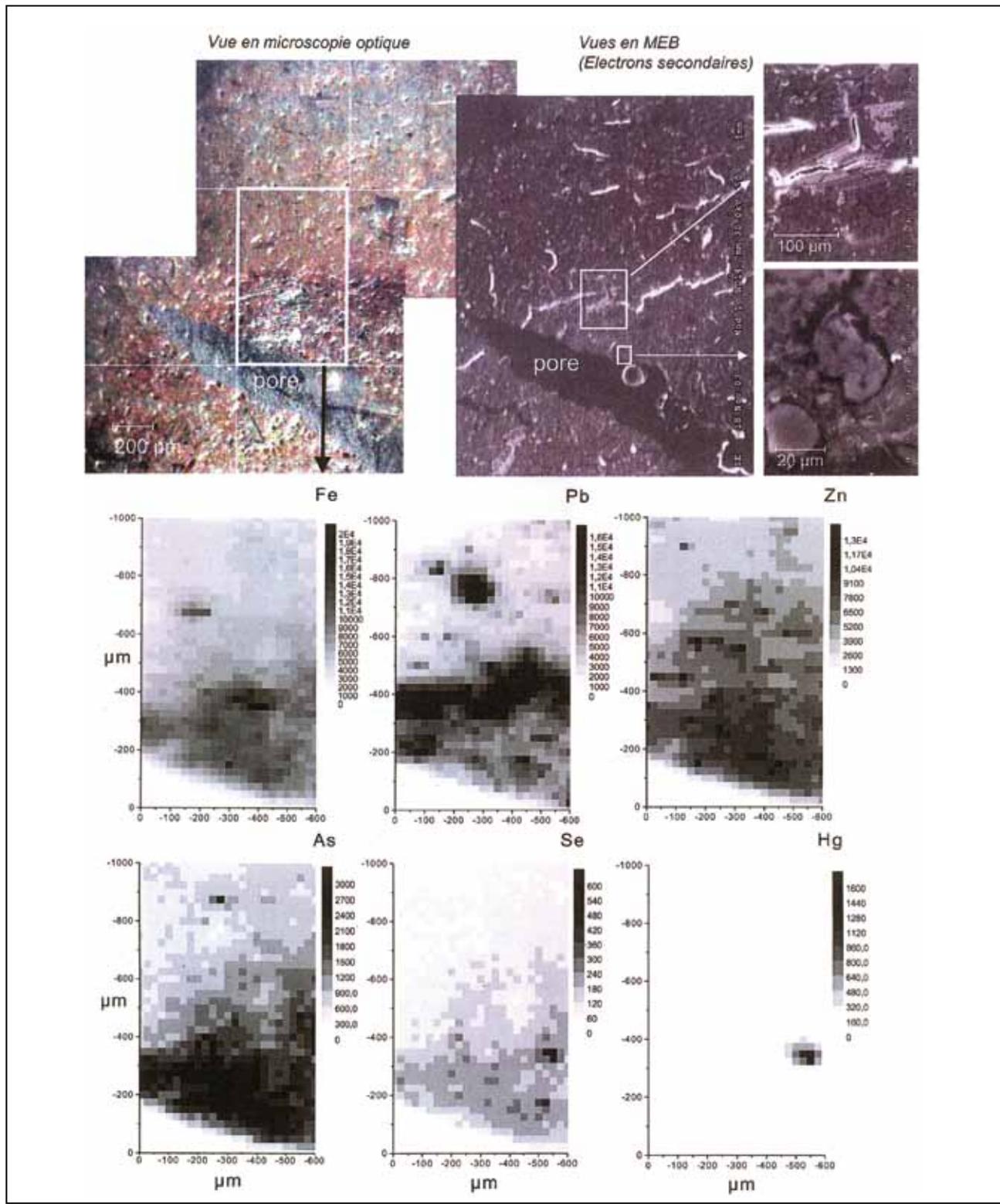
La *figure 7* présente un exemple de cartes de répartition de Fe, Pb, Zn, As, Se et Hg, obtenues par μ XRF sur rayonnement synchrotron. Peu d'investigations ont été entreprises sur le

mercure au cours de cette étude en raison de la difficulté de son analyse. Cet exemple nous permet toutefois de souligner son association très locale avec Se et certainement Pb, qui suggère la présence d'un grain de séléniure de mercure (HgSe). La zone observée a été repérée sur la lame en microscopie optique grâce à sa couleur rouille. La même zone observée au MEB-EDS révèle la présence de carbonate de plomb au contact de grains de silicates ferricalciques comme le montre la photo en haut à droite de la *figure 7*. Ces minéraux apparaissent au centre des cartes de fluorescence X obtenues au LURE et correspondent aux zones de plus forte intensité de Fe et Pb. Mais, la μ XRF montre aussi des aires communes entre les éléments Fe, Zn, As et Se au contact d'un pore. Ces associations sont probablement le signe de la rétention de l'As dans le profil. Leur présence au contact du pore est cohérente avec les plus fortes teneurs en Fe et As mises en évidence le long du front d'oxydation lors de la caractérisation du solum (Bataillard *et al.*, 2008). On notera que cette zone n'apparaît pas différente de la matrice du sédiment en électron secondaire comme le montre la photo à l'échelle 20 μ m de la *figure 7*. Dans ce cas précis, seule la microscopie optique nous a permis de repérer cette zone d'intérêt.

Les régressions linéaires des intensités détectées en μ XRF montrent des corrélations positives entre Fe/As et Fe/Zn mais également entre Fe/Se et Fe/Pb (données non montrées). Le coefficient de corrélation passe de 0,89 à 0,95 pour l'association Fe/As et de 0,89 à 0,99 pour Fe/Zn lorsque l'on exclut des régressions les intensités recueillies supérieures à 2500 pour Fe, à 600 pour As et 2000 coups pour Zn. Cette amélioration des coefficients aux plus faibles concentrations souligne le caractère diffus des associations d'éléments au sein du matériau dans cette partie du solum. Mais il n'est pas possible de conclure sur le mécanisme de fixation prépondérant : formation de co-précipités de Fe, de Zn, d'As... de taille submicronique puisque non identifiés en MEB-EDS, ou adsorption ou chimisorption de ces éléments à la surface des hydroxydes de fer néoformés. Dans l'eau des fractures de la fosse étudiée, Zn est sous forme cationique, plus ou moins complexé dans la solution, tandis qu'As est, très probablement, sous forme d'oxyanion arséniate (As (V)) ou arsénite (As (III)), plus ou moins protoné en fonction du pH, ou sous forme de complexes organiques. Ces deux éléments ont donc des comportements différents concernant l'affinité pour les sites d'adsorption *sensu stricto* et occupent des places différentes au sein d'un édifice cristallin avec Fe. Martinez et Mc Bride (1998) ont par exemple montré que Zn^{2+} peut intégrer le réseau cristallin de la goethite lors de la déshydratation et la polymérisation de la ferrihydrite, en substitution avec Fe^{3+} . Zn^{2+} peut également se fixer en surface des hydroxydes par adsorption et chimisorption. Dans le cas d'As, des précipités d'arséniate de fer comme la kankite ($FeAsO_4 \cdot 3H_2O$) ou la scorodite ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$), ou d'arséniate-sulfate de fer comme la bukovskyite ($Fe_2AsO_4SO_4 \cdot 0,7H_2O$)

Figure 7 - Images en microscopies optique et électronique, et cartes de fluorescence X (μ XRF) localisées dans la zone rouille de la lame du front d'oxydation.

Figure 7 - Optical and secondary electron pictures and X-ray fluorescence maps (μ XFS) located in the oxidized area of the thin section including the oxidation front.



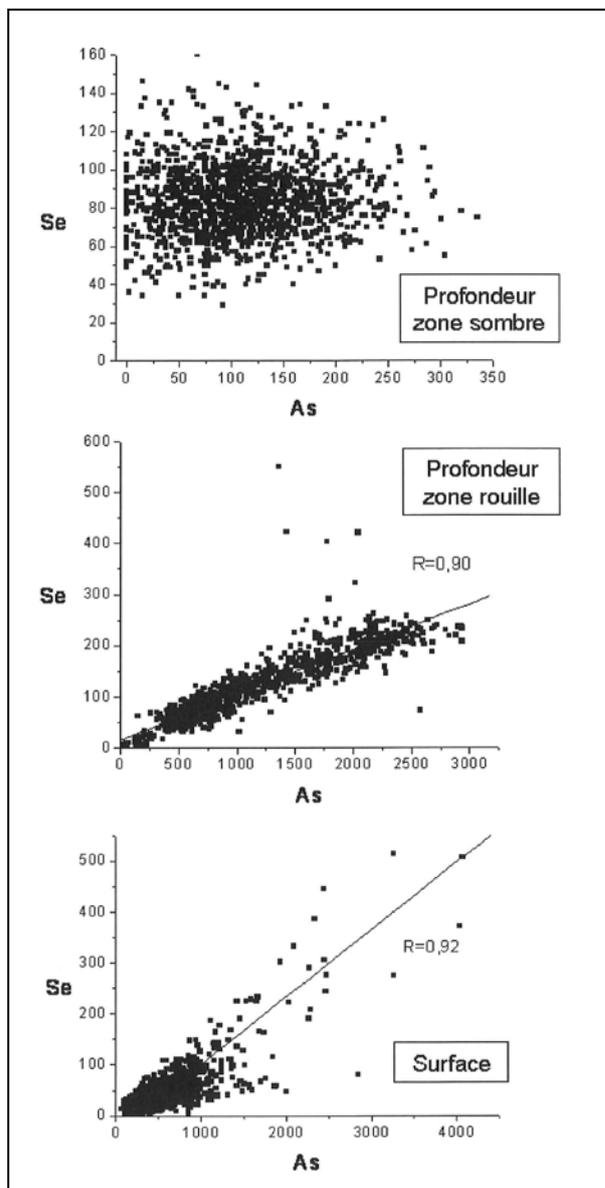
(Bowell, 1994) sont généralement identifiés lors de l'altération de l'arsénopyrite, qui constitue probablement la source dans le cas de cette étude compte tenu des conditions réductrices du matériau initial. L'adsorption par le biais d'interactions électrostatiques avec les charges positives des sites de surface comme la formation de complexes de sphère interne sont également des mécanismes de sorption connus. Le point de charge nulle de la goethite est compris entre 7,6 et 8,1, celui de la lépidocrocite, entre 7,8 et 8 (Parks et DeBruyn, 1962). Or le pH des eaux de la nappe perchée située à quelques dizaines de cm sous la fosse étudiée, relevé dans un piézomètre de surface à proximité, est compris entre 5,5 et 6,5 en fonction des épisodes pluvieux (Lions, 2004). Dans ces conditions, les surfaces des hydroxydes sont plutôt chargées positivement, ce qui accroît par conséquent leur capacité de piégeage des anions arséniate. D'après Bowell (1994), cette gamme de pH correspond à l'optimum de sorption de la goethite et de la lépidocrocite. Dans le cas de notre étude, les caractérisations *in situ* à l'échelle de la fosse (Bataillard *et al.*, 2008) ont mis en évidence des teneurs de l'ordre de 2000 mg kg⁻¹ en As dans le matériau peu altéré (matériau sombre au cœur des blocs), 6000 mg kg⁻¹ dans le matériau au contact des fractures où précipitent des hydroxydes de fer (périphérie des blocs), et seulement 16 mg kg⁻¹ dans l'horizon sur lequel repose ces matériaux très contaminés. Ces valeurs soulignent donc l'efficacité des associations Fe/As pour retenir l'arsenic. Les observations spectroscopiques ont également révélé, dans la zone rouille, une corrélation linéaire reliant As et Se ($R=0,90$, *figure 8*) pour l'ensemble de la carte présentée *figure 7*, à l'exception du grain très concentré contenant Hg. Dans cette zone du profil, le rapport molaire entre ces deux éléments est de l'ordre 5 (*i.e* $[As] = 5.[Se]$ - *Tableau 1*). Les comportements similaires des oxyanions arséniate et sélénate dans les sols et notamment leur affinité pour les hydroxydes de fer expliqueraient leur association. Cette corrélation n'existait pas dans la zone réduite (zone sombre du front d'oxydation où $[As] = 2.[Se]$ (*Tableau 1*)) comme le montre la *figure 8*. La comparaison des observations entre les deux zones de la lame montre non seulement que ces deux éléments, As et Se, ont été redistribués lors de l'altération mais également qu'ils ont une affinité commune pour un même type de site. Rappelons toutefois, que l'étude à l'échelle du solum n'a pas mis en évidence d'accumulation significative de Se dans le profil suite à l'altération, à la différence de As (Bataillard *et al.*, 2008).

Spéciation des éléments-traces dans le matériau de surface (lame de surface)

Des repérages par microscopie électronique à balayage effectués sur la lame de surface ont de nouveau montré la persistance de la pyrite même en surface du néosol (données non montrées).

Figure 8 - Régressions linéaires entre les intensités relatives obtenues par μ XRF de As et Se, représentatives des zones sombre (haut) et rouille (milieu) de la lame du front d'oxydation et de la lame de surface (bas).

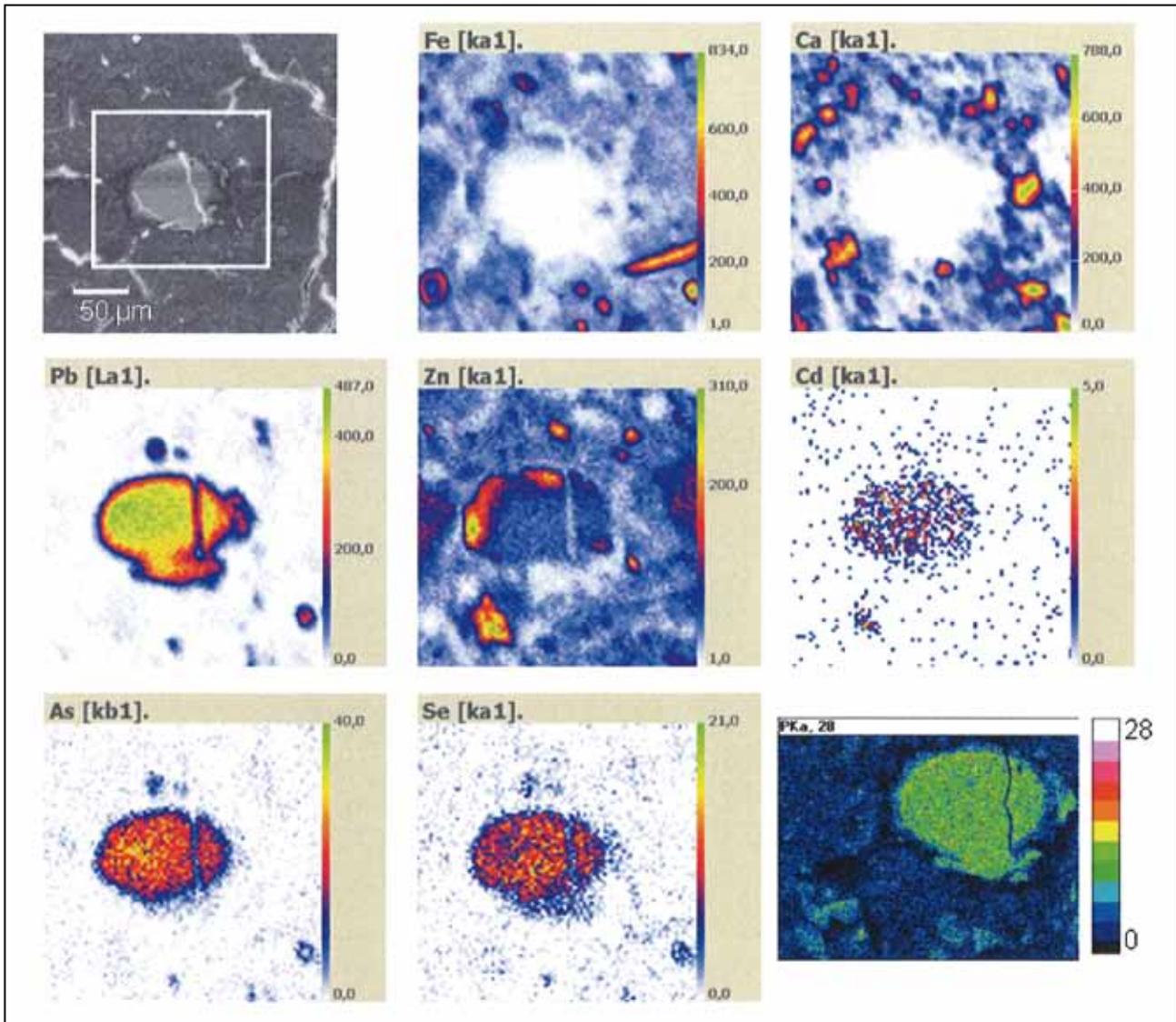
Figure 8 - Linear fit of X-ray relative intensities between As and Se, representative of the dark (top) and oxidized (middle) areas of the thin section including the oxidation front and of the surface thin section (bottom).



Les caractérisations en MEB-EDS et μ PIXE ont montré la présence de grains de l'ordre d'une cinquantaine de μ m de diamètre dont un exemple est présenté *figure 9*. Celles-ci montrent des associations Pb, Se, As et dans une moindre mesure Cd. Les observations en NRA qui auraient

Figure 9 - Image en électrons secondaires (MEB) et cartes de fluorescence X (μ PIXE et MEB-EDS) de minéraux observés dans la lame de surface.

Figure 9 - Secondary electron picture (SEM) and X-ray fluorescence maps (μ PIXE and SEM-EDS) of the surface thin section.



certainement permis de renseigner la nature des éléments légers présents dans ces composés, n'ont malheureusement pas pu être réalisées sur ces grains. La présence de phosphore a toutefois été mise en évidence au MEB-EDS (figure 9) (les photons X émis par P ne sont pas assez énergétiques pour être détectés en μ PIXE). Il est possible qu'il s'agisse d'un coprécipité de phosphate, d'arséniate et de sélénate de plomb mais les données recueillies pour le moment ne permettent pas de conclure. Notamment, une analyse DRX supplémentaire sur la fraction $>20 \mu\text{m}$ du sédiment de surface qui aurait dû concentrer ces composés vu leur taille apparente au MEB, n'a pas permis de pousser plus loin leur identification. Une

tentative d'identification par spectroscopie Raman a également échoué en raison d'un signal parasite émis par l'échantillon probablement dû à la métallisation de la lame (indispensable pour les observations MEB).

Finalement, les observations en μ XRF sur rayonnement synchrotron ont permis de préciser les corrélations entre éléments dans ce matériau de surface. Les résultats obtenus ne montrent pas les corrélations aux faibles valeurs d'intensité relative entre Fe et d'autres éléments comme Zn, Pb ou As mises en évidence dans la zone oxydée de la lame du front d'oxydation (non montrées). Toutefois, pour toutes les zones observées par cette technique, la corrélation entre As et Se est satisfaisante

($R > 0,92$) (figure 8), ce qui est cohérent avec la formation d'un co-précipité d'arséniate et sélénate comme évoqué ci-dessus.

L'ensemble des observations sur les 3 zones étudiées montre finalement que la redistribution des contaminants induite par l'altération a bien eu lieu puisque des corrélations entre éléments -inexistantes dans le matériau peu altéré- apparaissent (exemple de l'association As/Fe). Toutefois, elle semble avoir induit d'autres phases secondaires que celles identifiées le long du front d'oxydation. En particulier, dans cette partie superficielle du solum, les hydroxydes de fer ne précipiteraient pas. Le fer serait transféré *via* la solution du sol du fait de son maintien à l'état ferreux jusque vers des zones aux conditions plus oxydantes, et notamment le long des fractures de grandes dimensions. En l'absence d'hydroxydes de fer diffus dans la matrice capable de retenir les éléments comme Se, As voire Cd, il apparaît que ces derniers sont refixés en partie par un précipité mixte de phosphate, d'arséniate et de sélénate de plomb.

Synthèse sur l'évolution des associations d'éléments à l'échelle du micron suite à l'oxydation du sédiment

Les observations à l'échelle du micron montrent une bonne cohérence avec la dynamique des éléments-traces étudiés à l'échelle du profil (Bataillard *et al.*, 2008). Elles confirment notamment l'existence de 3 zones présentant des conditions physico-chimiques distinctes au sein de l'horizon très contaminé du site de dépôt. Le fer peut être utilisé comme élément permettant de les caractériser. Une de ces zones, située entre 40 cm de profondeur environ et jusqu'à la base de l'horizon très contaminé (hors réseau de fracture), est constituée du sédiment encore peu transformé, dans laquelle Fe est majoritairement à l'état ferreux essentiellement sous forme de pyrite. Une deuxième zone correspond au réseau de macro-fissures (taille de l'ordre centimétrique) qui s'étend à partir de 30 cm sous la surface du site jusqu'à la base de l'horizon très contaminé. Le fer y est à l'état ferrique précipité sous forme d'hydroxydes plus ou moins bien cristallisés. Paradoxalement, ces deux zones ne sont parfois séparées que de quelques centimètres mais la seconde ne correspond pas exactement à l'altération de la première. Il s'agit d'une zone d'accumulation de produits lixiviés des premiers décimètres de la surface de l'horizon. Cette partie superficielle du matériau constitue la troisième zone que les résultats obtenus ont permis de distinguer. Le fer est certainement à l'état ferreux partiellement sous forme de pyrite mais également en solution, libre ou complexé.

Les phases secondaires identifiées dans les zones altérées sont des carbonates et, très probablement des co-précipités complexes de phosphate, arséniate et sélénate (notamment

pour Pb). Mais les phases identifiables sont celles qui ont une extension spatiale et une fréquence suffisantes dans le matériau pour être caractérisées par les techniques spectroscopiques utilisées. Les associations de surface, notamment sur les hydroxydes de fer néoformés, qui ne peuvent pas être directement mises en évidence par ces techniques, sont néanmoins fortement probables compte tenu de leur caractère diffus et de la littérature abondante existante sur ce sujet (Scheinost *et al.*, 2002 ; Martinez et McBride, 1998 ; Howell, 1994). Aucune phase susceptible de retenir massivement Cd n'a été identifiée, ce qui est finalement cohérent avec le départ de cet élément du sédiment originel estimé à 60% du stock initial (Bataillard *et al.*, 2008).

Synthèse sur l'apport des techniques spectroscopiques pour l'étude de la spéciation des ETM dans les sols

La NRA, en identifiant le groupement léger qui accompagne les métaux ou métalloïdes, donne accès directement à la nature cristalline de certaines espèces mises en évidence dans les lames minces (carbonate, sulfure). La sonde EDS, couplée au MEB, permet une analyse semi-quantitative et donc la détermination de la stoechiométrie de la zone analysée (Moncel, 1991). Mais elle détecte mal les éléments légers et n'est donc pas très adaptée pour ce cas d'étude. Les autres techniques permettent seulement d'émettre des hypothèses sur la composition des grains analysés (présence probable de phosphate/arséniate/sélénate de plomb, de séléniure de mercure, de complexes de surface As/Se/Zn/Fe). Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de sorption, il devient alors nécessaire d'utiliser l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Cette technique qui permet d'explorer la structure des associations à l'échelle atomique, connaît une application en fort développement depuis une vingtaine d'années en Science du Sol (Manceau *et al.*, 2002). Mais elle demande un investissement en temps important et des connaissances spécifiques pour l'interprétation des spectres qui la rendent encore moins opérationnelle que les techniques utilisées dans le cadre de ce travail.

Finalement, cette étude confirme la multiplicité des spéciations des éléments-traces dans les sédiments en cours d'oxydation (Panfili *et al.*, 2005 ; Isaure *et al.* 2002 et 2005) qui justifie la mise en œuvre d'un tel panel de techniques. L'ensemble des observations réalisées permettra d'alimenter un modèle de calculs thermodynamiques basé sur les équilibres de solubilité qui permettra, lui-même, de discuter plus précisément des mécanismes susceptibles de contrôler cette dernière. Toutefois, cette étude met en évidence la présence en quantité importante dans ces matrices de composés encore mal décrits par la thermodynamique comme certaines associations de surface, la formation de composés amorphes

ou de co-précipités. La modélisation imposera donc une simplification importante de la minéralogie du système.

CONCLUSION

La redistribution des métaux et métalloïdes suite à l'oxydation de la matrice a été précisée grâce notamment à la complémentarité des techniques utilisées. En terme d'impact à long terme, la solubilité des phases secondaires identifiées et la stabilité de certaines associations également secondaires qui correspondent certainement à des interactions de surface, dépendent en grande majorité des conditions physico-chimiques du milieu (force ionique, pH, Eh). Elles constituent donc des pièges peu efficaces des éléments-traces et doivent être considérées comme des sources potentielles de contaminants. On notera notamment que si une acidification de l'horizon superficiel entraînerait une lixiviation très importante de la plupart des éléments adsorbés ou sous forme de carbonate, une augmentation trop importante de pH pourrait être à l'origine d'une désorption de l'As associé aux hydroxydes de fer. Quoi qu'il en soit, même dans les zones les plus altérées, le matériau contient encore un stock abondant de sulfures, source primaire d'éléments. Le fonctionnement actuel du site devrait donc perdurer de nombreuses décennies.

Les techniques spectroscopiques utilisées au cours de ce travail donnent accès à des informations pertinentes pour la compréhension des transformations minéralogiques du sédiment suite à sa mise en dépôt en conditions oxydantes. Mais elles posent également de nouvelles questions auxquelles d'autres techniques pourraient certainement répondre. Depuis une vingtaine d'années, la mise à disposition des chercheurs en Science du Sol d'une multitude de techniques non destructives d'étude du solide, et leur perfectionnement constant, oblige le naturaliste à faire des choix pour l'utilisation de l'une ou l'autre de ces techniques. Pour choisir judicieusement, les avantages et les contraintes de chacune doivent être mieux connus. Cette vulgarisation aidant, l'étude de l'évolution géochimique des sols devrait beaucoup bénéficier de leurs futurs développements.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le cadre de programmes de recherche du CNRSP comprenant les thèses de Stéphanie Piou et Julie Lions. Les auteurs remercient les financeurs de ces programmes : membres et partenaires du GIP CNRSP, Fonds européens de développement régional (FEDER), DIREN, ADEME et VNF. Les auteurs remercient Pierre Chevallier du LURE d'Orsay pour son accueil et sa collaboration pour les analyses μ XRF, ainsi qu'Elisabeth Tinseau et Denise Stamiose du Laboratoire d'Étude des Transfert dans le Sol et le sous-sol (LETS) de l'IRSN de Fontenay-aux-Roses pour les déterminations MEB-EDS.

BIBLIOGRAPHIE

- Bataillard P., Girondelot B., Guérin V., Laboudigue A., Lions, J. et van der Lee J., 2008 - Mobilité des éléments-traces dans un Anthroposol développé sur des sédiments de curage fortement contaminés - 1- Migration à l'échelle du profil. *Etude et Gestion des Sols*, 15(1), pp. 7-18.
- Bowell R.J., 1994 - Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides. *Appl. Geochem.*, 9 : pp. 279-286.
- Hartog N., Griffioen J. et van Bergen P.F., 2005 - Depositional and paleohydrogeological controls on the distribution of organic matter and other reactive reductants in aquifer sediments. *Chem. Geol.*, 216 : pp. 113-131.
- Isaure M.-P., Laboudigue A., Manceau A., Sarret G., Tiffreau C., Trocellier P., Lamble G., Hazemann J.-L., et Chateigner D., 2002 - Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by μ -PIXE, μ -SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66 : pp. 1549-1567.
- Isaure M.-P., Manceau A., Geoffroy N., Laboudigue A., Tamura N. et Marcus M.A., 2005 - Zinc mobility and speciation in soil covered by dredged sediment using micrometer-scale and bulk-averaging X-ray fluorescence, absorption and diffraction techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69 : pp. 1173-1198.
- Lions J., 2004 - Etude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt. Expérimentations, étude *in situ* et modélisations. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Manceau A., Marcus M.A. and Tamura N. 2002 - Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediment by synchrotron X-ray Techniques. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. 49 : pp. 341-428.
- Martinez C.E. and McBride M.B., 1998 - Coprecipitates of Cd, Cu, Pb, and Zn in iron oxides: solid phase transformation and metal solubility after aging and thermal treatment. *Clays and Clay minerals*. 46 : pp.537-545.
- Moncel M. 1991 - Méthodes physiques d'analyse en métallurgie, *Techniques de l'ingénieur*, Vol. MB5, Ref M260, pp. 1-24.
- Moretto P. et Beck L., 1996 - Emission X induite par particules chargées (PIXE) : Théorie, in *Analyse et caractérisation, sous la direction de Claude Genty, Techniques de l'ingénieur*, P2 557 : pp. 1-8.
- Morin G., J.D.Ostergren, F.Juillot, P.Ildefonse, G.Calas and G.E.Brown Jr. 1999 - XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailings: Importance of adsorption processes. *American Mineralogist*. 84 : pp.420-434.
- Panfili F., Manceau A., Sarret G., Spadini L., Kirpichtchikova T., Bert V., Laboudigue A., Marcus M.A., Ahamdach N. et Libert M.-F. 2005 - The effect of phytostabilisation on Zn speciation in a dredged contaminated sediment using scanning electron microscopy, X-ray fluorescence, EXAFS spectroscopy, and principal components analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69:pp. 2265-2284.
- Parks G.A. et DeBruyn P.J., 1962 - The zero point charge of oxides. *J. Phys. Chem.*, 66 : pp. 967-973.
- Petsch S.T., Berner R.A. et Eglinton T.I., 2000 - A field study of the chemical weathering of ancient sedimentary organic matter. *Org. Geochem.*, 31 : pp. 475-487.
- Scheinost A.C., Kretzschmar R. et Pfister S., 2002 - Combining selective sequential extraction, X-ray absorption spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil. *Environ. Sci. Technol.*, 36 : pp. 5021-5028.
- Sobanska S., Ledesert B., Deneele D. et Laboudigue A., 2000 - Alteration in soils of slags particles resulting from lead smelting. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences- Sciences de la Terre et des planètes Géosciences de surface*, 331 : pp. 271-278.
- Trocellier, P. et Trouslard, P., 1996 - Spectrométrie de collisions élastiques et de réactions nucléaires. Théorie, in *Analyse et caractérisation, sous la direction de Claude Genty, Techniques de l'ingénieur*, P2 560 : pp. 1-23.