



Couplage d'outils analytiques pour l'étude de la distribution géochimique des métaux lourds dans les sédiments

Nicolas Maubec*, Guillaume Wille

GN-MEBA

Nice, 1 & 2 juillet 2015

* n.maubec@brgm.fr

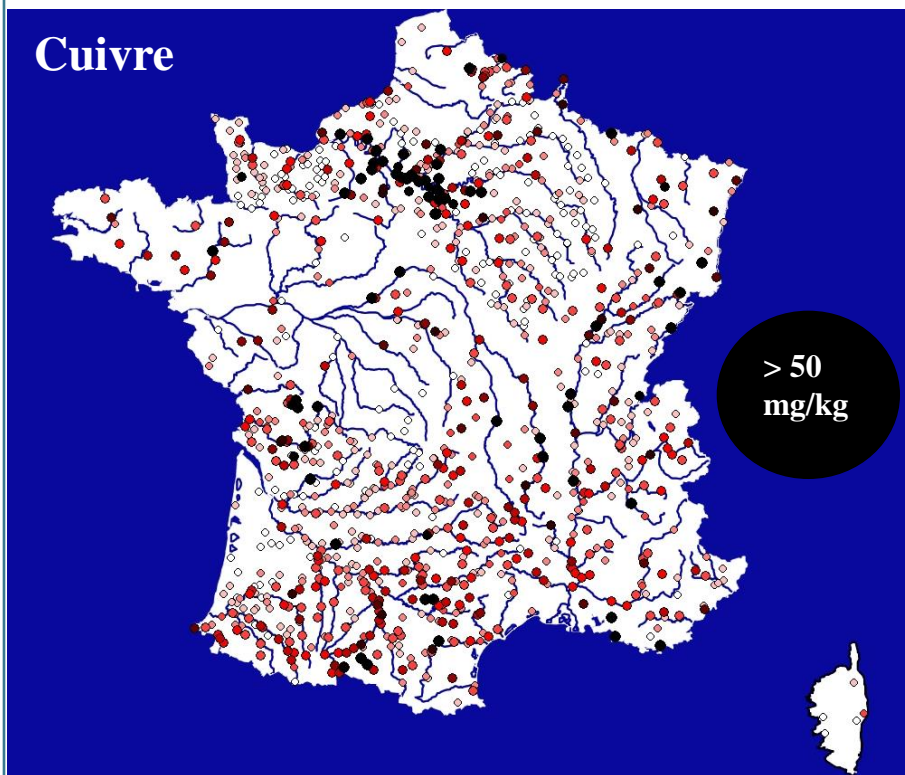


Problématique

> Contamination métallique des sédiments

- Bien que naturellement présents en très faibles quantité, certains métaux sont régulièrement en excès dans les sédiments

Source: Eau-Evolution



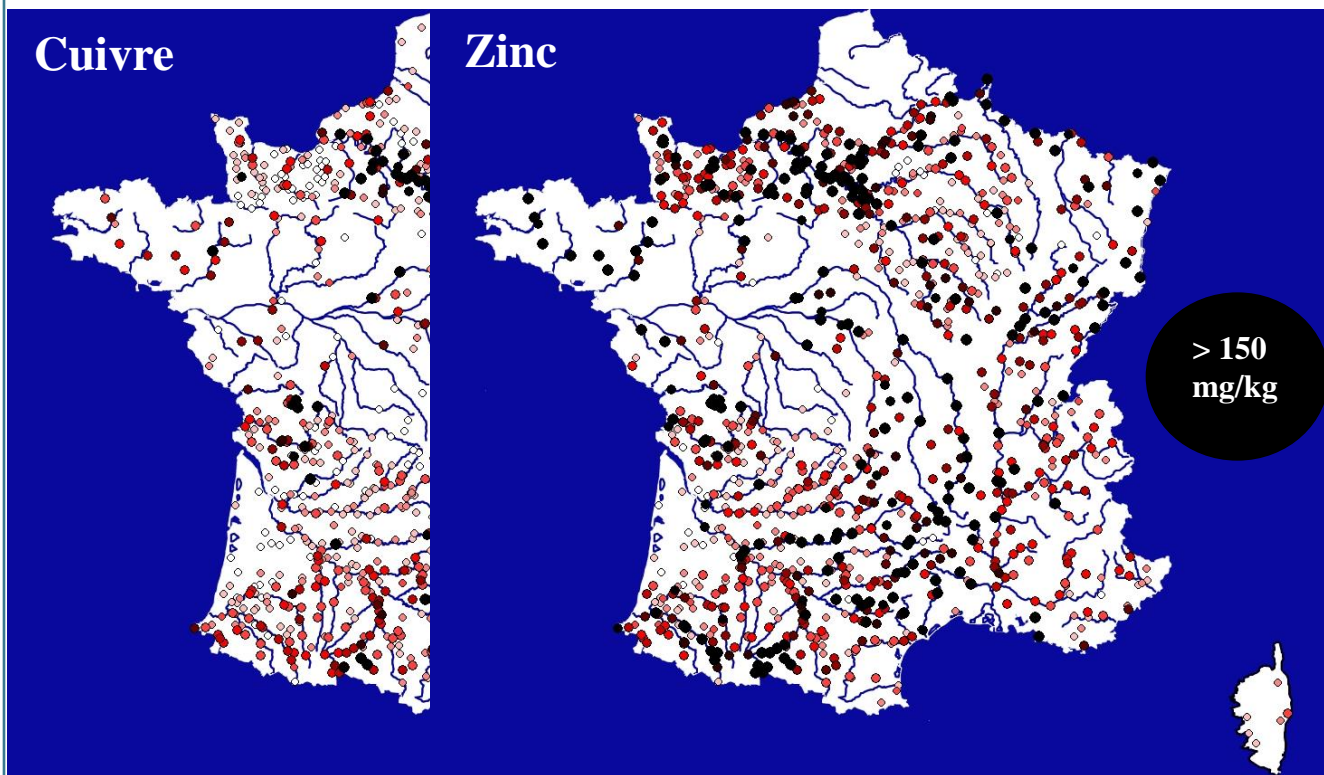
○ Peu ou pas pollué ● Pollué mais accepté ● Très pollué

Problématique

> Contamination métallique des sédiments

- Bien que naturellement présents en très faibles quantité, certains métaux sont régulièrement en excès dans les sédiments

Source: Eau-Evolution



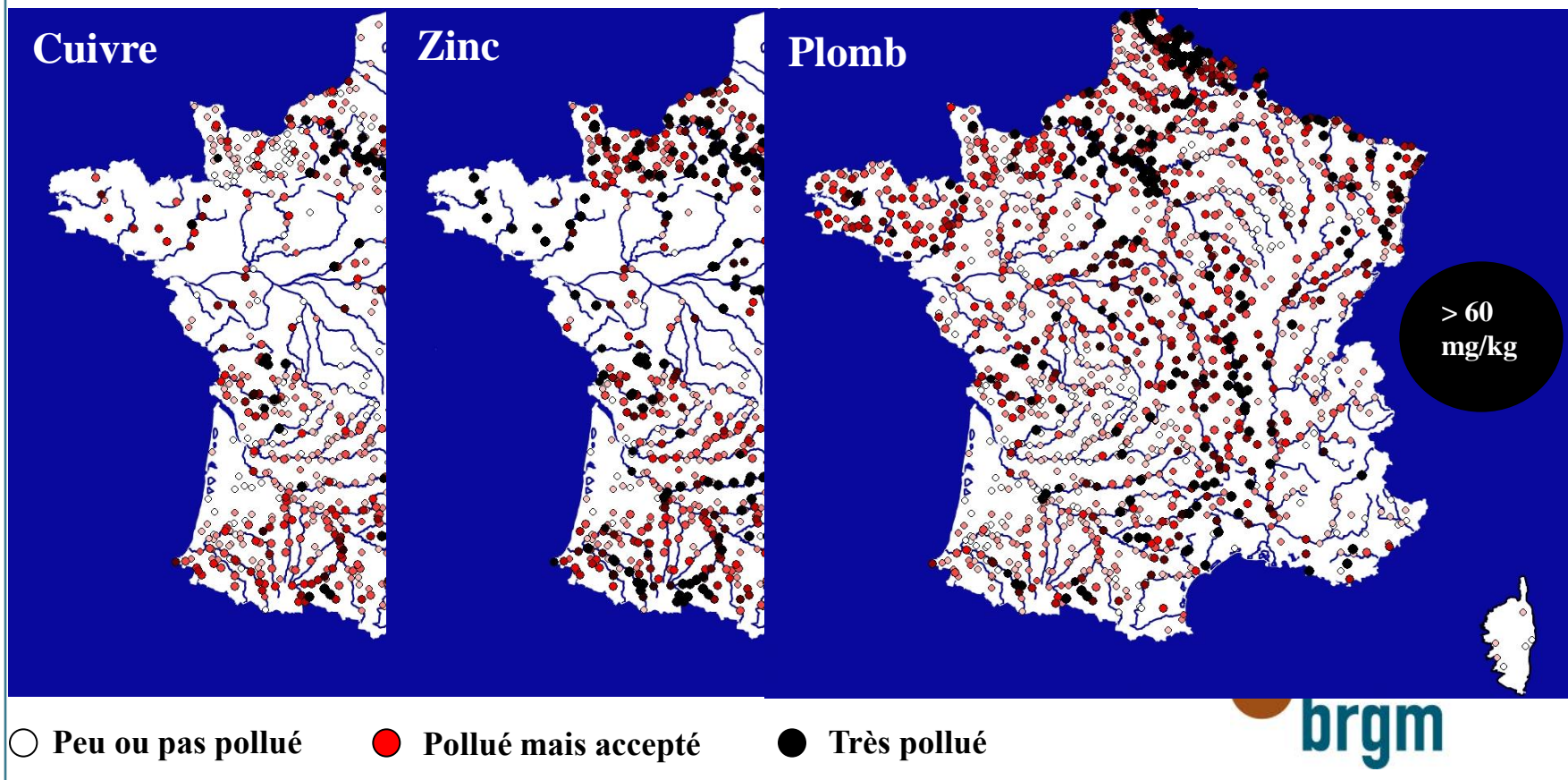
○ Peu ou pas pollué ● Pollué mais accepté ● Très pollué

Problématique

> Contamination métallique des sédiments

- Bien que naturellement présents en très faibles quantité, certains métaux sont régulièrement en excès dans les sédiments

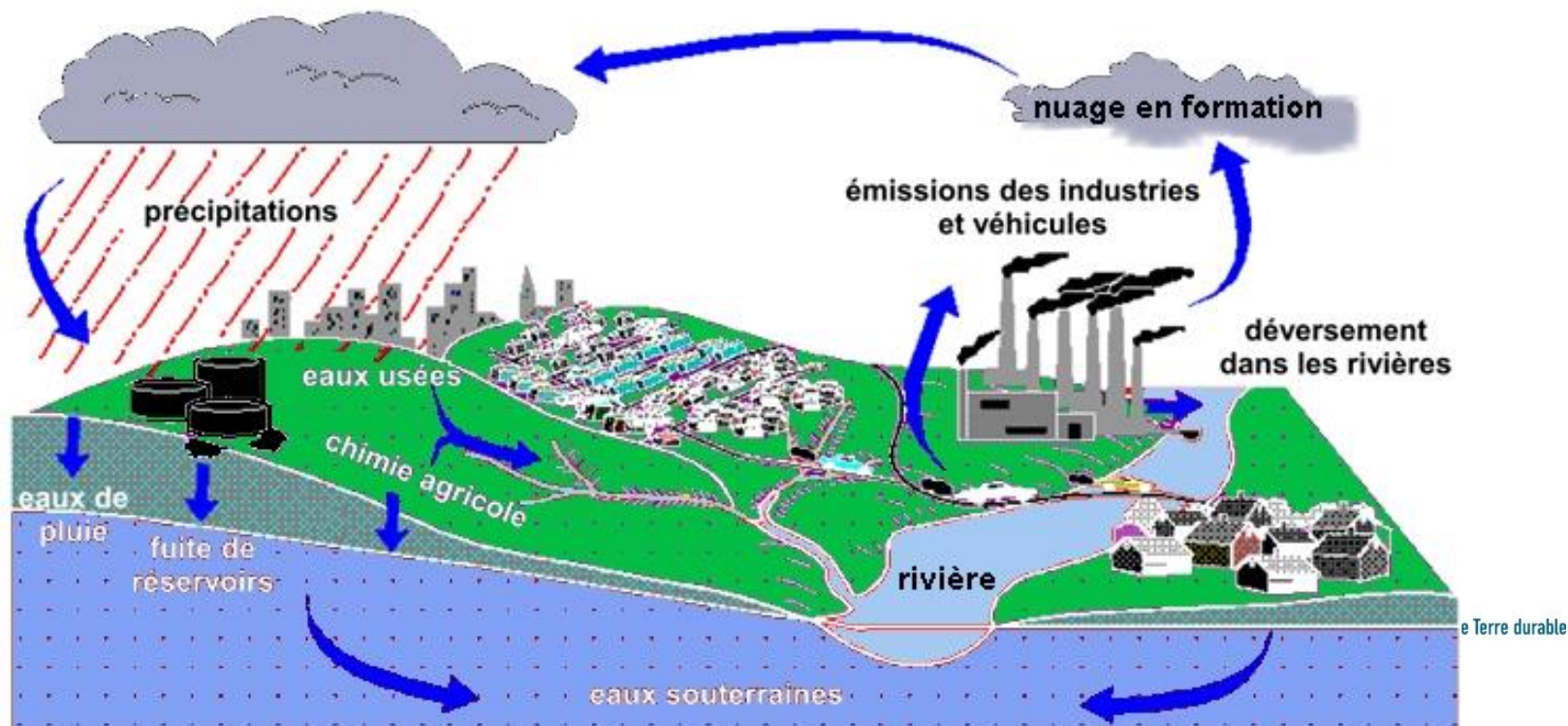
Source: Eau-Evolution



Problématique

> Contamination métallique des sédiments

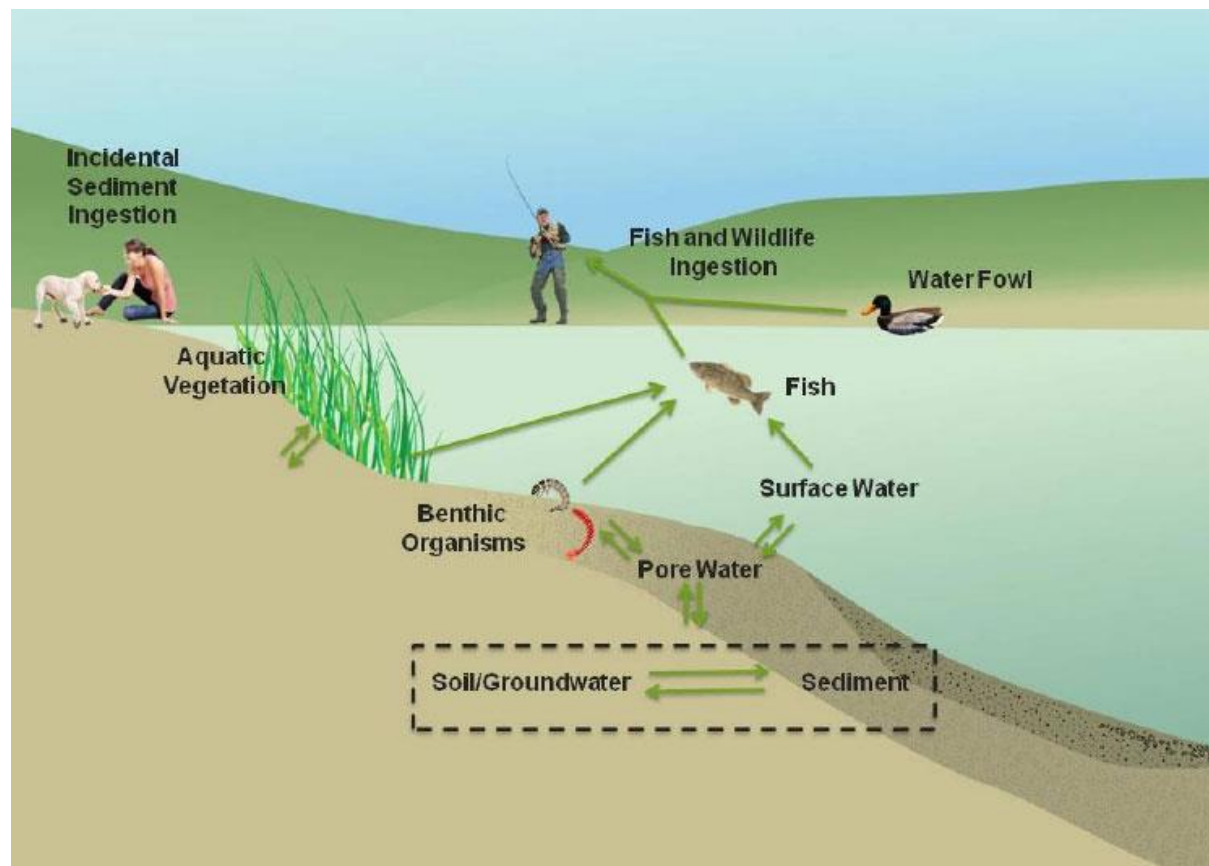
ORIGINES —→ Naturelle → présents dans la roche
—→ Anthropique (liée à l'Homme)



Problématique

> Contamination métallique des sédiments

RISQUES = Accumulation des métaux lourds dans les sédiments



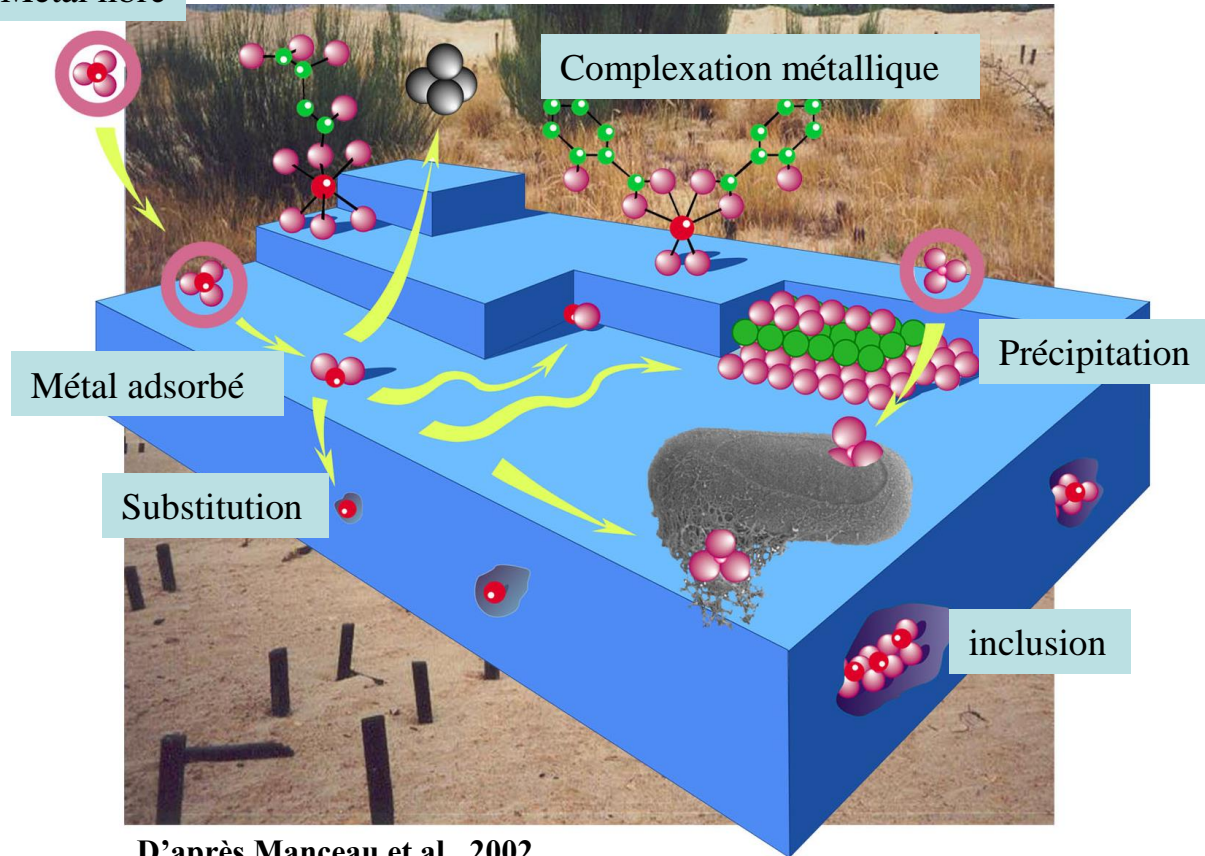
→ toxicité pour les organismes benthiques, les animaux, les êtres humains

Problématique

> Contamination métallique des sédiments

Sous quelle forme se trouve les métaux lourds dans les sédiments?

Métal libre



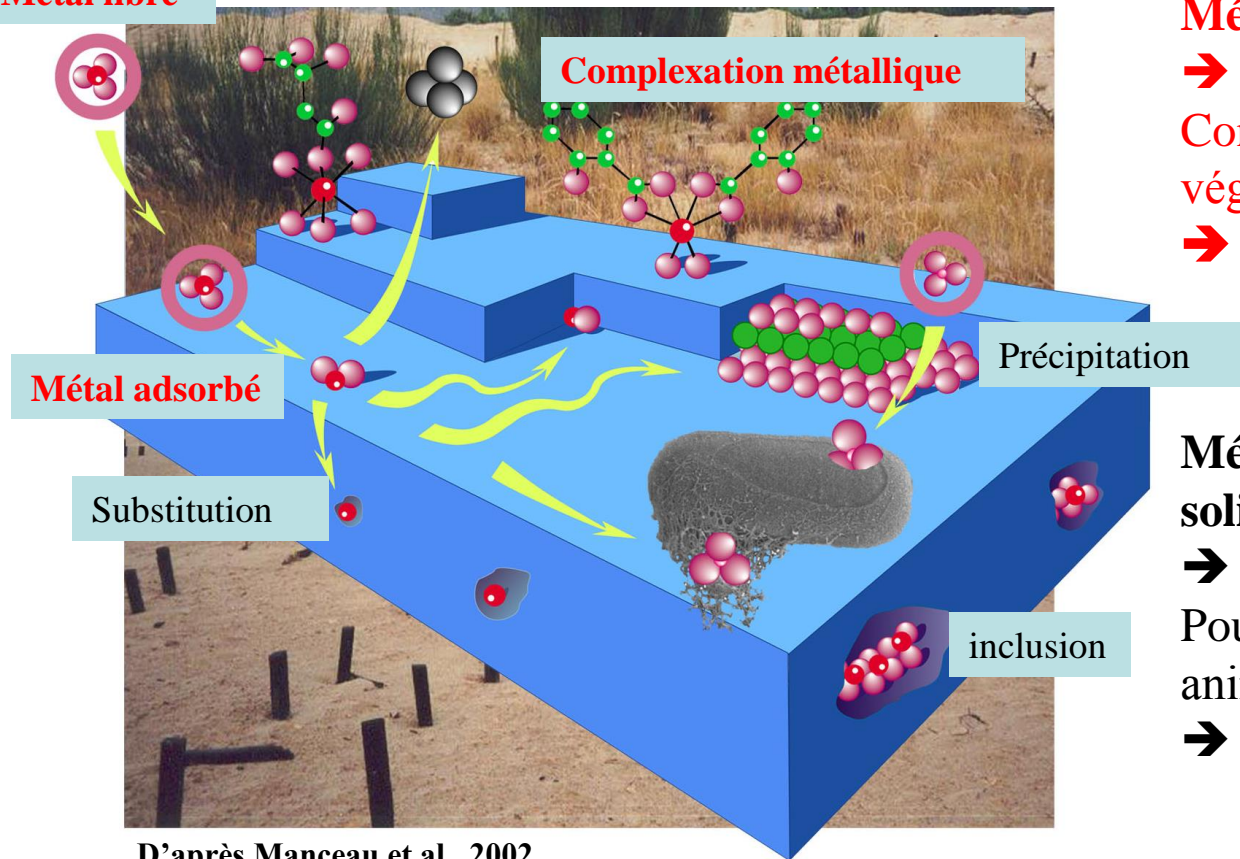
D'après Manceau et al., 2002

Problématique

> Contamination métallique des sédiments

Sous quelle forme se trouve les métaux lourds dans les sédiments?

Métal libre



D'après Manceau et al., 2002

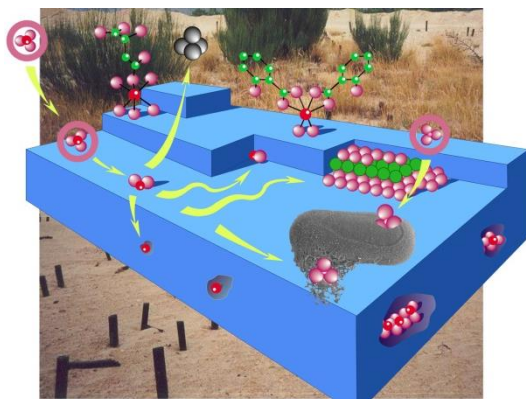
Métal disponible
→ Biodisponibilité
Contamination des végétaux, animaux, etc...
→ Risque élevé

Métal dans la phase solide
→ Pas ou peu disponible
Pour les végétaux, animaux, etc...
→ Risque peu élevé

Problématique

> Contamination métallique des sédiments

Sous quelle forme se trouve les métaux lourds dans les sédiments?

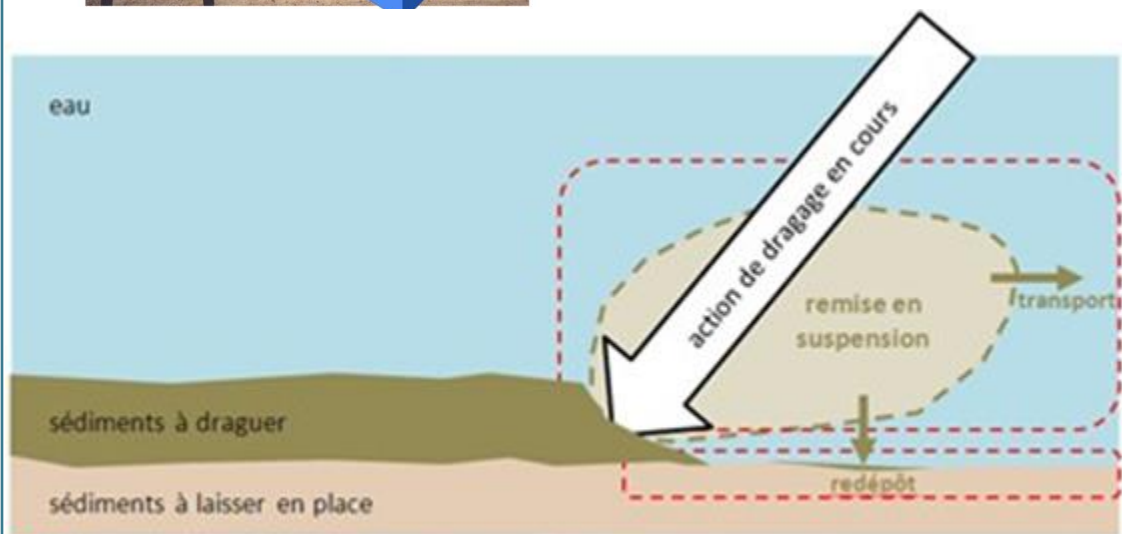


Métal dans la phase solide

→ Pas ou peu disponible

Pour les végétaux,
animaux, etc...

→ Risque peu élevé



→ Risque peut devenir important s'il y a des changements de conditions environnementales

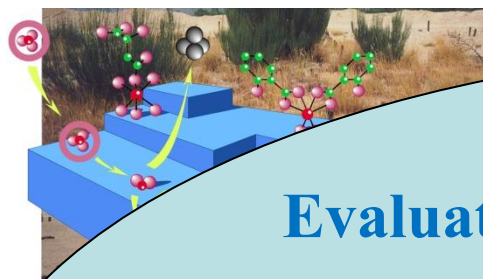
Ex: oxydation, dissolution de phases porteuses d'éléments métallique

zone affectée par le changement de conditions du milieu

Problématique

> Contamination métallique des sédiments

Sous quelle forme se trouve les métaux lourds dans les sédiments?

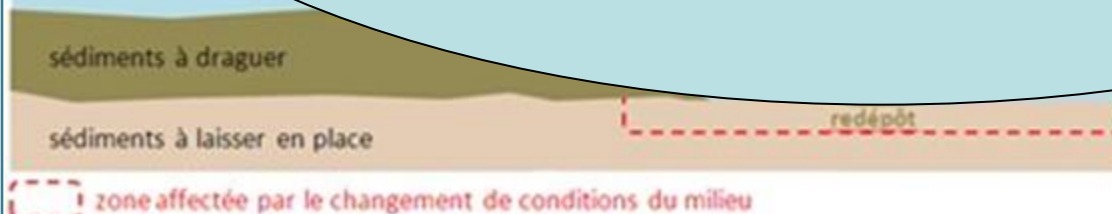


Métal dans le phase

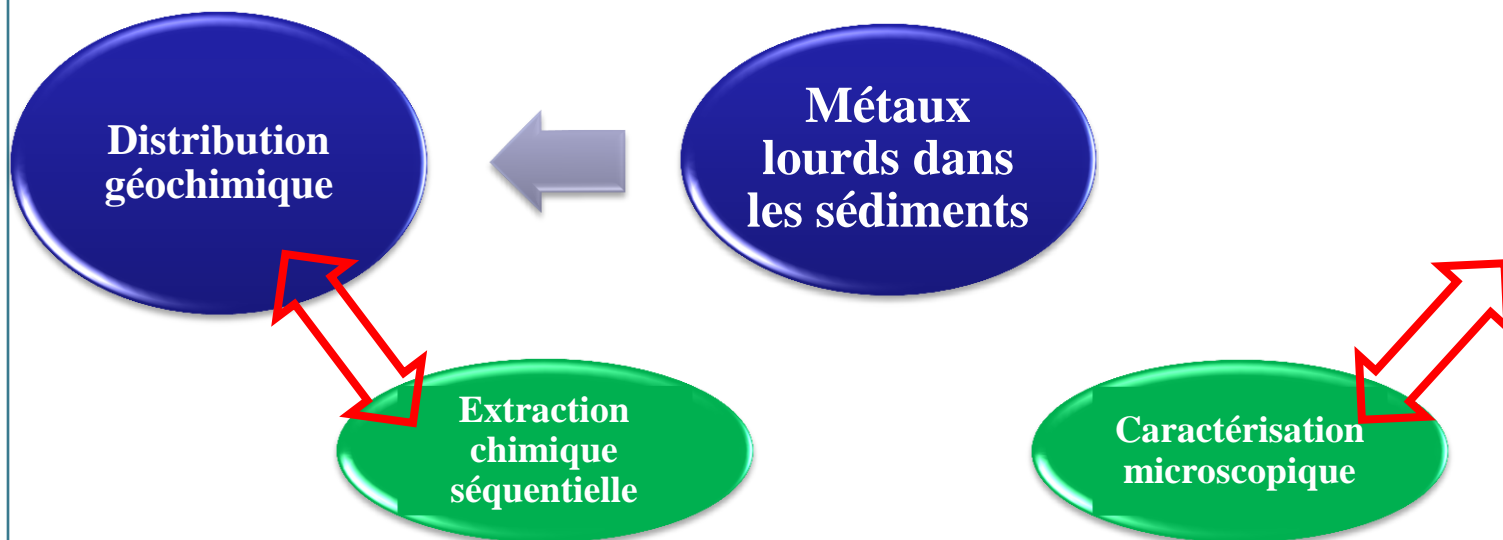
Evaluation de l'effet de la contamination sur l'environnement:

→ Nécessité de déterminer:

- La spéciation des métaux = facteur important pour évaluer leurs biodisponibilités
- Les phases porteuses des éléments métalliques



Méthodologie

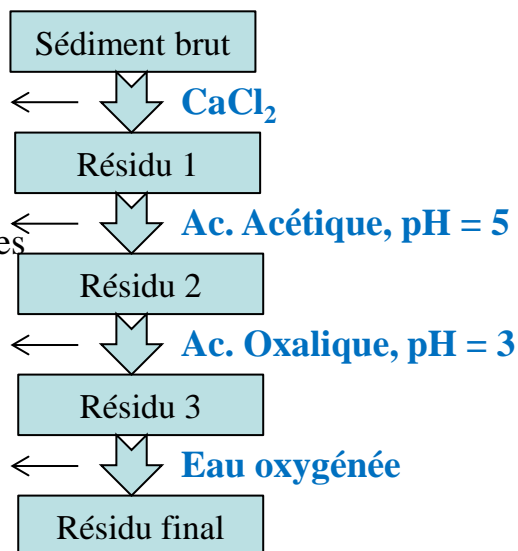


Fraction échangeable
= métaux adsorbés

Fraction acido-soluble
= métaux liés aux carbonates

Fraction réductible
= métaux liés aux oxydes

Fraction oxydable
= métaux liés aux sulfures,
MO

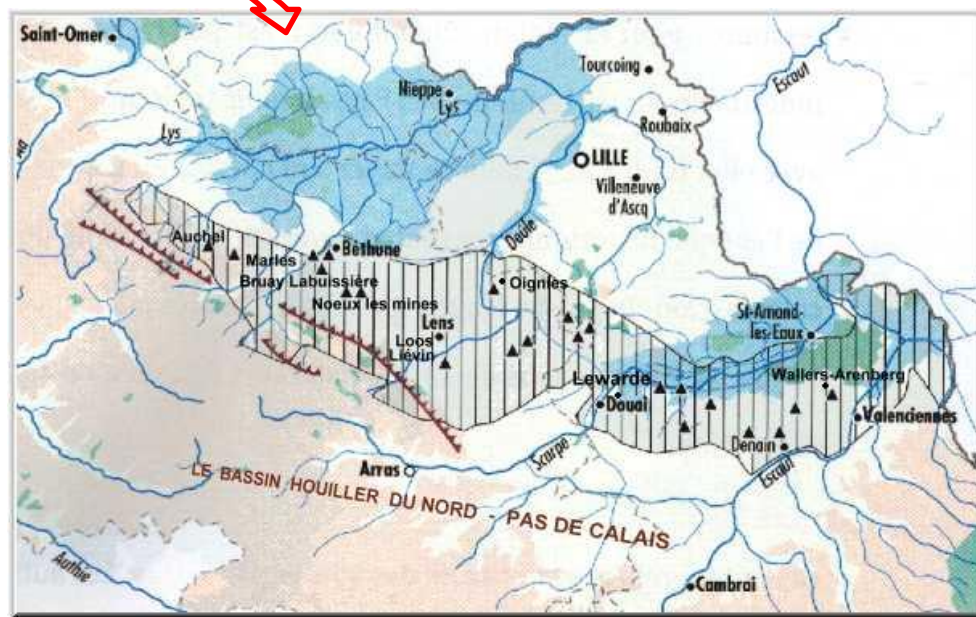


Microscopie optique
MEB – EDS
Microsonde électronique
Micro-Fluorescence X
(Synchrotron)

Exemple: Etude d'un dépôt de sédiment (Thèse Antonine Poitevin)

> Contexte de l'étude :

- Bassin minier du Nord Pas de Calais



- Pollution importante des cours d'eau → cause multiple:
 - Installations industrielles (métallurgies, mines), zones urbaines, ...

Exemple: Etude d'un dépôt de sédiment (Thèse Antonine Poitevin)

> Contexte de l'étude :

- Sédiments mis en dépôt → dragage de voies navigables (canal de la Deûle)



Exemple: Etude d'un dépôt de sédiment (Thèse Antonine Poitevin)

> Contexte de l'étude :

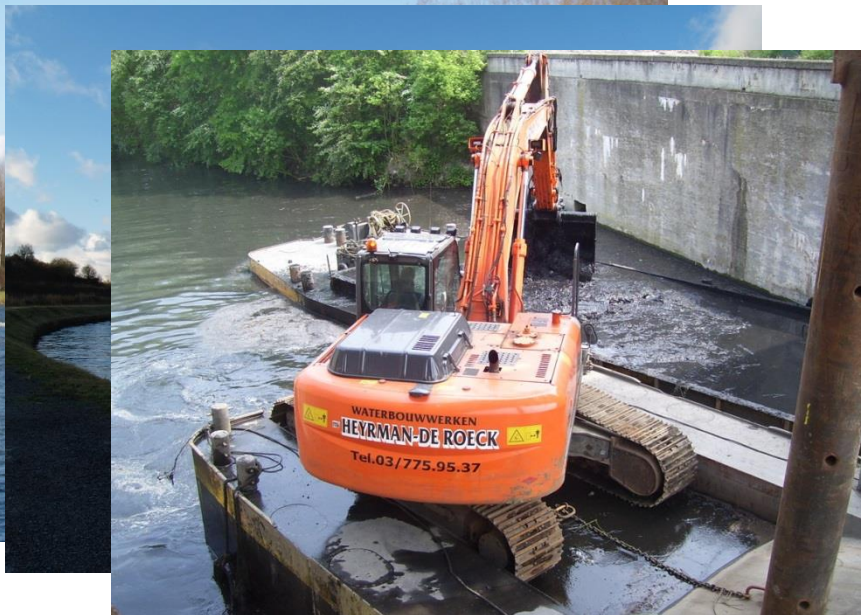
- Sédiments mis en dépôt → dragage de voies navigables (canal de la Deûle)



Exemple: Etude d'un dépôt de sédiment (Thèse Antonine Poitevin)

> Contexte de l'étude :

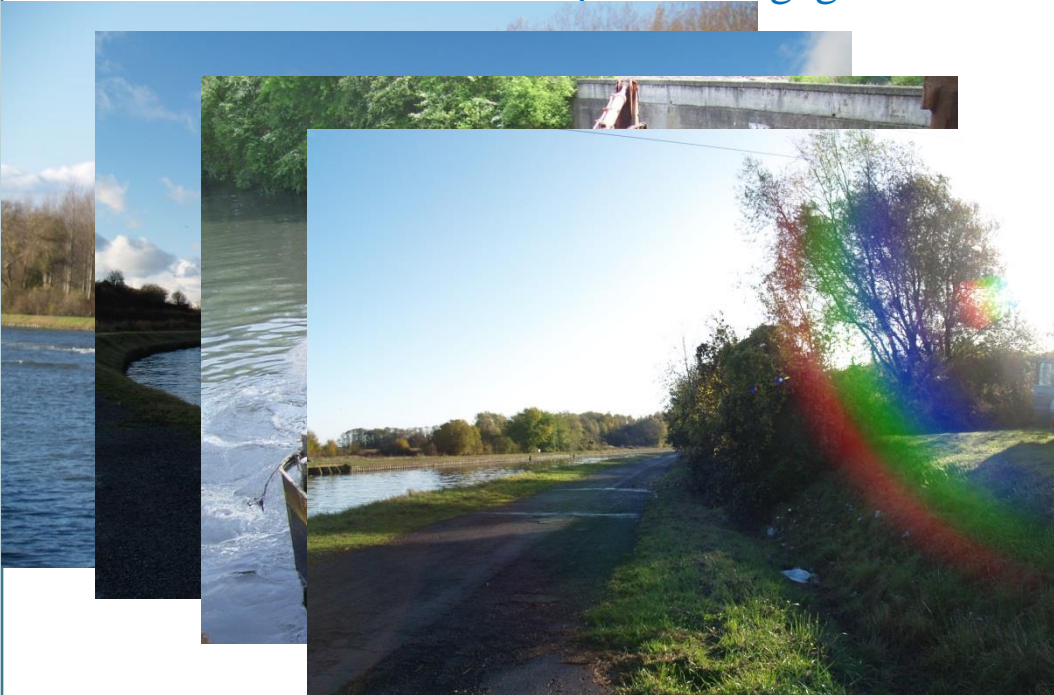
- Sédiments mis en dépôt → dragage de voies navigables (canal de la Deûle)



Exemple: Etude d'un dépôt de sédiment (Thèse Antonine Poitevin)

> Contexte de l'étude :

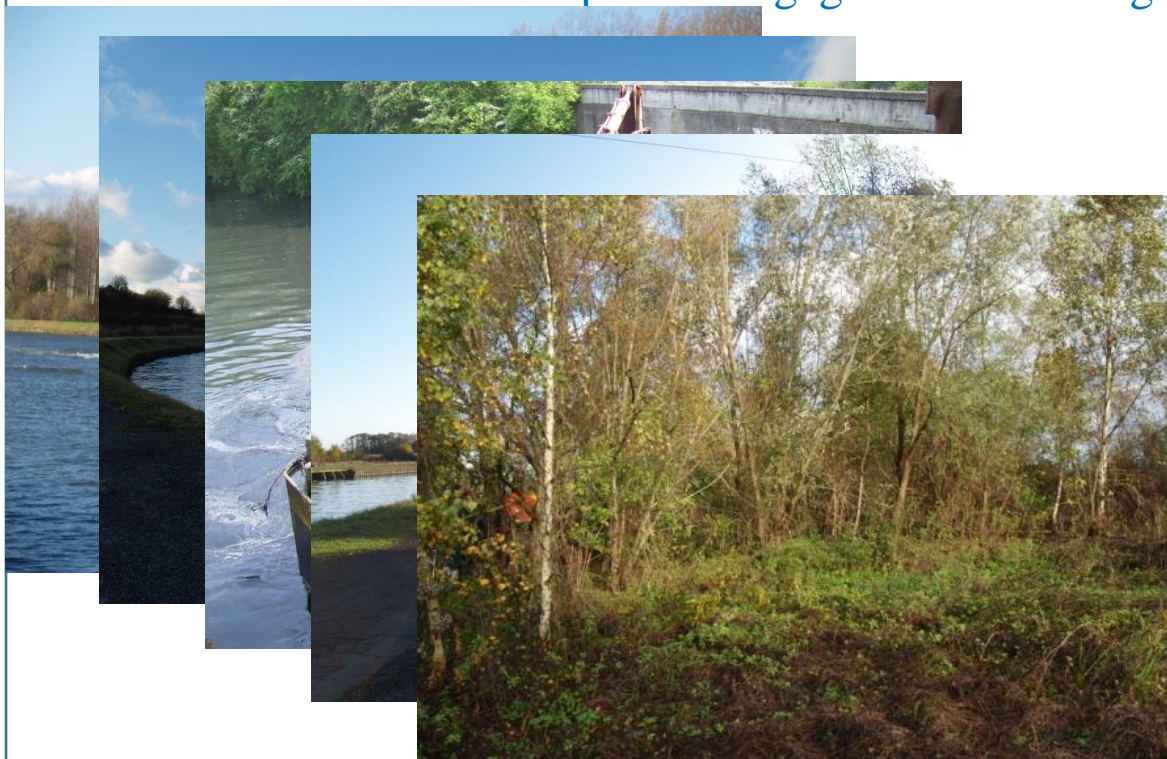
- Sédiments mis en dépôt → dragage de voies navigables (canal de la Deûle)



Exemple: Etude d'un dépôt de sédiment (Thèse Antonine Poitevin)

> Contexte de l'étude :

- Sédiments mis en dépôt → dragage de voies navigables (canal de la Deûle)



Exemple: Etude d'un dépôt de sédiment (Thèse Antonine Poitevin)

> Contexte de l'étude :

- Sédiments mis en dépôt → dragage de voies navigables (canal de la Deûle)

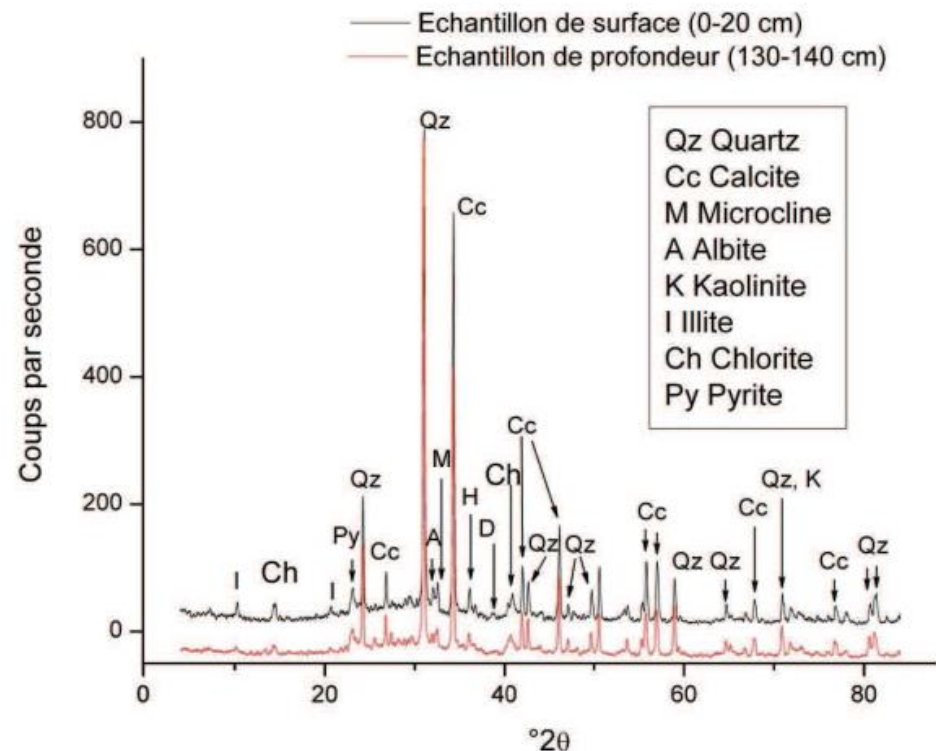
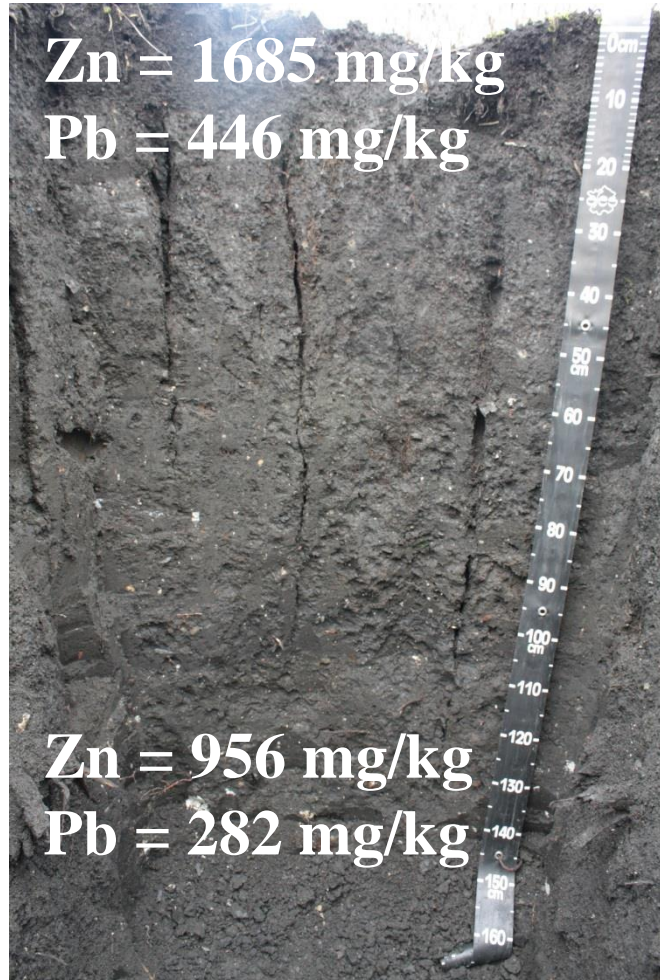


Exemple: Etude d'un dépôt de sédiment (Thèse Antonine Poitevin)

> Caractérisation chimique et minéralogique:

Caractérisation chimique = ICP-AES

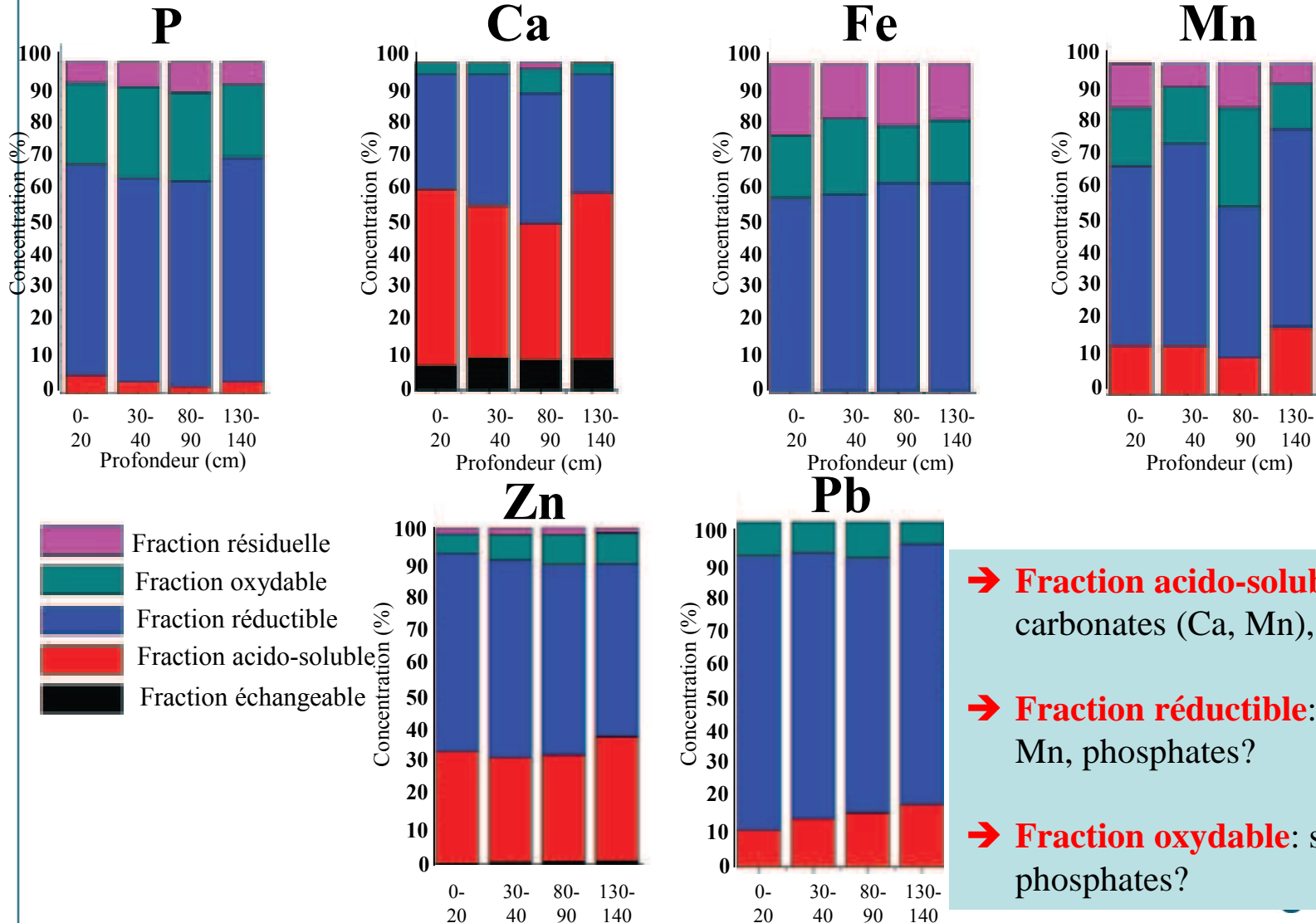
Caractérisation minéralogique = DRX



→ Fortes teneurs en Pb et Zn, mais aucune phase minérale à base de Pb et Zn détectée

Exemple: Etude d'un dépôt de sédiment (Thèse Antonine Poitevin)

> Distribution géochimique → extraction chimique



- **Fraction acido-soluble:** carbonates (Ca, Mn), phosphates?
- **Fraction réductible:** oxyde de Fe, Mn, phosphates?
- **Fraction oxydable:** sulfures, phosphates?

Exemple: Etude d'un dépôt de sédiment (Thèse Antonine Poitevin)

> Etude des phases porteuses de Zn et Pb

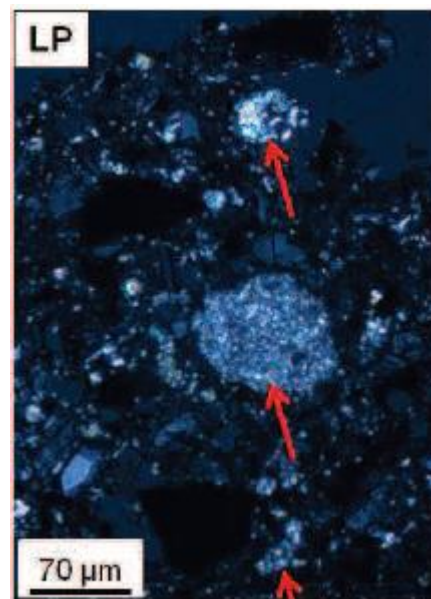
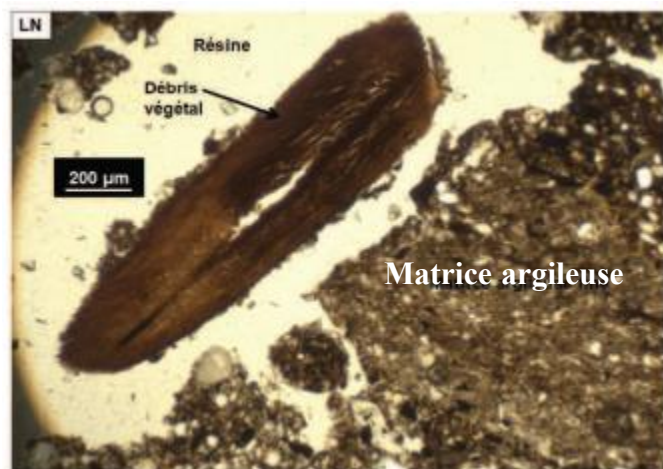
- Caractérisations microscopiques

- **Microscopie optique** (Olympus BH-2)

- ➔ Observations sur lames minces polies

- LN et LP ➔ identification des minéraux transparents (silicates, carbonates, phosphates, sulfates, ...)

- LR ➔ identification des minéraux opaques (sulfures, particules métalliques, matière organique)



Exemple: Etude d'un dépôt de sédiment (Thèse Antonine Poitevin)

> Etude des phases porteuses de Zn et Pb

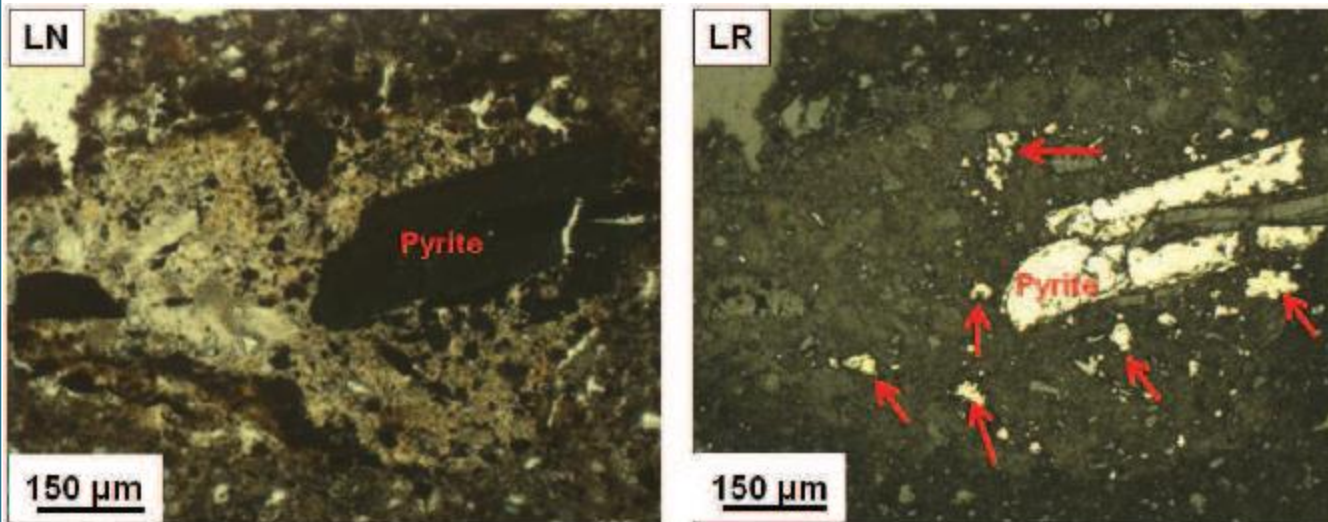
- Caractérisations microscopiques

- **Microscopie optique** (Olympus BH-2)

- Observations sur lames minces polies

- LN et LP → identification des minéraux transparents (silicates, carbonates, phosphates, sulfates, ...)

- LR → identification des minéraux opaques (sulfures, particules métalliques, matière organique)



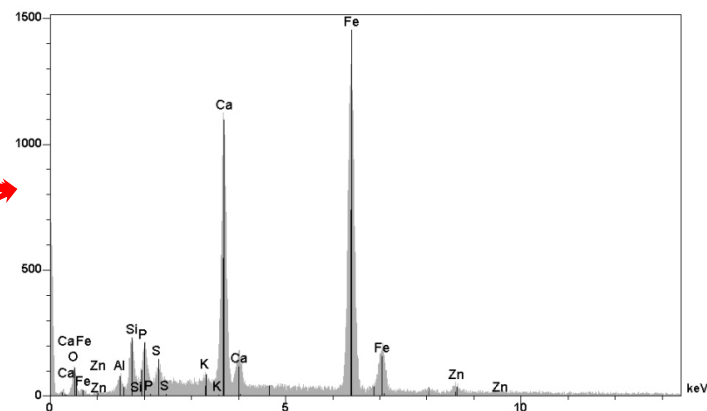
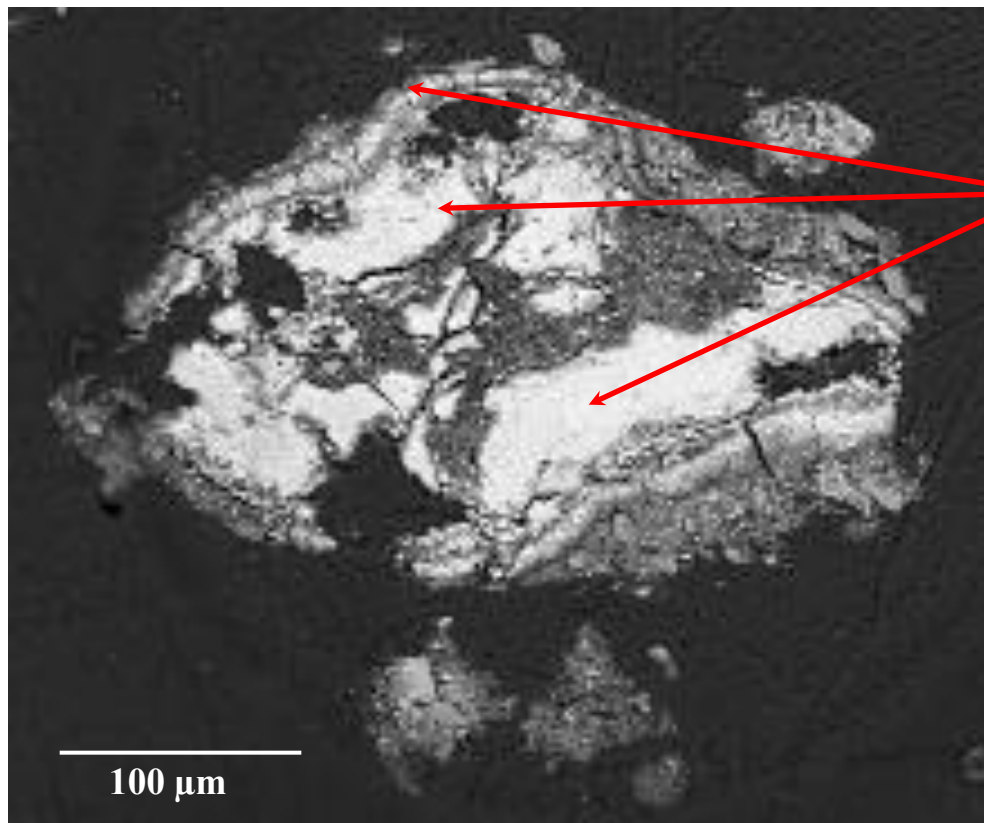
→ Echantillons très hétérogènes

→ MO = repérage des zones d'intérêts

Exemple: Etude d'un dépôt de sédiment (Thèse Antonine Poitevin)

> Etude des phases porteuses de Zn et Pb

- Caractérisations microscopiques
 - Microscopie électronique à balayage (JEOL JSM 6100) + microanalyse EDS
 - ➔ Observations sur lames minces polies, métallisées au carbone (20 nm)



➔ Zn détecté
➔ Association avec Ca et Fe, principalement

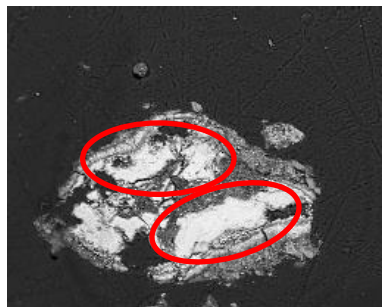
Exemple: Etude d'un dépôt de sédiment (Thèse Antonine Poitevin)

> Etude des phases porteuses de Zn et Pb

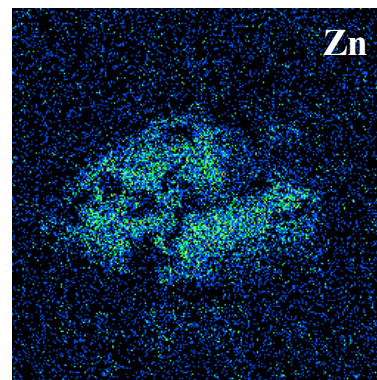
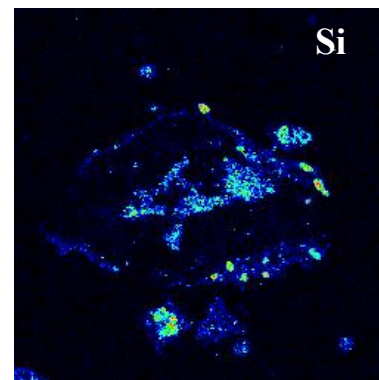
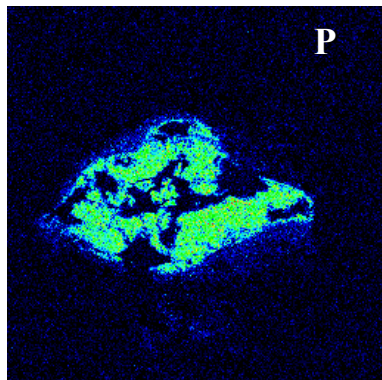
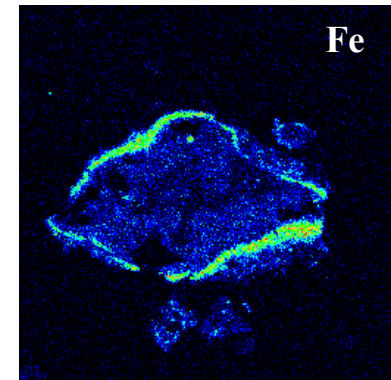
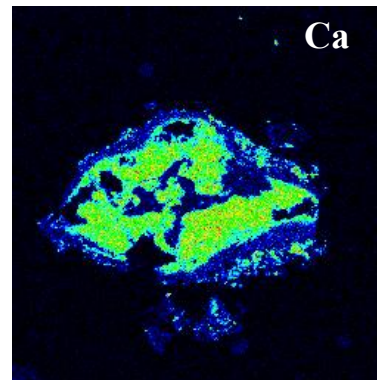
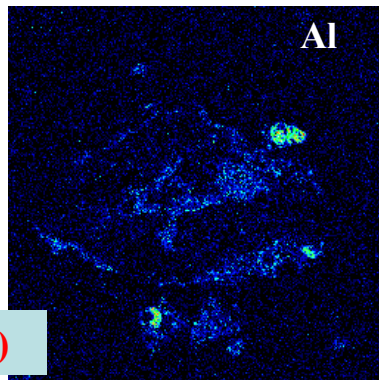
- Caractérisations microscopiques

— Cartographie élémentaire avec une microsonde électronique (Cameca SX 50, détecteurs WDS)

→ Conditions analytiques: 15 kV, 50 nA



Apatite: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$



→ Zn associé à l'apatite et en bordure de la particule (hydroxyde de Fe?)



Géosciences pour une Terre durable

brgm

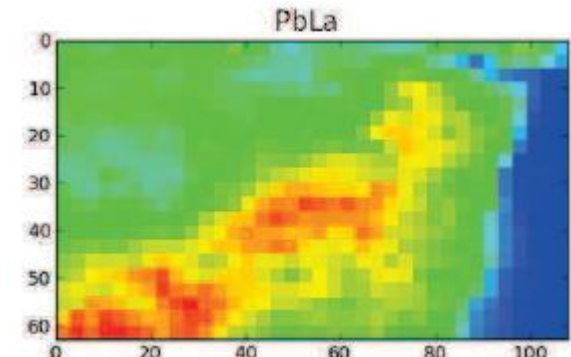
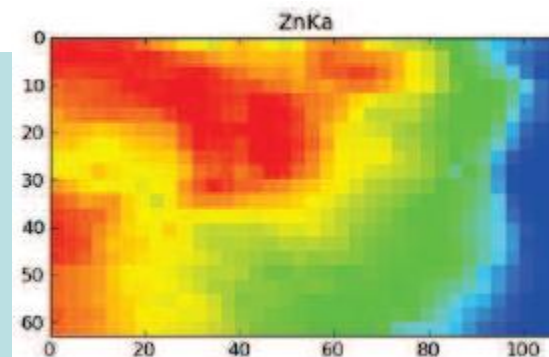
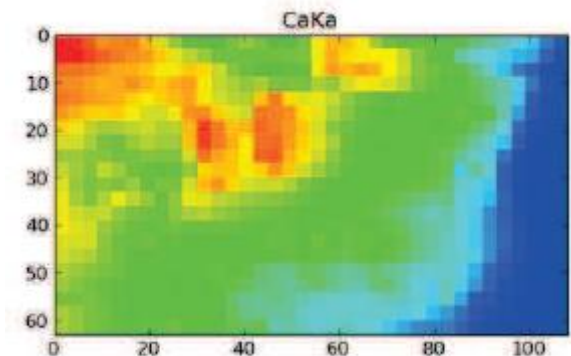
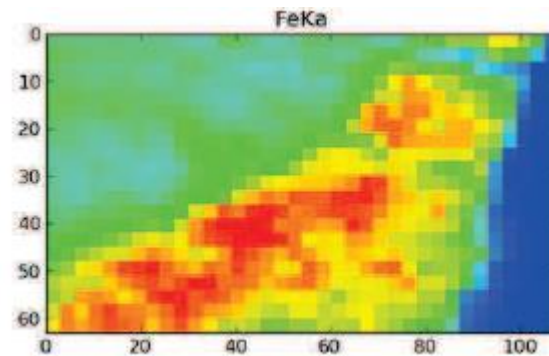
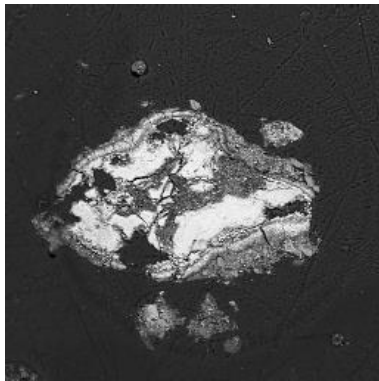
Exemple: Etude d'un dépôt de sédiment (Thèse Antonine Poitevin)

> Etude des phases porteuses de Zn et Pb

- Caractérisations microscopiques

- Cartographie élémentaire en micro-XRF (synchrotron DIAMOND Light Source – ligne I18- Didcot (Grande Bretagne))

→ Conditions analytiques: taille du faisceau: 3 x 3 μm , énergie du faisceau: 4 à 16,5 keV



→ Zn = confirmation des analyses MSE

→ Pb détecté \neq MSE

Seuil détection MSE trop élevé pour Pb

→ Pb principalement avec Fe



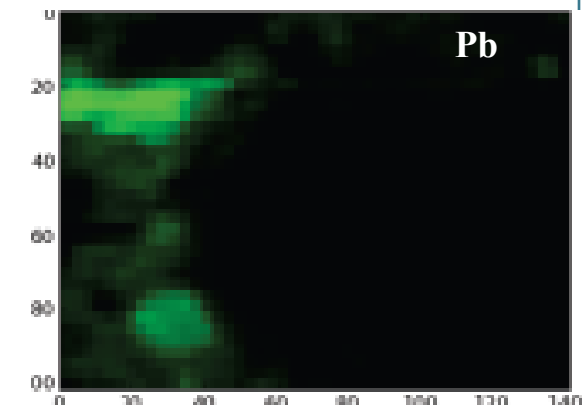
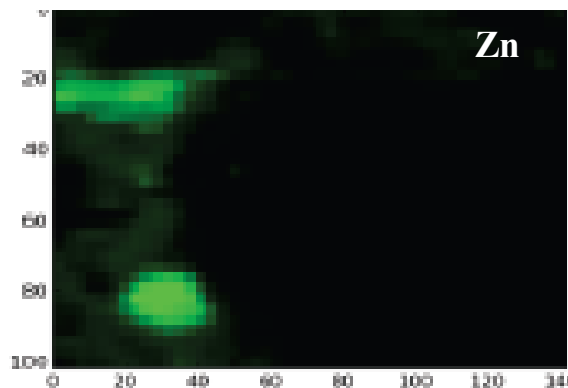
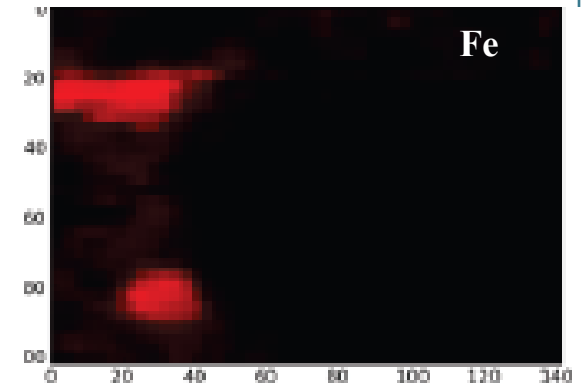
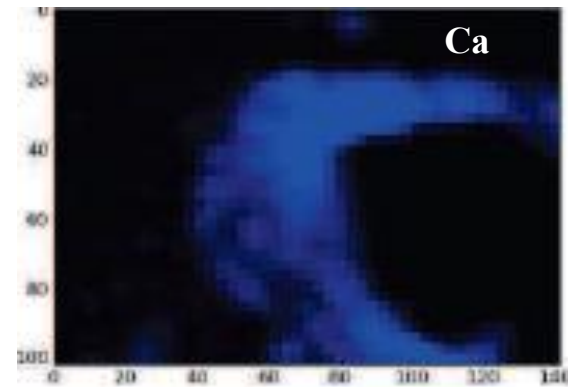
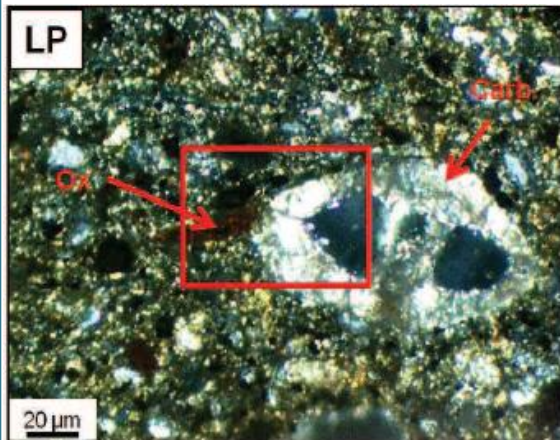
Exemple: Etude d'un dépôt de sédiment (Thèse Antonine Poitevin)

> Etude des phases porteuses de Zn et Pb

- Caractérisations microscopiques

— Cartographie élémentaire en micro-XRF (synchrotron DIAMOND Light Source – ligne I18- Didcot (Grande Bretagne))

→ Conditions analytiques: taille du faisceau: 3 x 3 μm , énergie du faisceau: 4 à 16,5 keV



→ Pas d'association
carbonates / Zn, Pb

Exemple: Etude d'un dépôt de sédiment (Thèse Antonine Poitevin)

> Etude des phases porteuses de Zn et Pb

- Résumé

- Extraction chimique séquentielle

- Fraction acido-soluble = association avec les carbonates ?

- MSE, μ XRF = pas ou peu de corrélation entre Zn, Pb et carbonates, mais association marquée avec apatite

- Extraction chimique séquentielle → extraction non sélectif (dissolution des carbonates, mais pas seulement)

- Fraction réductible = association avec les oxy-hydroxydes de Fe ?

- MSE, μ XRF = confirmation

→ Caractérisation à l'échelle microscopique =

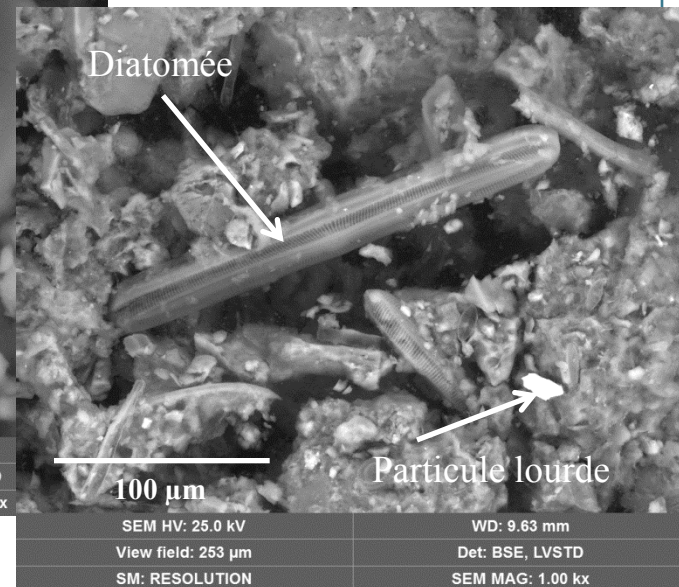
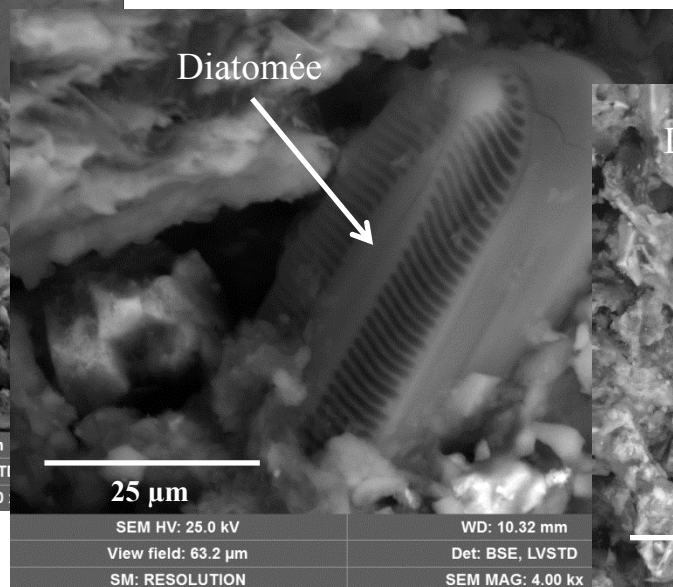
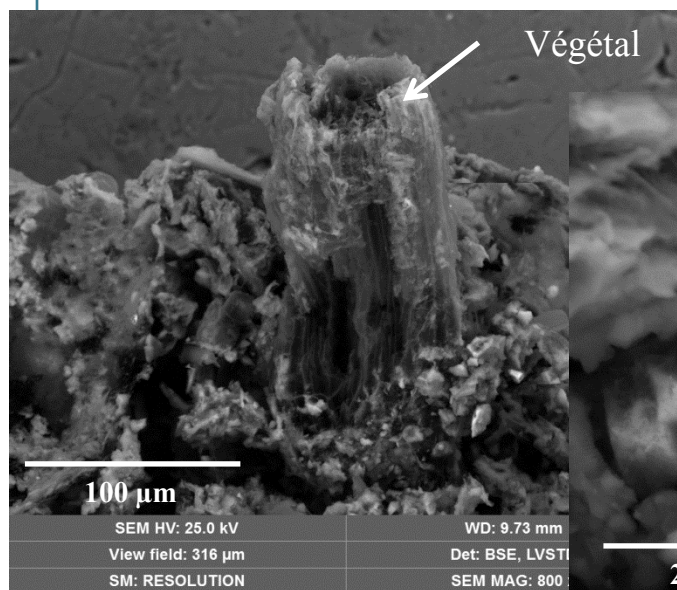
- très importante pour valider des résultats

- apporte des informations complémentaires pour déterminer la répartition des métaux lourds dans les sédiments

PERSPECTIVES

Caractérisation d'un sédiment humide

> Utilisation de la cryo-microscopie électronique à balayage

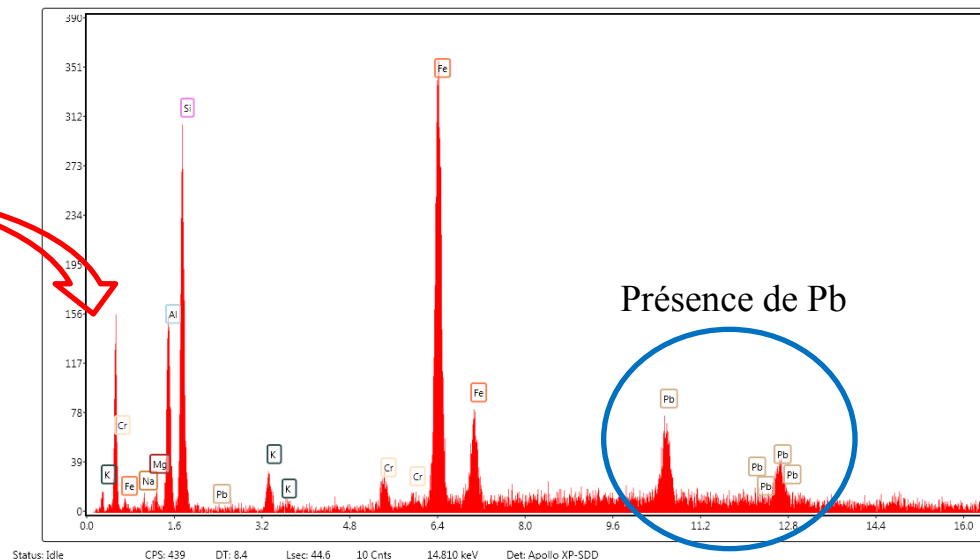
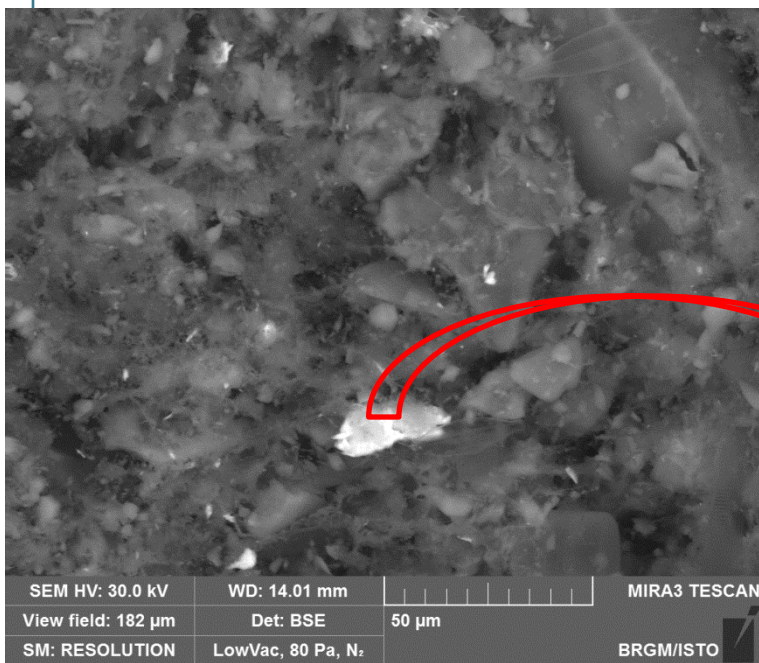


→ Cryo-microscopie: observation du sédiment dans un état proche de l'état naturel

PERSPECTIVES

Caractérisation d'un sédiment humide

> Utilisation de la cryo-microscopie électronique à balayage



→ PERSPECTIVE: utiliser le couplage MEB/Raman sur échantillon humide (platine cryogénique) pour identifier les phases porteuses de polluants