



LA SPÉCIATION DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES

TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION MINÉRALOGIQUE

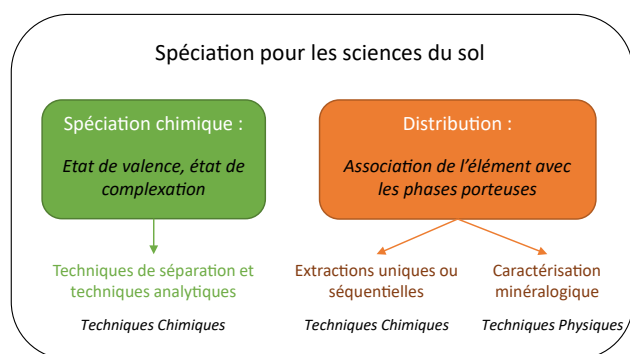
DESCRIPTION DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

Pour la chimie, la spéciation définit **l'état de valence et/ou les états de complexation** des éléments chimiques, métaux et métalloïdes (arsenic III ou V, antimoine III ou V, chrome III ou VI, mercure élémentaire, inorganique et méthylmercure,...) (Conil et Clozel, 1999). En sciences du sol, la notion de spéciation a une portée plus générale : il s'agit de **l'association des métaux et métalloïdes** (cations ou anions) **avec les différentes phases porteuses du sol** (matrices) qui, selon les ions, influe sur la distribution (localisation) de ces derniers au sein des phases porteuses.

Il existe plusieurs techniques complémentaires de caractérisation de la spéciation des métaux et métalloïdes :

- techniques physiques (voir présente fiche),
- techniques chimiques (voir fiche « extraction séquentielle » et fiche « spéciation chimique »).

Les techniques mises en œuvre peuvent être plus ou moins simples, rapides et coûteuses. Le choix de la technique dépend à la fois des éléments chimiques, des objectifs et des enjeux de l'étude.



Définition et techniques de caractérisation de la spéciation des métaux et métalloïdes.

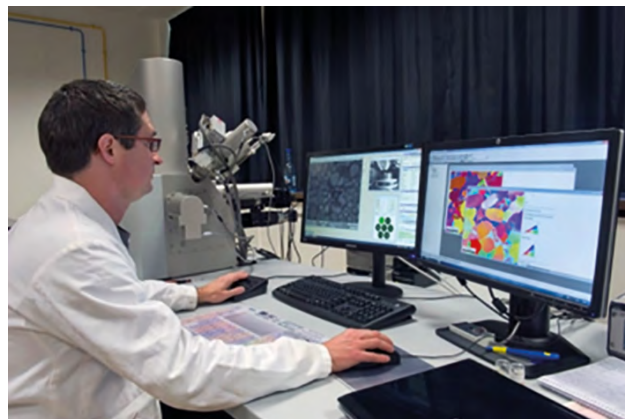
Les techniques de caractérisation minéralogique permettent de déterminer la **composition minéralogique d'un sol** (nature et quantité de chaque minéral présent) et éventuellement de préciser **la répartition de métaux et métalloïdes dans ces minéraux**. Les techniques les plus accessibles en matière de coût et de laboratoires disponibles sont :

- **La microscopie optique** qui permet d'identifier des phases minérales et d'évaluer leur taille et leur texture. Elle permet aussi de cibler certaines zones d'intérêt à étudier plus en détail avec d'autres techniques.

- **La diffraction des rayons X (DRX)** est l'un des outils les plus utilisés pour identifier et quantifier les proportions massiques des phases minérales constitutives d'un échantillon.

- **La microscopie électronique à balayage (MEB)** permet d'observer et caractériser, de manière ponctuelle, les particules présentes dans un échantillon. C'est une technique complémentaire à la microscopie optique et à la diffractométrie des rayons X. Les deux modes d'imagerie (électrons secondaires et rétrodiffusés) permettent d'étudier simultanément la morphologie et la composition chimique des phases minérales analysées. Couplée à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS), elle peut analyser les rayons X émis par les minéraux sous l'impact du faisceau d'électrons et ainsi évaluer la répartition des métaux et métalloïdes dans les différents minéraux du sol et réaliser une analyse chimique de l'échantillon à l'échelle microscopique.

La microscopie optique et la microscopie électronique à balayage (MEB) sont des techniques **d'imagerie** et reposent sur l'interaction entre un échantillon de sol et un flux de photons ou d'électrons alors que la DRX est une **technique d'analyse globale** de la minéralogie d'un échantillon préalablement broyé fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière cristallisée (c'est à dire essentiellement les minéraux du sol, en contexte sites et sols pollués).



© BRGM, laboratoire d'Orléans

Analyses par microscope électronique à balayage (MEB) et caractérisation cristallographique des minéraux.

LA SPÉCIATION DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES

CONTEXTE D'UTILISATION

Les techniques de caractérisation minéralogique sont utilisables sur des sols dont on cherche à évaluer la composition minéralogique ou pour lesquels on souhaite savoir sur quels minéraux se concentre une pollution éventuelle. Ces informations permettent de **mieux comprendre la géologie du site et la répartition des polluants** dans les différentes phases minéralogiques. Les résultats de DRX sont également utilisés comme données d'entrée à la modélisation géochimique, qui permet de prédire la mobilité de certains éléments.

La sensibilité de la microscopie optique est limitée par la faible résolution spatiale de l'optique des microscopes et leur grossissement limité (jusqu'à 10^3 fois maximum). Pour atteindre des grossissements plus élevés et observer des détails pertinents (par exemple des minéraux de petite taille, mais potentiellement porteurs de métaux ou métalloïdes ou des zones de composition différente au sein d'un minéral donné), il faut faire appel au microscope électronique à balayage (MEB) qui peut atteindre des grossissements jusqu'à 10^5 à 10^6 fois. La DRX dispose quant à elle d'une sensibilité de l'ordre du pourcent massique pour un minéral donné.

L'information fournie par les techniques d'imagerie est une **image qualitative** de la composition des minéraux entre eux. La DRX aboutit à un **diffractogramme** permettant d'identifier le cortège minéralogique et d'aboutir à une information **quantitative** par modélisation du diffractogramme expérimental.

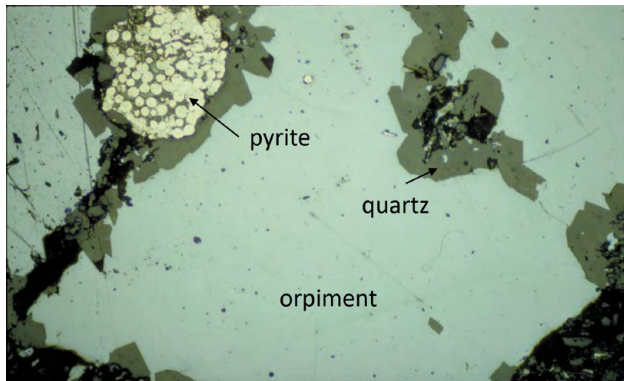
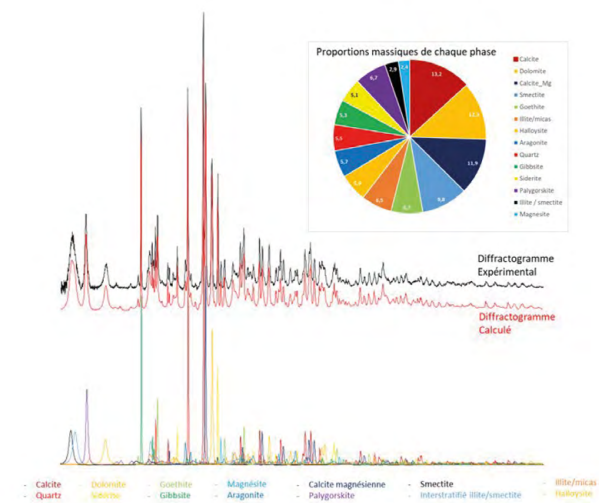


Image optique d'une lame mince de 1,6 mm à la lumière naturelle – Luceram France.



Image MEB. Les spectroscopies EDS associées révèlent que ces minéraux contiennent du molybdène.

Enfin, les résultats obtenus sont **complémentaires à une analyse chimique** classique qui donne la teneur totale des métaux et métalloïdes dans les sols.



Analyse par diffractométrie des rayons X permettant d'identifier et quantifier les proportions massiques de chaque phase minérale.

À quelle étape ?

Les techniques de caractérisation minéralogique sont utilisables principalement lors de l'étape de diagnostic de gestion d'un site pollué, mais aussi dans certains cas lors du plan de conception des travaux (PCT) et du suivi de la dépollution.

Lors du **diagnostic**, ces techniques permettent d'obtenir des informations plus détaillées sur la minéralogie du sol, et la présence éventuelle de minéraux porteurs de polluants ou de minéraux réactifs comme les sulfures qui sont des minéraux potentiellement acidifiants. L'utilisation de ces méthodes en parallèle avec des techniques d'extraction séquentielles ou de caractérisation de la spéciation chimique (voir fiches associées) permet de **déterminer la répartition des métaux et métalloïdes dans les différents minéraux du sol, et d'anticiper ainsi leur comportement** en termes de mobilité dans les eaux superficielles et souterraines. L'utilisation du MEB couplé à la spectrométrie EDS permet dans certains cas d'avoir accès directement à la répartition des métaux et métalloïdes dans les différents minéraux du sol lorsque les teneurs sont suffisamment élevées (de l'ordre de 1000 à 10000 mg/kg par minéraux). Enfin, la caractérisation de la minéralogie peut **expliquer des variations de bioaccessibilité orale** des métaux et métalloïdes dans les sols (voir fiche sur la bioaccessibilité – test UBM) et d'appréhender des gammes faibles ou fortes de bioaccessibilités car la bioaccessibilité est potentiellement liée à la nature des liaisons entre les phases porteuses minérales et/ou organiques du sol.

Dans le cadre de certains **PCT**, ces techniques peuvent être utilisées lors d'essais pilotes, afin d'évaluer l'efficacité des solutions de traitement mises en œuvre.

Lors du **suivi de la dépollution**, les techniques de caractérisation minéralogique permettent **d'évaluer si la répartition des métaux et métalloïdes a été modifiée et a conduit à la présence de formes plus stables dans le sol, ou si des minéraux réactifs ont été stabilisés ou éliminés.**



POLLUANTS CONCERNÉS

Les polluants concernés sont uniquement les **métaux et métalloïdes**, qu'ils soient sous forme élémentaire (par exemple, le plomb natif, très rare) ou constituants de certains minéraux indicateurs d'une pollution (par exemple, le plomb est constituant de la galène). Ces techniques permettent également de mettre en évidence la présence de certains minéraux qui peuvent impacter les conditions physico-

chimiques du milieu (par exemple, la présence de pyrite peut acidifier le milieu et ainsi influencer sur la mobilité de certains éléments).

Ces techniques ne peuvent pas être utilisées en présence de mercure élémentaire sans prendre de précautions particulières, sous peine d'endommager les différents capteurs.

MATÉRIEL NÉCESSAIRE

Le matériel pour le prélèvement des échantillons est identique à celui pour un prélèvement d'analyse chimique classique. L'utilisation d'un cylindre avec ajout d'une résine peut être préconisée pour garder la structure de l'échantillon. Il est possible d'utiliser ces techniques d'imagerie ou de diffraction avec le même échantillon de sol, à la suite des analyses chimiques classiques.

Le matériel déployé est composé :

- du matériel nécessaire à la préparation des échantillons : pour la réalisation de sections polies ou de lames minces pour les techniques microscopiques et pour le broyage de l'échantillon pour la DRX.
- des différents dispositifs analytiques : microscope optique, microscope électronique à balayage éventuellement couplé à un détecteur EDS, diffractomètre pour l'analyse DRX.

MÉTHODOLOGIE

Le nombre d'échantillons à caractériser dépend du site et de ses caractéristiques, mais aussi des objectifs et peut évoluer de manière itérative au regard des données acquises. Seuls quelques échantillons par site sont sélectionnés (rarement plus de 10 échantillons par site). Les échantillons à analyser par des techniques de caractérisation minéralogique sont choisis à partir des résultats des analyses en contenu total.

La microscopie optique

L'échantillon de sol doit être préparé avec une imprégnation de l'échantillon dans de la résine et au choix la réalisation d'une lame mince (observation en lumière transmise) ou d'une section polie (observation en lumière réfléchie). L'échantillon est ensuite observé directement à l'aide du microscope optique.

La microscopie électronique à balayage (MEB)

La mesure peut se faire, comme pour la microscopie optique, sur une section polie après imprégnation d'un échantillon de sol par une résine ou encore, sur une lame mince issue d'un bloc de sol imprégné de résine pour lequel on aura pris soin de préserver la structure.

L'acquisition des rayons X peut se faire sur toute la surface de l'image (analyse chimique globale ou cartographie élémentaire) ou de manière ponctuelle (micro-analyse) pour la détermination de la stoechiométrie des minéraux (formule chimique et contenu en éléments de substitution).

L'investigation est ponctuelle, et nécessite de passer beaucoup de temps pour avoir une information exhaustive sur la globalité de l'échantillon.

La diffraction des rayons X (DRX)

Avant analyse, l'échantillon de sol est broyé et micronisé de manière à atteindre une granulométrie qui se situe

autour de 10-20 μm . L'analyse de la poudre obtenue est ensuite effectuée à l'aide d'un diffractomètre. Pour les échantillons contenant des minéraux argileux, des analyses supplémentaires peuvent être réalisées après récupération de la fraction inférieure à 2 μm pour permettre une identification plus précise des phases argileuses. La fraction inférieure à 2 μm est déposée sur une lame de verre (dépôt orienté) et analysée après différents traitements physico-chimiques (glycolation, traitement thermique...). Les résultats obtenus, appelés diffractogrammes, sont interprétés à partir des références internationales ICDD (base de données du Centre International des Données de Diffraction) ou COD (Crystallography Open Database) et permettent d'identifier la nature des cristaux présents. La précision d'analyse dépend des conditions analytiques qui sont utilisées et du temps de mesure.

Points de vigilance :

- Au MEB, les analyses par spectrométrie EDS présentent les limites suivantes :
 - l'enregistrement d'une énergie correspondant à un élément donné (pic) peut être influencé par les interférences avec les énergies d'autres éléments chimiques,
 - la limite de détection est seulement de l'ordre de 1 000 à 10 000 mg/kg pour un élément présent dans un minéral donné,
 - la microanalyse ne permet pas d'observer les éléments légers (H, Li et Be) ni la valence des atomes.
- Certaines phases mal cristallisées comme certains hydroxydes (amorphes) ne permettent pas la diffraction des rayons X.

AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

AVANTAGES

Échantillonnage

- Facile à mettre en œuvre,
- Sans spécificité par rapport aux prélèvements usuels,
- Réalisable en même temps que celui pour analyse chimique,

Polluants

- Accès à la répartition des métaux et métalloïdes dans les minéraux du sol,
- Connaissance de la minéralogie globale d'un échantillon et donc potentiellement des minéraux porteurs de pollution,

Résultats d'interprétation

- Résultats quantitatifs pour la DRX.

INCONVÉNIENTS

Échantillonnage

- Réalisable uniquement sur la matrice sol,

Préparation des échantillons

- Préparation particulière (lames minces, sections polies, lames orientées) avant l'analyse,

Polluants

- Limité aux polluants inorganiques présents dans la matrice sol,

Laboratoires, matériel d'analyse

- Matériel d'analyse présent dans certains laboratoires universitaires uniquement,

Investigations

- Nombreuses analyses au MEB nécessaires et donc temps d'analyse important pour être exhaustif et représentatif,

Résultats d'interprétation

- Interprétation effectuée par un expert,
- Au MEB, interférences entre éléments chimiques,
- Limites de détection élevées.

MATURITÉ DE LA TECHNIQUE



R&D aboutie, interfaces et logiciels développés ou en cours de développement, technique utilisée sur le terrain

DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

La phase de préparation des échantillons nécessite un à plusieurs jours en fonction de la technique utilisée. Les délais d'analyse peuvent être longs pour la microscopie optique et le MEB : il faut compter environ 2 à 4 heures d'observation au MEB par échantillon pour être suffisamment exhaustif (le traitement des données est compris dans ce délai). Pour la DRX, l'analyse est plus rapide et surtout ne mobilise pas l'opérateur pendant l'analyse. Elle peut varier de quelques minutes à plusieurs heures en fonction de la nature de

l'échantillon et des minéraux recherchés, mais le temps d'acquisition est généralement d'une heure, ce qui permet d'avoir une bonne résolution et très peu de bruit. Par contre, un traitement spécifique des données doit être effectué par un expert. Le délai est de 5 à 10 jours ouvrés entre la réception des échantillons et l'envoi du rapport. Le faible nombre de laboratoires réalisant les analyses peut ajouter une contrainte temporelle.

PHASE

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

ANALYSE ET TRAITEMENT

Délai associé



⌚ : jour / ⌚⌚ : semaine / ⌚⌚⌚ : mois

ÉLÉMENTS DE COÛTS

Les coûts de préparation des échantillons sont de l'ordre d'une cinquantaine d'euros par échantillons pour la microscopie optique et le MEB. Ces coûts sont moins élevés pour la DRX, sauf si une lame orientée doit être réalisée dans le cas d'échantillons contenant des minéraux argileux. Le coût d'une analyse d'une

journée au MEB, correspondant à deux échantillons, est de l'ordre de 1000 €, traitement compris. Le coût d'une analyse DRX est de l'ordre de 80-100 € HT par échantillon pour une analyse sur poudre avec semi-quantification uniquement (préparation des échantillons incluse).

PHASE

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

ANALYSE ET TRAITEMENT

Coût associé



€ < 100 € / €€ < 1000 € / €€€ > 1000 €

POUR EN SAVOIR PLUS – RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Guide « Caractérisation de la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée du sol : diagnostic du site ». CaPhéInE : CAractérisation des PHEnomènes de transfert en zone INSaturée des Éléments traces. Mars 2012.
[2] REITERRE : Réutilisation intégrée des terres excavées – compréhension des phénomènes de mise en solution des contaminants et préservation de la ressource en eau – Rapport BRGMRP-65531-FR – Septembre 2016