

UNIVERSITE DE LIMOGES

UNIwersytet Wrocławski



Ecole Doctorale STS
Faculté des Sciences et Techniques

Instytut Nauk Geologicznych

Thèse N°[]

Thèse en cotutelle pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES ET
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE WROCLAW

Spécialité : Matériaux - Minéraux

Présentée par

Jakub KIERCZAK

**SPECIATION SOLIDE DU NICKEL ET DU CHROME
DANS UN SITE MINIER ET INDUSTRIEL A USAGE
AGRICOLE (SZKLARY, POLOGNE).**

Date de soutenance : 16 octobre 2007

Thèse dirigée par Hubert BRIL, Catherine NEEL et Jacek PUZIEWICZ

Membres du Jury

Edeltrauda Helios-Rybicka, Professeur, AGH Cracovie, Pologne

Jean-Luc Potdevin, Professeur, Université de Lille 1, France

Jean-Hugues Thomassin, Professeur, Université de Poitiers, France

Wojciech Bartz, Assistant Professeur, Université de Wrocław, Pologne

Hubert Brill, Professeur, Université de Limoges, France

Catherine Néel, Maître de Conférences, Université de Limoges, France

Jacek Puziewicz, Professeur, Université de Wrocław, Pologne

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire HydrASA, UMR CNRS 6532, à l'Université de Limoges (France) grâce au soutien financier du Conseil Régional du Limousin et à l'Institut des Sciences Géologiques de l'Université de Wrocław (Pologne). Cette étude a été effectuée sous la co-direction de M. Hubert Bril (professeur à l'Université de Limoges), Mlle Catherine Néel (Maître de conférences à l'Université de Limoges), et M. Jacek Puziewicz (professeur à l'Université de Wrocław) dans le cadre d'une thèse en co-tutelle.

Mes remerciements vont, tout d'abord, à mes trois Directeurs de thèse. Merci à vous tous de m'avoir accueilli au sein de vos équipes de recherche au Laboratoire de Géologie de l'Université de Limoges et à l'Institut des Sciences Géologiques de l'Université de Wrocław. Merci également de m'avoir fait confiance en me proposant ce travail de thèse ainsi que pour vos précieux conseils et votre disponibilité qui m'ont permis de mener ce travail à son terme. Je tiens particulièrement à remercier Catherine Néel pour son soutien, son enthousiasme et sa patience surtout en fin de thèse.

Je voudrais également remercier à Edeltrauda Helios-Rybicka et à Jean-Luc Potdevin d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse ainsi qu'à Jean-Hugues Thomassin et Wojciech Bartz pour leur participation au jury.

Ce travail de thèse résulte de la collaboration avec les différents laboratoires. Dans ces quelques lignes qui suivent j'aimerais remercier les personnes avec qui j'ai pu travailler au cours de ces trois dernières années et qui ont apporté leurs compétences pour faire avancer ce travail de recherche.

*Merci à tous les membres du laboratoire **HydrASA Limoges** pour m'avoir supporté avec mon accent bizarre...et surtout d'avoir fait des efforts pour me comprendre quand je ne parlais pas encore français. Un grand merci à Michel Peymirat pour toute l'aide pour les préparations des échantillons, des manips et surtout de m'avoir appris à faire des lames minces. Merci à Manu pour de nombreuses discussions scientifiques (ou pas...). Les mêmes remerciements vont à David (un vrai pédologue) et à Christelle (moitié pédologue et moitié géologue) et bon courage pour un nouveau chapitre de vos vies. Merci également à Maxime (ça fait du bien de discuter de temps en temps à propos de la vraie géol...) et Angélique et bon courage pour vous deux pour la suite. Et bien sur je ne vous oublie pas : Alexandra, Cécile, Marilyne, Jean – Pierre, Jean – François merci pour toute l'aide que vous m'avez apporté durant cette thèse.*

*Je tiens à remercier les membres du laboratoire **HydrASA Poitiers**, en particulier Nathalie Dauger, Céline Boissard, Claude Fontaine et Dominique Proust pour leurs aides pour la préparation et les analyses des argiles.*

*Je remercie également Michel Fialin et Frédéric Couffignal de service **Camparis** qui ont toujours été disponibles à mes questions concernant des traces (les traces qui souvent ont été majeurs dans mon cas...).*

*Merci à Pierre Carles du **SERMIEL** (je sens que maintenant le filament sera plus résistant...) et Bernard Soulestin du **ENSCI** pour sa contribution et ses conseils concernant le MET (jusqu'à la fin...).*

*Je salue toutes les personnes à l'**Institut des Sciences Géologiques** à Wrocław, dont je ne citerai pas de noms afin de n'oublier personne, qui m'ont accueillie pendant mes séjours en Pologne. Grand merci à Wiola Raczek, Małgorzata Domaradzka, Dorota Iwanuś, Henryk Siągło, Janusz Rzechonek et Bolesław Mleko pour leurs aides techniques apportées.*

*Enfin je tiens à remercier Edeltrauda Helios – Rybicka de m'avoir accueilli au sein de **Laboratoire de Géologie et Sciences de l'Environnement à l'Académie des Mines et de la Métallurgie de Cracovie**. Grand merci également à Urszula Aleksander-Kwaterczak pour son aide pendant les extractions séquentielles. Je voudrais saluer tous les membres de ce laboratoire en particulier les thésards : bon courage pour vous pour vos thèses.*

Du côté des amis....

Tout d'abord, Violaine et Jérôme, merci à vous deux de m'avoir accueilli parmi des thésards, de votre aide si précieuse surtout au début de mon séjour en France, de corriger mes fautes permanentes de français, des soirées, des repas, du tennis et de l'ambiance générale. Magali, merci pour le squash, le roller et courage pour la fin de ta thèse ! Merci également à Max et Lysiane de m'avoir fait découvrir les secrets de la cuisine française et plein d'autres choses que vous avez fait pour moi. La cuisine française sans le bon vin... pas possible, alors merci Stéphane de tes conseils œnologiques mais aussi de tes nombreuses discussions qui m'ont permis d'améliorer mon français. Merci à mes amis du cours de français, en particulier à Hon et Jenny. Merci à Olga et Jacques pour les invitations à dîner et des apéros. Grand merci à mes Profs de FLE à la Faculté de Lettres. Ania et Rafał (bon courage pour la fin de ta thèse) merci de m'avoir fait détendre juste avant de plonger dans la rédaction. Merci à tous mes amis qui ne sont pas cités ici, je ne vous oublie pas, merci pour tous ce que vous avez fait pour moi et tout simplement pour être présents.

Enfin, la personne la plus importante dans ma vie, Ania, tu sais bien, que sans toi je ne serai pas ce qui je suis aujourd'hui. Merci de ton soutien, de ta patience durant ces années et tous les bons moments passés et ceux qui restent à venir...

TABLE DES MATIERES

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCTION | 15 |
| I. CHAPITRE I Présentation du site d'étude. | 23 |
| I.1. Localisation géographique | 24 |
| I.2. Conditions climatiques..... | 25 |
| I.3. Contexte géologique | 26 |
| I.3.1. Évolution géologique du site d'étude. | 28 |
| I.3.2. Les serpentinites du Massif de Szklary..... | 29 |
| I.3.3. La couverture métamorphique du Massif de Szklary | 30 |
| I.3.4. Les roches intrusives et veines associées..... | 31 |
| I.3.5. La croûte d'altération du tertiaire | 31 |
| I.3.6. Les sédiments quaternaires | 33 |
| I.4. Histoire de l'exploitation du nickel à Szklary..... | 33 |
| II. CHAPITRE II Matériels et méthodes | 37 |
| II.1. Echantillonnage | 38 |
| II.2. Ultrabasite et sol développé sur ultrabasite | 39 |
| II.2.1. La roche mère | 39 |
| II.2.2. Sol développé sur ultrabasite..... | 40 |
| II.3. Déchets industriels..... | 41 |
| II.3.1. Scories pyrométallurgiques | 41 |
| II.3.2. Sols anthropogéniques..... | 43 |
| II.4. Sol cultivé près des haldes..... | 45 |
| II.5. Méthodes d'analyse et de caractérisation | 47 |
| II.5.1. Analyses chimiques globales..... | 47 |
| II.5.2. Microscopie optique | 47 |
| II.5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie dispersive en énergie (EDS)..... | 48 |
| II.5.4. Microsonde électronique (EPMA)..... | 48 |
| II.5.5. Microscopie électronique à transmission (MET) | 49 |
| II.5.6. Diffraction des rayons X (DRX) | 50 |
| II.5.7. Spectroscopie Raman | 51 |
| II.5.8. Analyses thermiques (ATD-ATG) | 51 |
| II.5.9. Analyses pédologiques | 52 |
| II.5.10. Spéciation solide par extractions chimiques..... | 53 |
| III. CHAPITRE III Comportement du nickel et du chrome dans un milieu naturel (sol développé sur une roche ultrabasique) | 57 |
| III.1. Composition chimique de la roche ultrabasique et du sol associé..... | 58 |

| | |
|---|------------|
| III.2. Minéralogie du profil étudié..... | 59 |
| III.2.1. Evolution minéralogique de la roche vers le sol. | 59 |
| III.2.2. Minéralogie de la fraction fine du sol (< 2 µm)..... | 60 |
| III.2.3. Minéralogie de la fraction 0,2 – 1 µm..... | 62 |
| III.2.4. Minéralogie de la fraction < 0,2 µm..... | 63 |
| III.2.5. Analyses thermiques (ATD-ATG)..... | 64 |
| III.3. Altération supergène et distribution du Ni et du Cr à l'échelle des minéraux. | 66 |
| III.4. Article: Effect of mineralogy and pedoclimatic variations on Ni and Cr distribution in serpentine soils under temperate climate. | 70 |
| III.4.1. Introduction..... | 71 |
| III.4.2. Materials and methods. | 73 |
| III.4.3. Results..... | 77 |
| III.4.4. Discussion..... | 81 |
| III.4.5. Conclusions..... | 89 |
| III.5. Conclusion..... | 91 |
| | |
| IV. CHAPITRE IV Comportement du nickel et du chrome dans un milieu anthropisé (scories pyrométallurgiques issues de l'exploitation du Ni à Szklary)..... | 93 |
| IV.1. Composition chimique des scories..... | 94 |
| IV.2. Minéralogie des scories pyrométallurgiques..... | 95 |
| IV.2.1. Type 1..... | 96 |
| IV.2.2. Type 2..... | 97 |
| IV.2.3. Type 3..... | 99 |
| IV.3. Phases porteuses du Ni et du Cr dans les scories..... | 100 |
| IV.4. Altération naturelle des scories..... | 101 |
| IV.5. Article: Mineralogy and weathering of slag produced by the smelting of lateritic Ni – ores (Szklary, SW Poland). | 103 |
| IV.5.1. Introduction..... | 104 |
| IV.5.2. Study area..... | 105 |
| IV.5.3. Materials, methods and terminology..... | 106 |
| IV.5.4. Results..... | 108 |
| IV.5.5. Discussion..... | 123 |
| IV.5.6. Conclusions..... | 128 |
| IV.6. Observations à très haute résolution (MET) des scories..... | 130 |
| IV.7. Conclusion..... | 133 |
| | |
| V. CHAPITRE V Mobilité du Ni et du Cr et des autres éléments potentiellement toxiques : comparaison d'un environnement anomalique naturel (sol sur roche ultrabasique) avec deux environnements anthropisés (antroposol industriel sur les haldes et sol contaminé cultivé près des haldes)..... | 135 |
| V.1. Généralités..... | 136 |
| V.2. Teneurs en EPT des échantillons étudiés..... | 137 |

| | |
|---|------------|
| V.3. Résultats des extractions séquentielles..... | 139 |
| V.3.1. Nickel..... | 140 |
| V.3.2. Chrome..... | 141 |
| V.3.3. Cobalt..... | 142 |
| V.3.4. Cuivre..... | 143 |
| V.3.5. Plomb..... | 144 |
| V.3.6. Zinc..... | 145 |
| V.4. Résultats des analyses de résidu solide d'extraction..... | 146 |
| V.5. Article: Solid speciation and mobility of potentially toxic elements from natural and contaminated soils: a combined approach..... | 148 |
| V.5.1. Introduction..... | 149 |
| V.5.2. Materials and Methods..... | 150 |
| V.5.3. Results and discussion..... | 153 |
| V.5.4. Conclusions..... | 164 |
| V.6. Spéciation du Cr dans les sols étudiés..... | 167 |
| V.7. Conclusion..... | 168 |
| VI. CONCLUSION GENERALE..... | 171 |
| Références bibliographiques..... | 177 |
| Annexe I – Traitement des minerais latéritiques du Ni..... | 189 |
| Annexe II – Concentrations en éléments traces dans les différents échantillons étudiés..... | 190 |

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1. ETM dans l'environnement naturel (1), (2) et anthropisé (3), (4)..... | 15 |
| Figure I.1. Localisation géographique du site étudié..... | 24 |
| Figure I.2. Site étudié sur fond géologique des Sudètes d'après Mazur et Jozefiak (1999)..... | 27 |
| Figure I.3. Carte géologique simplifiée du Massif de Szklary d'après Badura et Dziemianczuk (1981)..... | 28 |
| Figure I.4. Schéma d'évolution du site étudié d'après Dubinska (1997), Dubinska et Gunia (1997), Gunia (2000) et Niskiewicz (1967, 2000)..... | 29 |
| Figure I.5. Coupe transversale schématique de la croûte d'altération à Szklary d'après Dubińska (1995)..... | 32 |
| Figure I.6. Schéma du processus technologique appliqué à l'usine métallurgique de « Szklary » d'après Niskiewicz <i>et al.</i> (1979)..... | 35 |
| Figure I.7. Etat actuel des bâtiments de l'ancienne usine métallurgique de Szklary (photo prise en 2004)..... | 36 |
| Figure II.1. Photographies de l'ultrabasite (photo à gauche – serpentinite prélevée au fond du profil de sol ; photo à droite – (microscopie optique) olivines entourées de l'iddingsite et des amphiboles fibreuses dans une matrice composée de minéraux du groupe des serpentines)..... | 39 |
| Figure II.2. Localisation et vue détaillée du profil de sol développé sur la serpentinite de Szklary..... | 40 |
| Figure II.3. Haldes de l'usine métallurgique de Szklary (vue de sud-est de la halde). Photo prise en juin 2005..... | 41 |
| Figure II.4. Scories pyrométallurgiques présentes sur les haldes à proximité de l'usine métallurgique de Szklary. a) fond d'un moule composé de scorie, b) à f) différentes sortes de textures des scories étudiées..... | 42 |
| Figure II.5. Localisation et vue détaillée du profil D1 situé sur les haldes à Szklary..... | 43 |
| Figure II.6. Localisation et vue détaillée du profil D2 situé sur les haldes à Szklary..... | 44 |
| Figure II.7. Localisation et vue détaillée du profil du sol cultivé situé près des haldes à Szklary..... | 45 |
| Figure II.8. Particules de scories retrouvées dans l'horizon labouré du sol près des haldes à Szklary (1 carré correspond à 1 mm ²)..... | 46 |
| Figure III.1. Diffractogrammes des rayons X sur poudres totales des horizons de sol et de la roche mère..... | 59 |
| Figure III.2. Diffractogrammes des rayons X sur dépôts orientés de la fraction totale < 2 µm de l'horizon A/C..... | 60 |
| Figure III.3. Diffractogrammes des rayons X sur dépôts orientés de la fraction totale < 2 µm de l'horizon A..... | 61 |
| Figure III.4. Diffractogrammes des rayons X sur dépôts orientés de la fraction 0,2–1 µm de l'horizon A/C..... | 62 |
| Figure III.5. Diffractogrammes des rayons X sur dépôts orientés de la fraction 0,2–1 µm de l'horizon A..... | 62 |
| Figure III.6. Diffractogrammes des rayons X sur dépôts orientés de la fraction < 0,2 µm de l'horizon A/C..... | 63 |

| | |
|--|-----|
| Figure III.7. Diffractogrammes des rayons X sur dépôts orientés de la fraction < 0,2 µm de l'horizon A. | 64 |
| Figure III.8. Courbes ATD des fractions < 2 µm des horizons du sol sur ultrabasite. | 64 |
| Figure III.9. Concentrations moyennes en Ni et Cr des constituants de la roche et du sol étudiés, exprimées en % pondéral et obtenues par la microsonde électronique. | 67 |
| Figure III.10. Représentation de la composition des minéraux sains et de leurs produits authigéniques dans le système FeO-MgO-Al ₂ O ₃ | 68 |
| Figure III.11. The investigated soil profile from the Szklary Massif. | 74 |
| Figure III.12. Microphotographs and BSE images of investigated ultrabasic rock and serpentine soil from the Szklary massif. a) Microphotograph of partially serpentinized peridotite (plane polarized light); b) Microphotograph of investigated soil (A horizon; plane polarized light); c) BSE image of Cr-magnetite associated with clinocllore (A horizon); d) BSE image and EDS spectrum of Ni oxide from A horizon of investigated soil. | 77 |
| Figure III.13. XRD patterns of clays fractions of soil from Szklary (A horizon) after ethylene glycol salvation (Sm-smectite, Chl-chlorite, M-mica, Tlc-talc, Amp-amphibole, Srp-serpentine, Qtz-quartz). | 83 |
| Figure III.14. Bulk chemical composition of serpentine soils and parent ultrabasic rocks represented on SiO ₂ -Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ -MgO. Chemical analyses from Bonifacio <i>et al.</i> (1997), Chardot <i>et al.</i> (2007), Ducloux <i>et al.</i> (1976), Weber (1981), and from the investigated soil from the Szklary Massif and serpentine soil from La Lande du Cluzeau (French Massif Central). | 86 |
| Figure III.15. Relative variations of temperate climate serpentine soils chemistry. Chemical analyses from Bonifacio <i>et al.</i> (1997), Chardot <i>et al.</i> (2007), Weber (1981) and from the investigated soil from the Szklary Massif and serpentine soil from the Lande du Cluzeau (Massif Central). | 87 |
| Figure III.16. Comparison of NiO and Cr ₂ O ₃ contents in different soils developed on serpentinites. a) Serpentine soils from different climates, b) well drained serpentine soils from different sites in Europe. Chemical analyses from Becquer <i>et al.</i> (2001, 2006), Bonifacio <i>et al.</i> (1997), Caillaud (2003), Chardot <i>et al.</i> (2007) Latham (1975), Weber (1981), and from investigated soil from the Szklary Massif and serpentine soil from the Lande du Cluzeau (Massif Central). | 88 |
| Figure IV.1. Composition chimique globale des scories dans deux diagrammes ternaires SiO ₂ -CaO-Al ₂ O ₃ et FeO-CaO-SiO ₂ | 95 |
| Figure IV.2. Diffractogrammes des rayons X sur poudres totales de la scorie de Szklary (type 1 – aphanitique). | 97 |
| Figure IV.3. Diffractogrammes des rayons X sur poudres totales de la scorie de Szklary (type 1 – « spinifex »). | 97 |
| Figure IV. 4. Diffractogrammes des rayons X sur poudres totales des scories de Szklary (type 2 – vitreux). | 98 |
| Figure IV. 5. Diffractogrammes des rayons X sur poudres totales des scories de Szklary (type 2 – composé essentiellement de melilite). | 98 |
| Figure IV. 6. Diffractogrammes des rayons X sur poudres totales des scories de Szklary (type 2 – composé essentiellement de diopside). | 99 |
| Figure IV. 7. Diffractogrammes des rayons X sur poudres totales des scories de Szklary (type 2 – holocristallin). | 99 |
| Figure IV. 8. Diffractogrammes des rayons X sur poudres totales des scories de Szklary (type 3). | 100 |
| Figure IV.9. Images MEB-BSE et spectres Raman des principaux porteurs de Ni a) sulfure de Ni et Fe renfermant des alliages de Ni et Fe et spectre Raman correspondant, b) cristal squelettique d'une olivine et spectre Raman correspondant. | 101 |

| | |
|---|-----|
| Figure IV.10. Schematic picture of waste dump showing localisation of studied slag samples. | 107 |
| Figure IV.11. BSE images of investigated slags from Szklary. a) olivine laths (Ol) embedded in clinopyroxene (Cpx) matrix with grey crystals of garnet (Grt) and white crystals of spinels (Chr) and rounded pentlandite (Pn) (slag 1), b) glassy texture of slag 2 with skeletal crystals of plagioclase (Pl), c) fully crystalline texture of slag 2 (Mel-melilite), d) large crystal of ferropiclasite (Fe-per) embedded in slag matrix consisting of Ca silicates (slag 3; Lar-larnite, Htr-hatruite, Bmt-brownmillerite). | 112 |
| Figure IV.12. Chemical composition of major silicates in slags 1 and 2. a) pyroxenes (n = 74) in (Mg ₂ Si ₂ O ₆) – ferrosilite (Fe ₂ Si ₂ O ₆) – wollastonite (Ca ₂ Si ₂ O ₆) b) melilites . (n = 37) in gehlenite (Ca ₂ Al ₂ SiO ₇) – akermanite (Ca ₂ MgSi ₂ O ₇) and Fe akermanite (Ca ₂ FeSi ₂ O ₇) – soda melilite (CaNaAl Si ₂ O ₇). | 114 |
| Figure IV.13. Chemical composition of spinels (n = 76) in the hercynite (FeAl ₂ O ₄) – chromite (FeCr ₂ O ₄) – magnesiochromite (MgCr ₂ O ₄) – spinel (MgAl ₂ O ₄). | 118 |
| Figure IV.14. BSE images of major PTE bearing phases: a) large zoned crystal of chromite in clinopyroxene matrix from slag 1, b) small crystals of chromite in melilite matrix from slag 2, c) inclusions of awaruite in pentlandite from slag 1, d) intermetallic compounds from slag 2. | 118 |
| Figure IV.15. BSE images and corresponding traverses for chemical composition of weathered glassy slag fragments from cultivated soil next to the dump. a) slag 1, b) slag 2. | 121 |
| Figure IV.16. BSE images of early weathering features in Ni-Fe sulphides. (a) and (b) slag 1 occurring on the dump, (c) and (d) slag 2 occurring in cultivated soil, (Fo – forsterite). | 123 |
| Figure IV.17. Photographies MET de la scorie de type 1. (a) vue générale sur un cristal noyé dans la matrice; (b) cliché de diffraction réalisé sur ce cristal indiquant qu’il correspond à un clinopyroxène; (c) & (d) photographies réalisées à plus fort grossissement sur le cristal de pyroxène montrant de petites inclusions de sulfures. | 130 |
| Figure IV.18. Photographie MET d’une spinelle (a) et cliché de diffraction associé (b). | 131 |
| Figure IV.19. Photographie MET d’inclusions dans la matrice vitreuse d’une scorie de type 2 (a) et cliché de diffraction indiquant la non cristallinité de la matrice (b). | 132 |
| Figure IV.20. Photographie MET montrant les plans cristallographiques des inclusions dans le verre (a) et cliché de diffraction associé (b). | 132 |
| Figure V.1. Répartition du Ni dans les fractions extraites. | 140 |
| Figure V.2. Répartition du Cr dans les fractions extraites. | 141 |
| Figure V.3. Répartition du Co dans les fractions extraites. | 142 |
| Figure V.4. Répartition du Cu dans les fractions extraites. | 143 |
| Figure V.5. Répartition du Pb dans les fractions extraites. | 144 |
| Figure V.6. Répartition du Zn dans les fractions extraites. | 145 |
| Figure V.7. Images MEB des résidus de l’extraction après issus de l’étape F4. (a) petits cristaux d’oxalate de Mg néoformés pendant l’extraction (sol sur roche ultrabasique, image MEB-SE), (b) cristal d’un pyroxène affecté par les extractants au cours l’extraction (anthroposol, image MEB-BSE). | 146 |
| Figure V.8. Simplified cross section of the Szklary Massif presenting the relative location of the three studied sites and corresponding soil profiles. | 150 |
| Figure V.9. Schematic diagram illustrating the sequential extraction procedure adapted after Kersten and Förstner (1986) in order to collect solid residues of extraction steps 4, 5 and 6. | 153 |
| Figure V.10. Metals fractionation obtained by the sequential extraction in the serpentine soil (site 1) and in the contaminated soils (dump soil – site 2; cultivated epipedon – site 3). | 160 |
| Figure V.11. BSE image of Cr-magnetite from the serpentine soil (A/C horizon) (a) before extraction (b) from residue after step 4 of extraction. | 161 |

Figure V.14. Bulk powder X-ray diffraction patterns of anthroposol epipedon before extraction and after steps 4, 5 and 6 of extraction (residual fractions). 163

Figure VI.1. Schematic cross section of the Szklary Massif showing the relative position of the three investigated sites of different provenance. 172

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau I.1. Conditions climatiques actuelles de la zone d'études. Moyennes annuelles pour des stations météorologiques les plus proches de Szklary (environ 7 km) ont été calculées pour la période de 1951-1981. (Données proviennent de « l'Atlas Śląska Dolnego i Opolskiego » 1997, red. Władysław Pawlak). | 26 |
| Tableau III.1. Compositions chimiques totales de la peridotite serpentinisée et du sol associé à Szklary. | 59 |
| R – roche non altérée, EG _A – fraction > 2mm de l'horizon A, EG _{A/C} – fraction > 2 mm de l'horizon A/C, A – horizon A, A/C – horizon A/C. | 59 |
| Table III.2. Physico-chemical characteristics of different pedons developed from ultrabasic rocks in temperate climate. ¹ – after Weber (1981; Profile 7); ² – after Chardot <i>et al.</i> (2007; Profile 3); ³ – after Bonifacio <i>et al.</i> (1997; Profile 2); nd – no data. | 74 |
| Table III.3. Particle size distribution and chemical composition of investigated ultrabasic rocks and soils. | 75 |
| Table III.4. Relative abundance of minerals as determined by optical microscopy observations (for bulk mineralogy) and X-ray diffraction (for the soil fine fractions < 2µm) and average Ni and Cr concentrations of the minerals (in wt %) determined using electron microprobe. | 79 |
| Table III.5. Average chemical composition of primary minerals from the Szklary parent rock. | 81 |
| Table III.6. Average chemical composition of primary minerals and authigenic phases present in the studied soil from Szklary. | 81 |
| Tableau IV.1. Composition chimique des trois types de scories. | 94 |
| Table IV.2. Phases identified in the pyrometallurgical slags from Szklary. | 110 |
| Table IV.3. Bulk chemical composition of slags from Szklary. | 111 |
| Table IV.4. Representative chemical composition of glass (g) and their weathering products (w) from Szklary slag. | 113 |
| Table IV.5. Representative chemical analyses and structural formulae of pyroxenes (analyses 1-4, O ²⁻ = 6) and melilites (analyses 5-7, O ²⁻ = 7) from Szklary slags. | 115 |
| Table IV.6. Representative chemical analyses and structural formulae of orthosilicates (analyses 1, 2 – olivine, O ²⁻ = 4; analysis 3 – larnite, O ²⁻ = 4; analyses 4, 5 – garnets O ²⁻ = 12; analysis 6 – hattrite O ²⁻ = 5). | 116 |
| Table IV.7. Representative chemical analyses and structural formulae of spinels from Szklary slags (O ²⁻ = 4). | 117 |
| <i>apfu</i> – atoms per formula unit. | 117 |
| Table IV.8. Representative chemical analyses of brownmillerite (analyses 1 – 3) and ferropicrinite (analyses 4 – 6) from Szklary. | 119 |
| Table IV.9. Representative chemical analyses of sulphides and intermetallic compounds from Szklary slags (1 – pyrrhothite; 2 – pentlandite; 3 – heazlewoodite; 4 - awaruite; 5 – digenite; 6 – bronze, 7 – iron). | 120 |
| Tableau V.1. Teneurs totales en EPT dans les sols étudiés. L1 _(70m) et L1 _(150m) correspondent aux échantillons prélevés respectivement à 70m et 150m des haldes dans l'horizon L de labour du champs cultivé. | 137 |
| Tableau V.2. Répartition du nickel (mg kg ⁻¹) dans les sols étudiés. | 140 |
| Tableau V.3. Répartition du chrome (mg kg ⁻¹) dans les sols étudiés. | 141 |

| | |
|---|-----|
| Tableau V.4. Répartition du cobalt (mg kg^{-1}) dans les sols étudiés..... | 142 |
| Tableau V.5. Répartition du cuivre (mg kg^{-1}) dans les sols étudiés..... | 143 |
| Tableau V.6. Répartition du plomb (mg kg^{-1}) dans les sols étudiés. | 144 |
| Tableau V.7. Répartition du zinc (mg kg^{-1}) dans les sols étudiés. | 145 |
| Table V.8. Extractants and experimental conditions applied during the sequential extraction procedure modified from Kersten and Förstner (1986) and corresponding expected fraction extracted. | 152 |
| Table V.9. Mineral composition and main physicochemical properties of the three investigated epipedons. | 155 |
| Table V.10. Total, pseudo-total (hot 65% HNO_3 extractable) concentrations of PTE (mg kg^{-1}) and sum of PTE amounts extracted at each step of the sequential extraction procedure ($\Sigma(\text{F1-F6})$) expressed as a percentage of the pseudo-total metal concentrations..... | 157 |
| Tableau V.11. Teneur totale du chrome (mg kg^{-1}) et concentration du Cr (VI) dans les sols étudiés. La valeur pour le Cr (VI) représente la moyenne de 8 mesures \pm l'écart type. (<LD inférieur à la limite de détection). | 167 |
| Table VI.1. General characteristics of three investigated sites in Szklary Massif. | 173 |

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le tableau périodique des éléments comprend 75 % de métaux. Parmi ces métaux, les Eléments Traces Métalliques (ETM) définis comme étant des éléments présents dans la croûte terrestre à des faibles teneurs ($< 1000 \text{ mg kg}^{-1}$), sont des facteurs potentiels de pollution. Certains ETM sont indispensables au déroulement des processus biologiques (oligo-éléments) mais peuvent devenir toxiques dès que leur teneur excède un certain niveau (seuil de toxicité). L'utilisation des ETM comporte des risques qui sont fonction des quantités, de la mobilité potentielle de chaque élément dans des conditions données et de la toxicité, directe (ingestion accidentelle, inhalation) ou indirecte par le biais de la chaîne alimentaire. Les seuils de toxicité pour les ETM sont très bas : les concentrations maximales admissibles des ETM dans l'eau potable ou les aliments sont de quelques microgrammes par litre ou par kilogramme (Décret n° 2001-1220 du 21 décembre 2001).

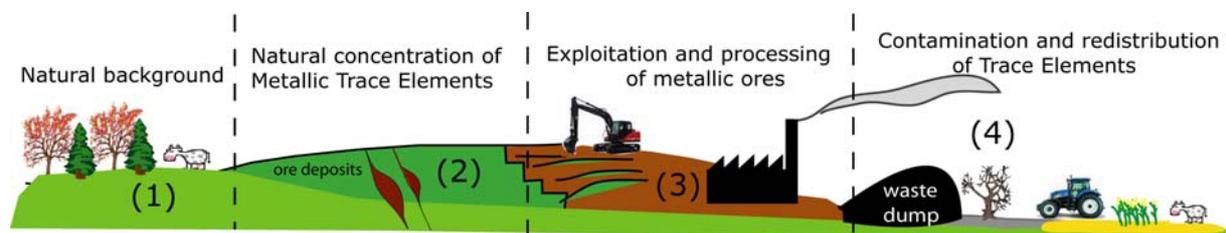


Figure 1. ETM dans l'environnement naturel (1), (2) et anthropisé (3), (4).

Les ETM peuvent être présents dans l'environnement par héritage géochimique et constituent alors le fond pédo-géochimique naturel local (Baize, 1997 ; Figure 1 - (1)). Ces ETM qui sont des constituants naturels des minéraux primaires de la roche, peuvent ensuite être mobilisés lors de l'altération, conduisant à une redistribution naturelle des ETM dans l'environnement

(Figure 1 - (2)). Les milieux naturellement anormaux en ETM forment parfois des gisements économiquement rentables qui font alors l'objet d'exploitation (Figure 1 - (3)). Les activités humaines et particulièrement les activités industrielles telles que celles de l'industrie minière, transforment des matières premières en matières secondaires en produisant un important flux de déchets variés en nature, en quantité et en localisation (Figure 1 - (3)). Outre le stockage de ces déchets, qui contribuent le plus souvent à concentrer les métaux, les activités industrielles peuvent aussi disperser de nouveaux ETM (*e.g.* émissions de fumées, cendres volantes) dans l'environnement (Figure 1 - (4)). Ces éléments peuvent ensuite être à nouveau redistribués dans les sols par les activités agricoles, qui parfois constituent elles-mêmes une nouvelle source d'ETM (épandages). Les ETM qui sont ainsi introduits ou dispersés dans la nature par les activités humaines (industrie, agriculture) ont une origine anthropique et sont généralement considérés comme plus dangereux pour l'environnement que ceux qui proviennent de sources naturelles (Chlopecka et al., 1996; Karczewska, 1996).

Les ETM étudiés dans ce travail sont principalement le nickel et le chrome. Ils appartiennent, dans la classification périodique des éléments, à la première série des métaux de transition. Leur teneur moyenne dans la croûte terrestre est inférieure à 1000 mg kg^{-1} . Pour cette raison, Ni et Cr se classent dans la catégorie des éléments traces métalliques.

Le **nickel** est un élément que l'on trouve dans le milieu naturel, essentiellement dans les minerais sulfurés extraits des sous-sols et dans les minéraux silicatés se trouvant en surface. D'après Rudnick et Gao, (2003) la teneur moyenne en nickel de la croûte terrestre est de 59 mg kg^{-1} . Le nickel est particulièrement abondant dans les minéraux silicatés des roches magmatiques basiques et ultrabasiques (olivines et pyroxènes) et dans certaines roches métamorphiques comme les serpentinites où il se substitue partiellement au fer ou au magnésium. La moyenne mondiale des teneurs en nickel des sols est comprise entre 13 et 30 mg kg^{-1} (McBride, 1994). Cependant, Gasser, *et al.* (1995) ont mesuré des teneurs totales en Ni dans des sols développés sur serpentinites entre 176 et 2113 mg kg^{-1} . De plus, le nickel est présent dans l'air, dans les particules en suspension, après avoir été rejeté par des activités humaines ou des phénomènes naturels, comme les éruptions volcaniques, les incendies de forêts et les météorites provenant de la haute atmosphère (Fay et al., 2005). Le nickel est classé comme « carcinogène humain » sous ses diverses formes (Hughes et al., 1994). Il est considéré comme l'un des plus puissants carcinogènes, avec une activité génotoxique d'initiateur (Costa et al., 1994).

Le **chrome** existe sous plusieurs valences de -2 à 6, mais c'est surtout à l'état trivalent ou hexavalent qu'il se trouve dans la nature. Le chrome trivalent est l'état le plus répandu: la plupart des sols et des roches contiennent de petites quantités d'oxyde chromique (Cr_2O_3). Au contraire, le chrome hexavalent est rare à l'état naturel, et les chromates (CrO_4^{2-}) et les bichromates ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) qui sont observés dans l'environnement proviennent généralement de rejets industriels ou domestiques.

La teneur moyenne en chrome dans la croûte terrestre est de 135 mg kg^{-1} (Rudnick and Gao, 2003) mais elle varie selon le type de roche. Les roches ultrabasiqes telles les peridotites et les serpentinites, sont extrêmement riches en chrome et peuvent en contenir jusqu'à 3000 mg kg^{-1} . La moyenne mondiale de teneur en Cr des sols est comprise entre 7 et 221 mg kg^{-1} (McBride, 1994). La teneur totale en Cr mesurée dans des sols développés sur serpentinites est comprise entre 1200 et 3200 mg kg^{-1} (Gasser et al., 1995). Le chrome trivalent est un oligo-élément essentiel pour le métabolisme du sucre chez l'être humain. Une déficience en chrome peut affecter l'aptitude de l'insuline à réguler le niveau de sucre dans l'organisme. Le chrome hexavalent, qui entraîne des inflammations des muqueuses et des ulcères, est cancérigène (Fendorf, 1995).

Pour raisonner sur l'impact environnemental des ETM, quelle que soit leur origine, il importe de ne pas se limiter à la connaissance de leur teneur totale mais d'avoir accès à leur répartition entre les diverses phases solides constitutives du sol (Stegmann et al., 2001). Cette répartition est appelée couramment « spéciation » (au sens large). Il s'agit d'une définition opérationnelle recouvrant la localisation de chaque élément dans les différentes phases solides et non une spéciation physico-chimique au sens strict de ce terme.

Le devenir du Ni et du Cr dans des milieux ultrabasiqes a fait l'objet de nombreux travaux scientifiques à cause des teneurs élevées en ces métaux (Brooks, 1987). Dans les roches ultrabasiqes et sols qui en dérivent, Ni et le Cr sont principalement associés aux silicates magnésiens primaires (olivine, serpentine, chlorite) et suivant le climat, à des phyllosilicates secondaires de type smectite et vermiculite (climat tempéré) ou à des oxydes et hydroxydes de Fe (climat tropical) (Amir and Pineau, 2003; Becquer et al., 2006; Caillaud, 2003; Chardot et al., 2007; Garnier et al., 2006; Massoura et al., 2006). Ces minéraux représentent un réservoir potentiel de Ni et Cr plus ou moins mobilisable. L'altération des minéraux primaires conduit à la mobilisation du Ni et du Cr et à l'incorporation de ces métaux dans les phases secondaires.

Chardot *et al.* (2007) ont noté que l'accumulation du Ni dans les plantes hyperaccumulatrices dépend de la spéciation du Ni dans les sols et que les formes de Ni phytodisponibles correspondent aux formes ioniques, complexées et aux précipités amorphes. De plus, Chardot (2007) a mis en évidence que dans un milieu à faible disponibilité du Ni, la présence des plantes hyperaccumulatrices accélère l'altération des porteurs du Ni, en favorisant la solubilisation du métal. Le chrome se trouve généralement à l'état trivalent dans le milieu ultrabasique (Oze *et al.*, 2004). Pourtant des teneurs importantes en chrome hexavalent ont été remarquées dans un sol développé sur serpentinite en climat tropical (Garnier *et al.*, 2006). Les teneurs élevées en Cr VI dans ce sol peuvent être expliquées par la présence d'oxydes de Mn. En effet il est connu que ces oxydes des Mn provoquent naturellement l'oxydation du Cr III en Cr VI (Fendorf, 1995).

Les milieux ultrabasiques présentent également un intérêt économique en raison de leurs teneurs élevées en nickel : l'altération en climat tropical est un facteur de concentration du Ni dans des formations superficielles latéritiques (*i.e.* gisements de Nouvelle Calédonie). Dans les gisements latéritiques de Ni, il existe deux types de minerais : **(1)** les minerais garniéritiques de couleur beige ou verdâtre situés au dessus de la roche mère saine dont elles ont conservé la texture et **(2)** les limonites qui sont de couleur rouge ou ocres et qui sont situées au dessus des garniérites. L'extraction du Ni à partir d'une latérite peut s'effectuer selon deux procédés : la pyrométallurgie ou l'hydrométallurgie. La pyrométallurgie est le processus le plus couramment appliqué qui produit pourtant d'importantes quantités de déchets solides appelés **scories**. Compte tenu du fait qu'aucun procédé ne permet d'extraire la totalité d'un élément à partir d'un minerai, ces déchets contiennent toujours d'importantes teneurs en Ni résiduel et en éléments métalliques associés. Ces éléments correspondent en premier lieu, aux éléments concernés par le traitement du minerai et qui ne sont pas récupérés durant les processus technologiques. Ils correspondent d'autre part aux éléments présents à des teneurs trop faibles pour être valorisés ou encore aux éléments pénalisants dans le cadre des processus technologiques retenus pour traiter le minerai. Les scories sont définies par la directive de la Communauté Européenne (99/31/EC) comme des matériaux dangereux. Elles font l'objet de nombreuses études en raison de leur teneur élevée en ETM. Ces études ont permis d'identifier la minéralogie, la chimie et les phases porteuses des ETM présents dans les scories (Ettler and Johan, 2003; Parsons *et al.*, 2001; Piatak *et al.*, 2004; Puziewicz *et al.*, 2007). D'autres études ont contribué à la connaissance des phénomènes de libération des ETM lors de l'altération des scories à partir d'expériences de lixiviation (Ettler *et al.*, 2005; Ettler *et al.*, 2004; Kucha *et al.*, 1996; Seignez *et al.*, 2006). Certains travaux ont cherché à

étudier le comportement de scories exposées à l'altération supergène dans les conditions atmosphériques (Ettler et al., 2001; Mahé-Le Carlier et al., 1999; Sobanska et al., 2000). Pourtant, les scories issues du traitement de minerais latéritiques de Ni n'ont pas été étudiées jusqu'à maintenant.

Le site de Szklary (SW de la Pologne) offre l'opportunité d'observer le comportement du Ni et du Cr provenant à la fois d'une origine naturelle et industrielle. Dans les deux cas, la teneur en Ni et en Cr de ces milieux étudiés excède 1000 mg kg^{-1} et nous avons choisi d'utiliser le terme Éléments Potentiellement Toxiques (EPT) pour désigner ces métaux ainsi que l'ensemble des autres métaux rencontrés à Szklary. Le Massif de Szklary constitue un milieu naturel ultrabasique, caractérisé par des teneurs élevées en nickel et chrome ($> 1000 \text{ mg kg}^{-1}$). Ce massif a développé une épaisse couverture d'altération latéritique sous le climat chaud et humide du Tertiaire. Cette couverture, riche en Ni, a été exploitée pendant près d'un siècle. Les produits extraits ont été ensuite traités sur place dans une usine métallurgique en utilisant des procédés pyrométallurgiques. Enfin, les résidus de la fusion du minerai (scories) ont été abandonnés et forment des haldes de scories bien distinctes, topographiquement, des autres zones du site d'étude. Issus des procédés métallurgiques, ces déchets contiennent encore des teneurs importantes ($> 1000 \text{ mg kg}^{-1}$) en EPT, en particulier en Ni et Cr. Actuellement les entassements de déchets situés à Szklary ne sont pas protégés ni réhabilités. En l'absence de précautions et sans surveillance, ces déchets sont donc susceptibles de poser des problèmes de contamination des eaux superficielles ou souterraines et les champs cultivés alentour.

Dans ce contexte, les objectifs de cette thèse visent à mieux connaître :

1. le devenir du Ni et du Cr dans les phases minérales présentes dans la roche ultrabasique et dans le sol développé à partir de cette roche sous le climat tempéré transitionnel actuel de la Pologne du sud,
2. la minéralogie, la chimie et les mécanismes d'altération naturelle, en particulier des phases porteuses du Ni et du Cr dans les scories pyrométallurgiques issues du traitement du gisement latéritique du Ni à Szklary,
3. la mobilité potentielle des EPT dans le site étudié où ils sont à la fois d'origine naturelle et anthropique,

4. l'influence des déchets sur les sols à usage agricole situés dans l'environnement immédiat des haldes de scories.

Pour atteindre ces objectifs, nous avons couplé deux approches différentes de détermination de la spéciation solide des EPT. La première approche est basée sur des méthodes analytiques permettant caractériser en détail la minéralogie et la chimie des matériaux (DRX, MEB-EDS, EPMA, micro Raman, MET, ICP-MS). Cette approche permet d'estimer le changement *in situ* de spéciation solide des EPT durant l'altération supergène en comparant matériel parental frais, altéré et horizons de sols qui en dérivent. Les résultats obtenus par ces méthodes fournissent des informations sur la mobilité réelle des EPT dans les conditions actuelles du milieu étudié. A cause des faibles teneurs en EPT de certains matériaux étudiés, cette première approche est parfois limitée. Pour cette raison, nous l'associons dans cette étude à une deuxième approche qui correspond aux méthodes chimiques de détermination de la spéciation (extractions séquentielles et sélectives). Ces dernières méthodes offrent, en complément des méthodes physiques, des informations sur la mobilité potentielle des EPT dans le milieu étudié. Elles donnent accès aux quantités d'EPT portées par des phases peu concentrées, d'une part, ainsi qu'aux quantités associées à des fractions peu mobiles dans les conditions actuelles mais qui pourraient être mobilisées à la suite d'un changement des conditions du milieu.

Organisation du manuscrit

Cette thèse s'organise autour de trois articles scientifiques, qui constituent l'essentiel des chapitres III, IV et V.

Le **premier chapitre** de ce mémoire présente la localisation, les conditions climatiques ainsi que le contexte géologique et l'évolution du site étudié. De plus, il comprend une brève description de l'histoire de l'exploitation du gisement de Ni à Szklary.

Le **deuxième chapitre** est consacré à la présentation des matériaux étudiés et à leurs caractères macroscopiques. Il précise les travaux de terrain effectués et la méthodologie appliquée dans le cadre de cette thèse.

Le **troisième chapitre** s'intéresse à la caractérisation du comportement du Ni et du Cr au cours de l'altération supergène d'une roche ultrabasique, ainsi qu'au cours de la pédogenèse

qui a débuté au Quaternaire, à la suite des dernières glaciations, au sein du Massif de Szklary. Le but de cette partie est également de définir le fond pédo-géochimique naturel du site.

Le **quatrième chapitre** de cette thèse concerne la minéralogie, la chimie et l'altération naturelle des scories pyrométallurgiques issues du traitement du gisement de Ni à Szklary. Il vise aussi à localiser le Ni et le Cr dans les phases minérales constituant les scories. L'étude de ces déchets industriels comprend, de plus, leur caractérisation à très haute résolution par microscopie électronique à transmission (MET).

Le **cinquième chapitre** a pour but de déterminer la mobilité potentielle du Ni, Cr et des autres éléments potentiellement toxiques (EPT) qui sont présents au sein du Massif de Szklary qui ont à la fois une origine naturelle et anthropique. Ce chapitre présente aussi une réflexion méthodologique concernant le couplage de différentes méthodes appliquées pour déterminer la spéciation solide des EPT. Il est également consacré à étudier l'influence des haldes de déchets sur les sols cultivés situés à leur périphérie immédiate.

Enfin, la **conclusion générale** est orientée sur les facteurs gouvernant le comportement du Ni et du Cr et sur leur devenir dans le site étudié du Massif de Szklary. Une synthèse des perspectives et de quelques possibilités d'études complémentaires ultérieures est enfin proposée. Ces perspectives encouragent à étendre la méthodologie acquise au cours de ces travaux à d'autres massifs aux caractéristiques similaires ou proches de celles du Massif de Szklary afin de pouvoir généraliser le comportement des EPT concernés.

CHAPITRE I

I. CHAPITRE I

PRESENTATION DU SITE D'ETUDE.

Ce chapitre est consacré aux généralités concernant les conditions environnementales et le contexte géologique du site étudié (Massif de Szklary). Il comprend également une brève description de l'histoire de l'exploitation du gisement de Ni à Szklary.

I.1. Localisation géographique

Le site d'étude se situe au sud-ouest de la Pologne, dans la région de Basse Silésie. Il appartient au Massif de Szklary localisé à environ 60 km au sud de Wrocław (la capitale de la Basse Silésie ; Figure I.1).

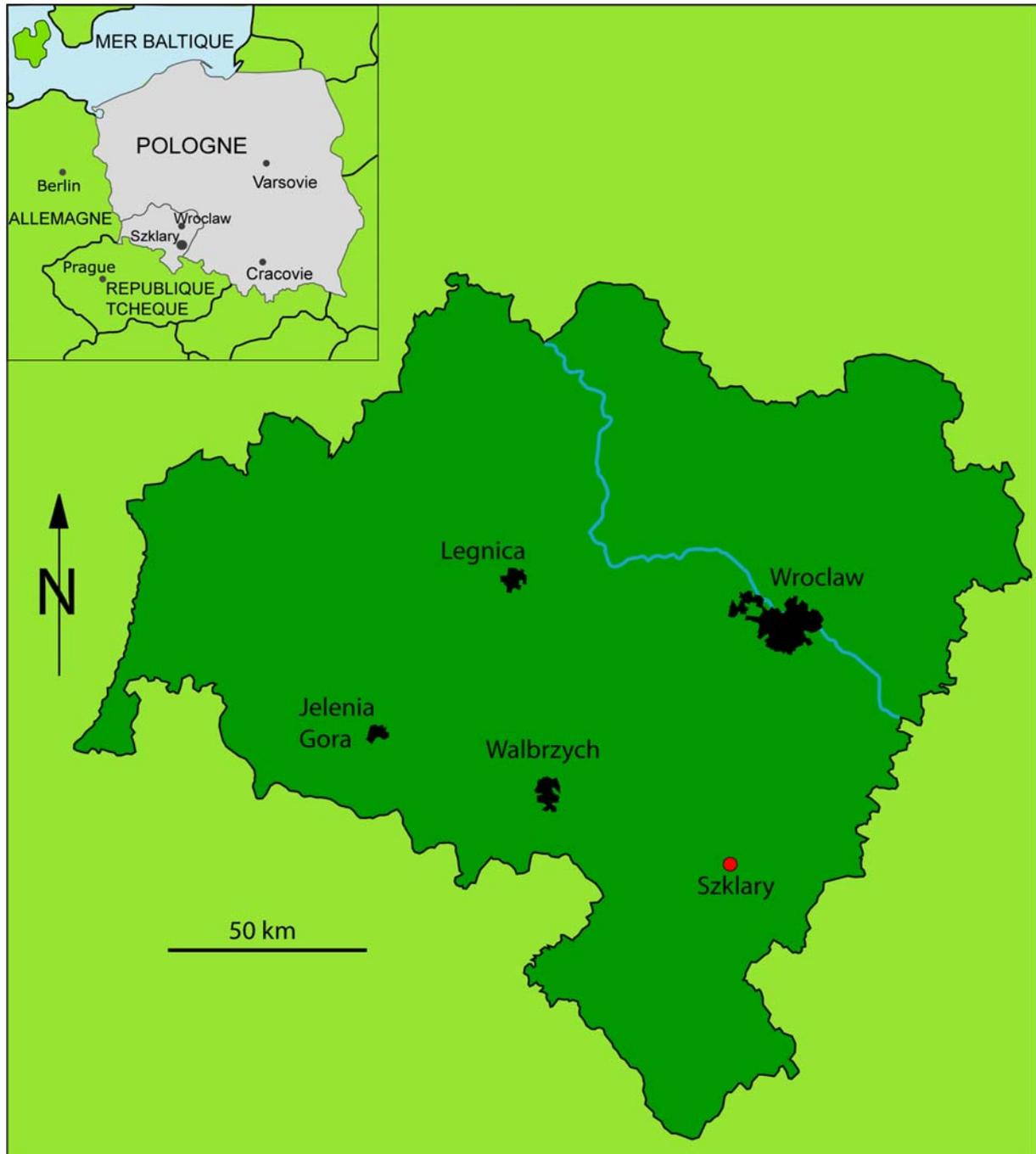


Figure I.1. Localisation géographique du site étudié.

A l'ouest la Basse Silésie est frontalière avec la République Fédérale d'Allemagne sur une longueur de 80 km et au sud avec la République Tchèque sur 432 km. Sa superficie est de 19 948 km², constituant 6,4% de la superficie totale du pays. Elle compte près de 3 millions d'habitants, soit 7,1% de la population de Pologne avec une densité de 149 personnes/km² (supérieure à la moyenne nationale de 124 personnes/km²). Cette région compte plusieurs grandes zones géographiques : la Plaine Silésienne, la Plaine de Silésie - Łużyce, le Piémont des Sudètes et les Monts des Sudètes.

I.2. Conditions climatiques

Du fait de la diversification du paysage et du relief, on distingue sur le territoire de la Basse Silésie, plusieurs zones géographiques au climat et à la qualité de sols bien distincts.

En Basse Silésie prédomine un climat tempéré transitionnel avec des traits de climat continental et océanique. Il se caractérise par des hivers relativement doux et des étés frais. Cependant le climat dans cette région est très contrasté. La plaine silésienne est la zone la plus chaude de toute la Pologne. La durée de végétation y est de 225 jours et la période agricole débute dès la première décennie du mois de mars. Les précipitations annuelles cumulées s'élèvent à environ 550 mm et la neige est présente seulement pendant 70 jours. Les Monts des Sudètes constituent la zone la plus froide et la plus humide de la région de Basse Silésie. La période de végétation varie de 210 jours dans la vallée de Jelenia Góra à 100 jours dans les Karkonosze. Les précipitations cumulées s'élèvent à 1500 mm par an et la neige reste plus de 200 jours. C'est l'une des régions les plus froides et les plus humides de Pologne.

Les conditions climatiques du site étudié ont été calculées sur une période de 1951 – 1981 au niveau des stations météorologiques les plus proches du site (Szklary, Dzierżoniów, Zabkowice Śląskie).

La ville Szklary se situe à environ 300 mètres d'altitude et présente une température moyenne annuelle de 7,5° C. Les précipitations annuelles des stations météorologiques Dzierżoniów et Zabkowice Śląskie varient entre 636 et 645 mm par an (Tableau I.1).

Tableau I.1. Conditions climatiques actuelles de la zone d'études. Moyennes annuelles pour des stations météorologiques les plus proches de Szklary (environ 7 km) ont été calculées pour la période de 1951-1981. (Données proviennent de « l'Atlas Śląska Dolnego i Opolskiego » 1997, red. Władysław Pawlak).

| Station météorologique | Moyenne annuelle | |
|------------------------|------------------------|------------------------------|
| | précipitations (mm) | température de l'air (°C) |
| Dzierzoniow | 636 | - |
| Ząbkowice Śląskie | 645 | - |
| Szklary | - | 7,5 |

I.3. Contexte géologique

Le Massif de Szklary est situé au sud de l'unité géologique dite « Zone de Niemcza » (Figure I.2). Cette zone est située au sein de Fore-Sudetic Block (partie NE de Massif Bohémien). Elle est limitée à l'ouest par les gneiss des Montagnes Sowie et à l'est par l'unité métamorphique de Niemcza – Kamieniec Zabkowicki. Au sud, la Zone de Niemcza est coupée par la Faille Marginale des Sudètes. Au nord, les roches de la Zone de Niemcza s'enfoncent sous des formations Tertiaires et Quaternaires.

La Zone de Niemcza est formée par des roches métamorphiques à grain fin dont la foliation est bien développée. Ces roches présentent des lentilles d'amphibolites et des schistes quartz-graphitiques avec quelques intrusions de roches plutoniques.

Le Massif de Szklary constitue une chaîne de collines situées environ 7 km au nord de Ząbkowice Śląskie. Le Massif de Szklary a été décrit et étudié en détail par Niskiewicz (1967; 2000).

Ce massif est composé de serpentinites, coupées par des veines d'aprites, de pegmatites et de lamprophyres. Une croûte d'altération tertiaire et de sédiments quaternaires recouvrent presque toute la superficie de ce massif (Figure I.3).

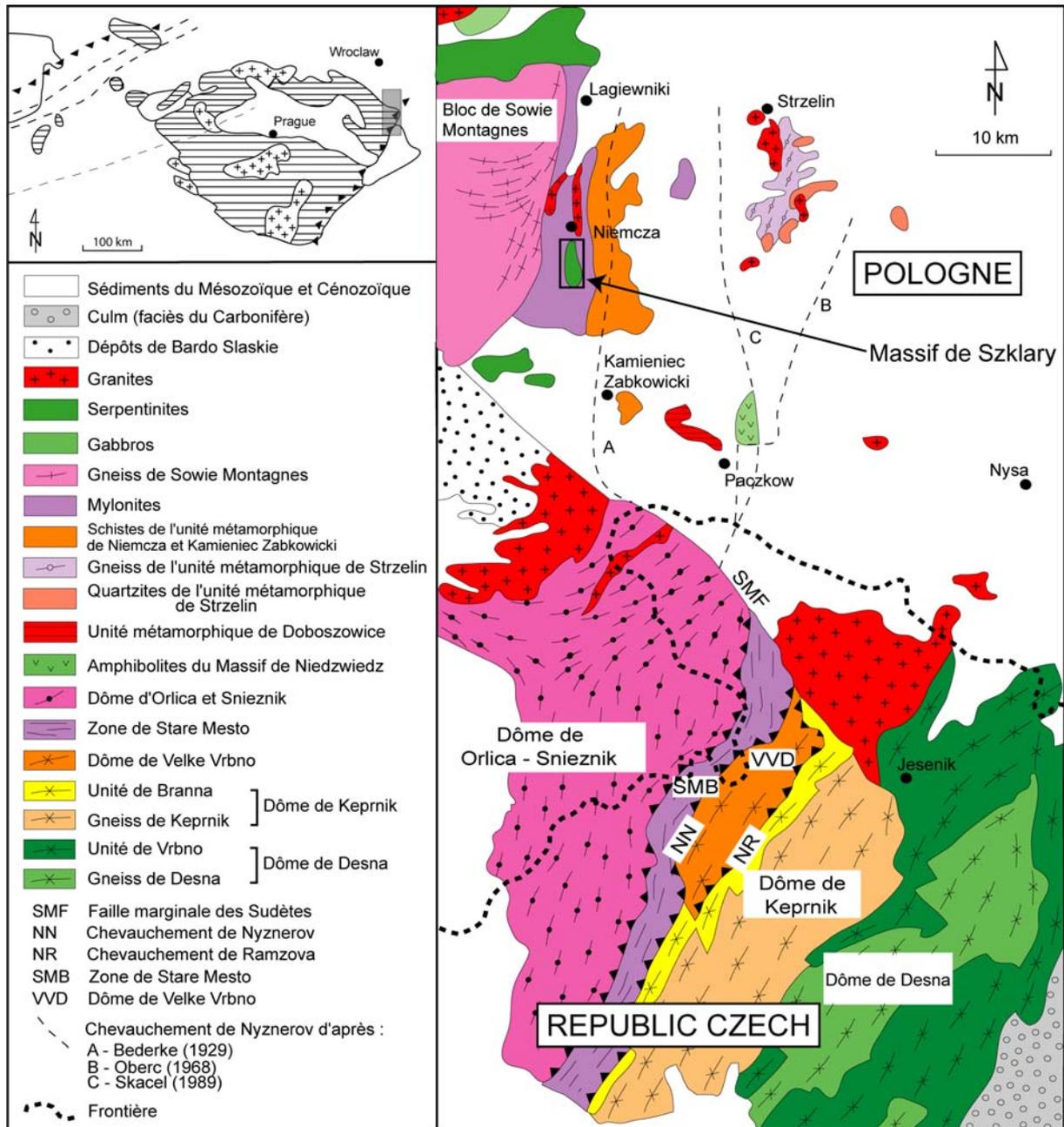


Figure I.2. Site étudié sur fond géologique des Sudètes d'après Mazur et Jozefiak (1999).

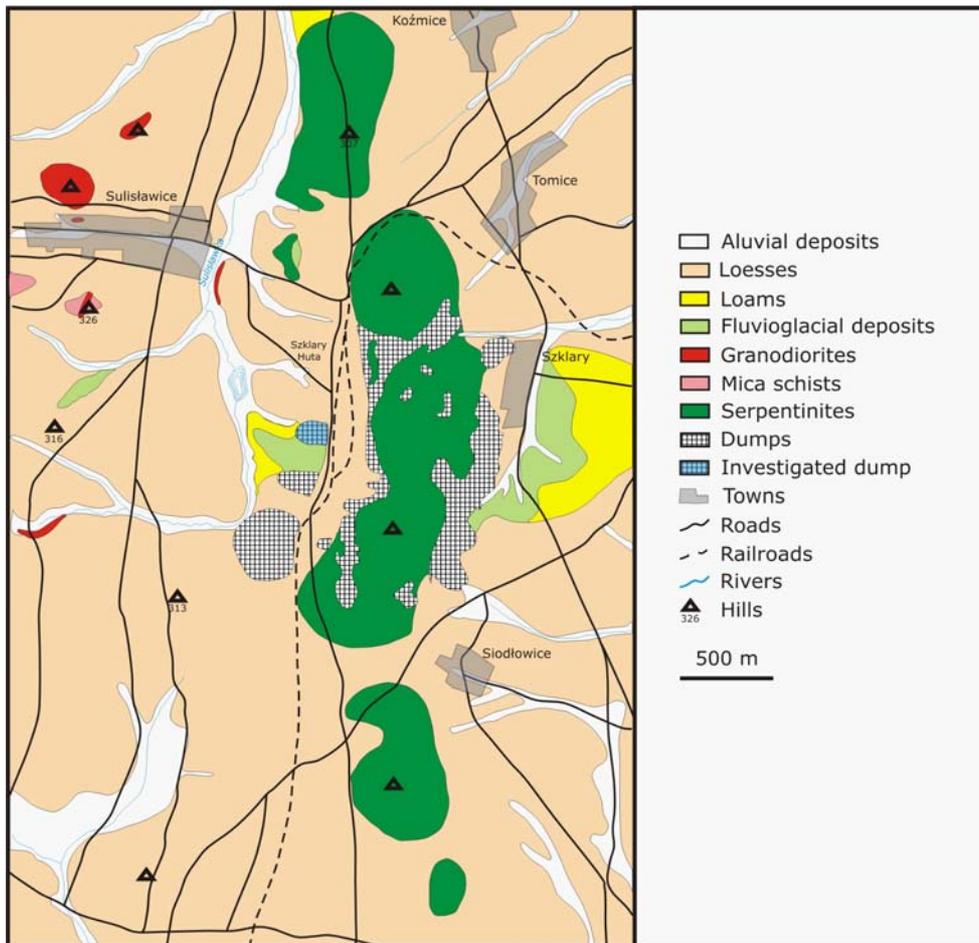


Figure I.3. Carte géologique simplifiée du Massif de Szklary d’après Badura et Dziemianczuk (1981).

I.3.1. Évolution géologique du site d’étude.

Dans cette étude, il est important de connaître l’évolution géologique du Massif de Szklary (Figure I.4). Pendant le Tertiaire, il s’est formé une croûte d’altération sur les serpentinites du Massif de Szklary. Au Pléistocène, le climat a changé : il y a eu transgression d’un glacier qui d’une part a érodé la croûte d’altération, faisant apparaître les serpentinites, et d’autre part, a laissé ses dépôts. A la fin du 19^e siècle, la croûte d’altération a été exploitée faisant suite à sa reconnaissance comme gisement latéritique de nickel. Les déchets miniers et métallurgiques ont été déposés aux alentours de l’usine métallurgique de « Szklary » et forment aujourd’hui plusieurs tas de déchets ou haldes. Les haldes analysées dans ce travail se situent à environ 500 mètres à l’ouest de l’ancienne fonderie. Elle sont constituées de scories et des matériaux provenant du traitement des minerais de Ni. On retrouve également des morceaux de charbon

et d'autres déchets industriels dont les sources sont difficiles à déterminer. De plus, les haldes sont couvertes par une fine couche de sol qui s'est formé entre temps.

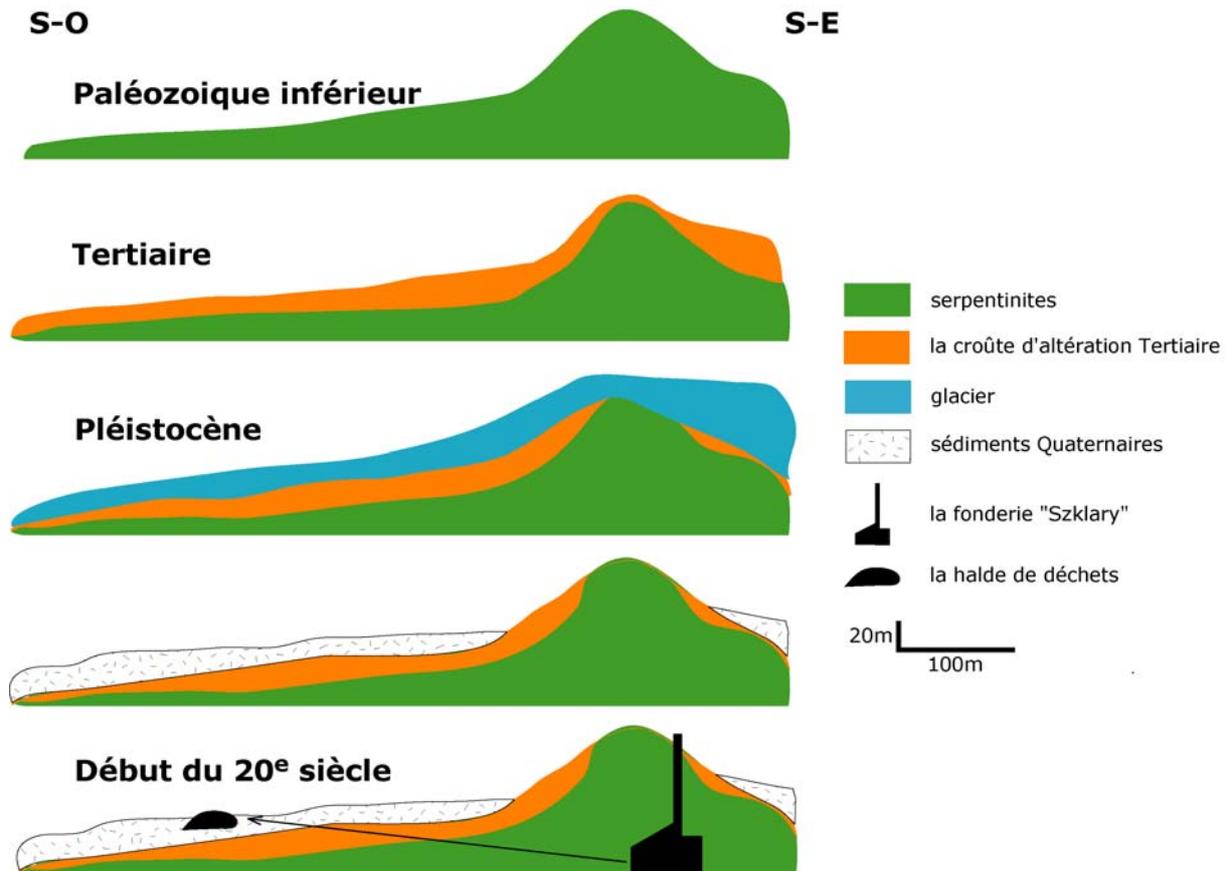


Figure I.4. Schéma d'évolution du site étudié d'après Dubinska (1997), Dubinska et Gunia (1997), Gunia (2000) et Niskiewicz (1967, 2000).

I.3.2. Les serpentinites du Massif de Szkлары

Les serpentinites du Massif de Szkлары ont une texture aphanitique et sont diversement colorées. Niskiewicz (1967) a divisé ces roches en deux groupes :

1. **les serpentinites « pures »** – variant du vert foncé au jaune, brunes et noires. Ce type de roche est composé de minéraux du groupe des serpentines et de reliques d'olivines peu nombreuses.
2. **Les serpentinites à olivine** - sont vert-olive et contiennent des serpentines et des olivines comme minéraux principaux.

Entre ces deux groupes il y a de nombreuses variétés intermédiaires. La distribution spatiale de différents types de serpentinites n'a pas été caractérisée à ce jour.

Les minéraux majeurs des serpentinites, excepté ceux du groupe des serpentines (lizardite et clinochrysotile) et des olivines (forstérite), sont l'amphibole (actinolite) et les clinopyroxènes (seulement un échantillon présente de l'orthopyroxène; Gunia, 2000). Les minéraux mineurs sont : Cr-spinelle, magnétite, chlorite, clinozoisite et carbonates (Niškiewicz, 1967, Gunia, 2000).

Les serpentinites du Massif de Szklary regroupent des roches ultrabasiqes altérées dont la composition varie entre les lherzolites, les harzburgites et les pyroxénites (Gunia, 2000).

I.3.3. La couverture métamorphique du Massif de Szklary

La couverture métamorphique du Massif de Szklary est représentée par des gneiss mylonitiques, amphibolites, mylonites et cataclasites (Mazur and Puziewicz, 1995; Niskiewicz, 1967). Trois principaux types de gneiss et deux types d'amphibolites ont été distingués.

Les principales sortes de gneiss sont : des gneiss laminés, des gneiss œillés et des gneiss dont la foliation est faiblement développée. La composition minéralogique de ces trois types de gneiss est similaire. Les minéraux principaux sont : K-feldspath, quartz, biotite, amphiboles (hornblende). Les minéraux accessoires sont : sphène, apatite, grenats et oxydes de fer.

Les deux principales sortes d'amphibolites sont : les amphibolites œillées à texture stratifiée et schisteuse et les amphibolites massives.

Les amphiboles sont représentées par la hornblende et localement par la trémolite-actinolite. Les plagioclases ont une composition variant de l'oligoclase à l'andésine (An_{25-37}). Les minéraux accessoires des amphibolites sont : clinozoisite, sphène, oxydes de fer et Mg-chlorite.

Les mylonites sont des roches métamorphiques à grain fin, de texture aphanitique avec une foliation bien développée. Elles sont composées de cristaux de petite taille de plagioclases, micas, chlorite, epidote, zoisite, reliques d'amphiboles et d'agrégats d'oxydes de fer. Les mylonites se présentent en bancs atteignant jusqu'à 3 mètres d'épaisseur entre les gneiss et les amphibolites.

Les cataclasites sont des roches métamorphiques sans foliation à texture porphyrique. Elles contiennent des porphyroclastes qui sont composés de plagioclases et de K-feldspaths. Les porphyroclastes sont entourés par des agrégats de micas de petite taille. L'epidote, la zoisite,

la clinozoisite, la chlorite et occasionnellement des reliques d'olivines sont également présents dans cette roche. Les cataclasites se trouvent toujours au sein de gneiss.

I.3.4. Les roches intrusives et veines associées.

Les granitoïdes se localisent dans la partie nord-est du Massif de Szklary. Trois types de granitoïdes ont été décrits.

1. Les granitoïdes à grain moyen, gris foncé et sans foliation.
2. Les granitoïdes de faible granulométrie, gris-blanc et sans foliation.
3. Les granitoïdes à grain fin, gris-blanc avec une foliation développée.

Les constituants majeurs de ces roches sont : plagioclase (40 – 42% An), hornblende, biotite et quartz et occasionnellement K – feldspath.

Le Massif de Szklary est coupé par de nombreuses veines leucocrates et mélanocrates. Les veines leucocrates sont composées de feldspaths et quartz avec de petites quantités de minéraux sombres (biotite et hornblende). Les minéraux accessoires de ces roches sont : muscovite, tourmaline, grenat, sphène et oxydes de fer. Les minéraux majeurs des veines mélanocrates (kersantites et spessartites) sont : plagioclase, pyroxène, amphibole et biotite. Quartz et grenat sont des minéraux accessoires de ces veines.

I.3.5. La croûte d'altération du tertiaire

La croûte d'altération a été formée au cours de l'altération chimique du Massif de Szklary pendant le Tertiaire. A la fin du 19^e siècle, l'ingénieur Adolf Reitsch a remarqué les ressemblances entre les altérites de Nouvelle Calédonie et la croûte d'altération du Massif de Szklary. La croûte d'altération a été décrite et étudiée en détail par Dubińska et Dubińska *et al.* (1981; 1982; 1984a; 1984b; 1986; 1995; 2000). Les principales caractéristiques sont rappelées ici :

La croûte d'altération du Massif de Szklary (Figure I.5) est reconnue comme la partie basse d'un profil typique d'altération latéritique de roches ultrabasiques. Son épaisseur varie de quelques mètres jusqu'à une centaine de mètres (40 mètres en moyenne).

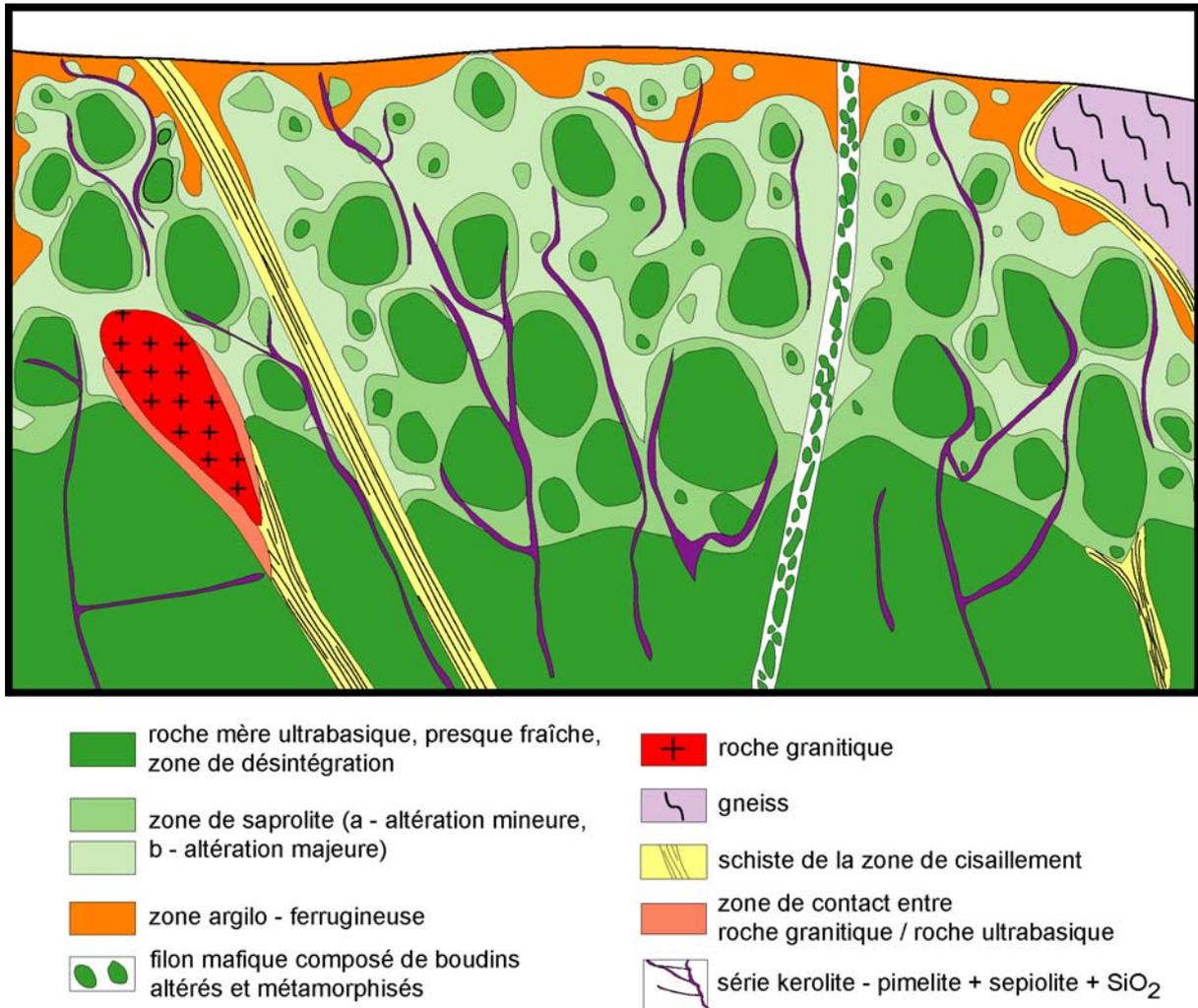


Figure I.5. Coupe transversale schématique de la croûte d'altération à Szklary d'après Dubińska (1995).

Les trois zones caractéristiques d'une partie basse de profil d'altération de roches ultrabasiques retrouvées à Szklary sont :

1. La zone de désintégration des roches ultrabasiques correspondant à la base, constituée de roches faiblement altérées.
2. La zone du saprolite, où les roches ultrabasiques sont remplacées par des smectites ferriques.
3. La zone ferrugineuse, où les roches sont fortement altérées et contiennent souvent jusqu'à 20 % massiques de Fe₂O₃.

La teneur en nickel augmente du bas vers le haut du profil d'altération.

De nombreuses veines et fissures s'observent à l'intérieur de la croûte d'altération et au sein de roches ultrabasiques plus ou moins altérées. Les constituants majeurs de ces veines et fissures sont des phyllosilicates avec différentes variétés du quartz.

Les phyllosilicates de la croûte d'altération ont été étudiés depuis le 18^e siècle à Szklary. Dubińska et Dubińska *et al.* (1981; 1982; 1984a; 1984b; 1986; 1995; 2000) ont notamment décrit la chronologie complexe de mise en place des phyllosilicates de Szklary. Ils constatent que la serpentine, la chlorite et la clintonite ont été formées pendant le métamorphisme hydrothermal, lui-même postérieur à la serpentinisation des roches ultrabasiques. Les minéraux interstratifiés, la sepiolite et la kerolite-pimelite sont issus d'une altération hydrothermale et supergène tardive des roches ultrabasiques et des schistes métamorphiques associés.

I.3.6. Les sédiments quaternaires

Les sédiments quaternaires se trouvent au contact de la croûte d'altération du tertiaire et en certains endroits, directement sur des roches non altérées. L'épaisseur de ces dépôts atteint jusqu'à 56 mètres et augmente en s'éloignant du Massif de Szklary.

Les sédiments quaternaires sont représentés surtout par des dépôts glaciaires (tills de moraines, graviers, grèses, limons et argiles), localement riches en fragments de roches ultrabasiques.

I.4. Histoire de l'exploitation du nickel à Szklary

Le minerai de nickel de Szklary est associé spatialement et génétiquement à la croûte d'altération des serpentinites du Massif de Szklary. L'exploitation de ce gisement de nickel a commencé en 1889.

De 1889 à 1897, des travaux détaillés ont été effectués pour déterminer la structure géologique et la genèse de la croûte d'altération du Massif de Szklary. La société « *Gewerkschaft Schlesische Nickelwerke* » a construit une petite fonderie à côté du gisement de Szklary. Cependant cet investissement n'a pas été rentable.

Entre 1897 et 1918 la réorganisation de la société donne naissance à une compagnie belge : « Compagnie Silésienne des Mines ». Une nouvelle et plus grande fonderie se construit et un développement rapide et dynamique de la mine et de la fonderie se produit à Szklary. A la suite de l'épuisement du gisement contenant plus de 3% de nickel, l'exploitation de minerais contenant entre 1 et 2 % de nickel commence. Pour augmenter la rentabilité de la production du nickel, le minerai local a été mélangé avec du matériel plus riche en nickel venant de Nouvelle Calédonie. En 1917, la production de nickel est multipliée par huit par rapport à 1913.

En 1918, après la première guerre mondiale, le développement de l'industrie métallurgique s'enraie. La mine puis la fonderie de Szklary ont été fermées en 1920 et 1922 respectivement. En 1934, la nouvelle usine métallurgique se construit avec deux fours rotatoires. La mise en pratique de la granulation et de l'électroséparation a rendu possible l'exploitation des minerais contenant moins de 1 % de nickel. En 1945, pendant la deuxième guerre mondiale l'usine métallurgique de Szklary est détruite.

De 1947 à 1949, de nouveaux travaux concernant l'estimation des ressources sont fait par des géologues polonais. La fonderie est reconstruite avec trois nouveaux fours rotatoires.

En 1953, l'exploitation du gisement de nickel recommence selon les traitements spécifiques utilisés pour des minerais latéritiques de nickel (Figure I.6). Le produit final de la coulée correspond à un alliage raffiné de fer et de nickel. A partir de 1953, la suite du développement consiste en un amendement du processus métallurgique. (Le procédé classique appliqué pour des minerais latéritiques est présenté en annexe I).

En 1982, la fonderie et la mine de nickel sont fermées. La plupart des bâtiments de l'ancienne usine métallurgique sont actuellement en ruines (Figure I.7).

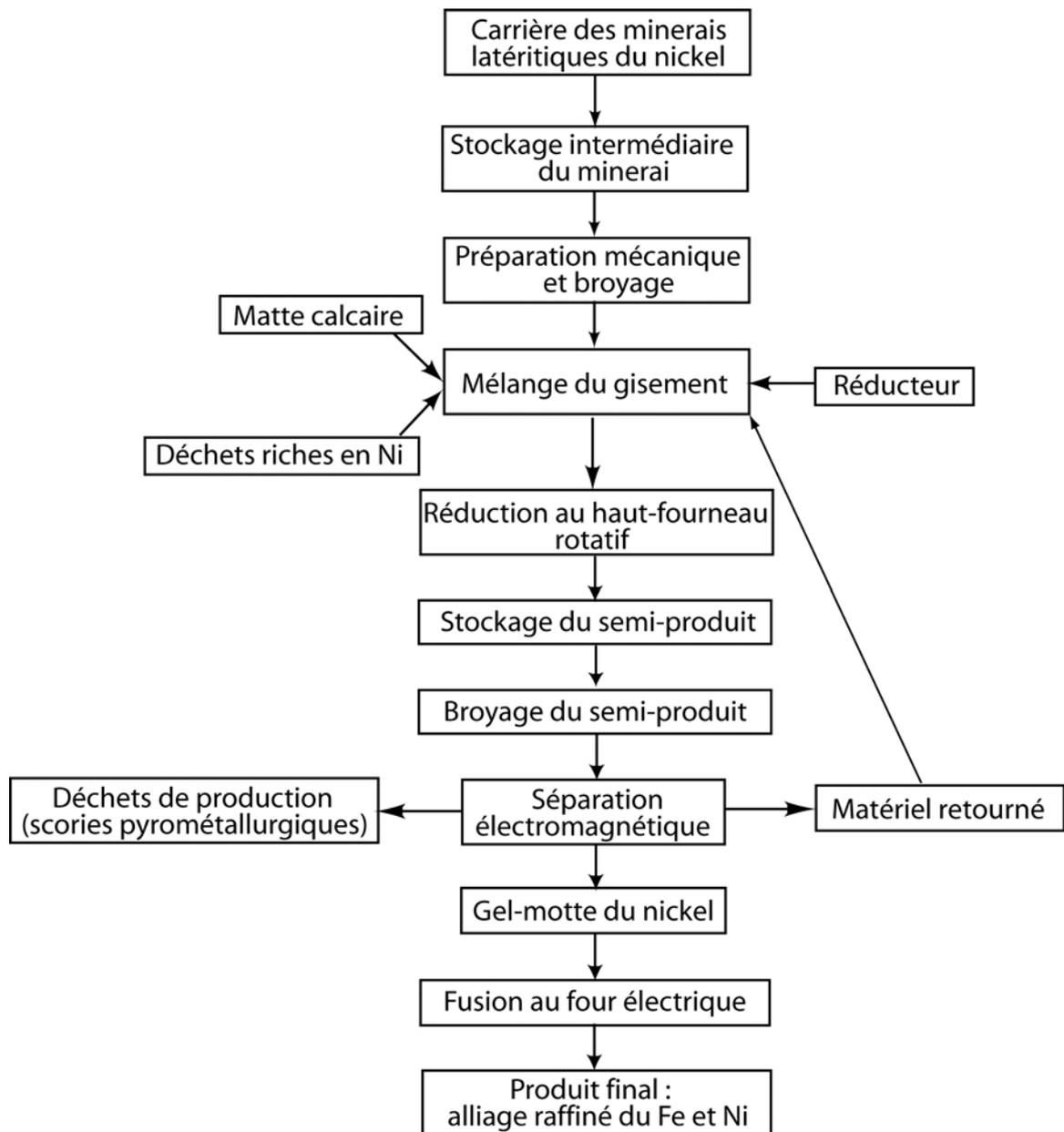


Figure I.6. Schéma du processus technologique appliqué à l'usine métallurgique de « Szklary » d'après Niskiewicz *et al.* (1979).



Figure I.7. Etat actuel des bâtiments de l'ancienne usine métallurgique de Szklary (photo prise en 2004).

CHAPITRE II

II. CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre est consacré à la présentation des travaux de terrain, ainsi qu'à la description des échantillons faisant l'objet de cette thèse. Il comprend également la méthodologie appliquée au cours de cette étude.

II.1. Echantillonnage

Les travaux de terrain ont commencé en mai 2004 par un échantillonnage des roches, des sols et des scories, dans le cadre du projet « Polonium ». Ce site a été choisi en raison de la présence à la fois de roches et de sols naturellement riches en nickel et chrome (serpentinites et sols développés sur serpentinites) ainsi que de déchets miniers (scories) et sols contaminés par l'activité minière. La croûte d'altération tertiaire des serpentinites n'a pas été analysée au cours de cette thèse car elle a été très largement étudiée dans des travaux antérieurs. De plus il a été impossible de trouver dans cette croûte un endroit non perturbé et non affecté par l'activité minière.

Les différentes campagnes de prélèvements ont été les suivantes :

En mai 2004 : échantillonnage des scories pyrométallurgiques présentes sur les haldes et sols dans les alentours des haldes de déchets à Szklary ;

En septembre 2004 : échantillonnage des roches (serpentinites) et des sols développés sur serpentine (partie Nord du Massif de Szklary) et sur les haldes ;

En juin 2005 : échantillonnage des scories pyrométallurgiques présentes sur les haldes et des horizons de surface des champs cultivés à proximité immédiate des haldes ;

En juin 2006 : nouvel échantillonnage des scories sur les haldes.

Les échantillons de scories et de sols sur les haldes ont été prélevés de façon irrégulière dans l'espace. En effet, le choix des points de prélèvement était souvent imposé par les rares possibilités d'accès au site. La représentativité de l'échantillonnage a été évaluée en fonction de la végétation.

II.2. Ultrabasite et sol développé sur ultrabasite

II.2.1. La roche mère

La roche étudiée est une serpentinite à olivine (Niskiewicz, 1967). Elle correspond à une roche massive et légèrement altérée (Figure II.1) de texture maillée (Wicks and Whittaker, 1977). Elle se compose de : serpentine, olivine, amphiboles (trémolite et anthophyllite), chlorite et spinelles, pour ce qui concerne les minéraux majeurs. De la magnétite et des reliques d'orthopyroxène sont présents accessoirement. Les serpentines représentent 40 à 50 % vol. de la roche, l'olivine 35 à 40 %, les amphiboles 10 à 15 %, les spinelles 8 à 10 % et la chlorite environ 5 %.



Figure II.1. Photographies de l'ultrabasite (photo à gauche – serpentinite prélevée au fond du profil de sol ; photo à droite – (microscopie optique) olivines entourées de l'iddingsite et des amphiboles fibreuses dans une matrice composée de minéraux du groupe des serpentines.

La matrice de la roche est composée des minéraux du groupe des serpentines. L'olivine forme des cristaux xénomorphes de taille comprise entre 0,01 et 0,2 mm. Certains cristaux d'olivine présentent une couronne d'altération orange - brune (iddingsite). Les amphiboles apparaissent comme des cristaux automorphes, fibreux et jusqu'à 1 cm de longueur. La chlorite est présente dans la roche sous forme de nids ou en flocons liés à de grands cristaux de spinelles.

Ces derniers oxydes forment deux types de cristaux : (1) grands cristaux irréguliers de taille comprise entre 0,5 et 2 mm et (2) petits cristaux automorphes d'environ 0,01 mm.

II.2.2. Sol développé sur ultrabasite



Figure II.2. Localisation et vue détaillée du profil de sol développé sur la serpentinite de Szklary.

Profil étudié

Profondeur totale du profil : 42 cm ; sol très sec et friable au moment de l'observation (Figure II.2).

Oh (0 – 4 cm) – couleur brun sombre, réseau racinaire très dense. La cohésion du sol due à la forte densité racinaire, taille des racines > 1 mm. Limite nette et horizontale.

A (4 – 25 cm) – couleur brune homogène (7,5 YR 4/3). Texture limoneuse, structure polyédrique angulaire fine et friable (sol sec). Faible densité racinaire, beaucoup d'éléments grossiers (cailloux de serpentinite entre 1-5 cm), La transition avec l'horizon sous-jacent est progressive et horizontale.

A/C (25 – 32 cm) – couleur brune et homogène (7,5 YR 3/3). Texture limono – sableuse, structure non caractérisable (sol trop sec et friable). Diminution de la densité racinaire par rapport à l'horizon A, racines de petite taille (< 1 mm). Augmentation de la quantité de

fragments de roche (jusqu'au 12 cm), La transition avec l'horizon sous-jacent est nette et irrégulière.

R – (32 – 42 cm) – blocs de serpentinites fracturés de plus grande taille (> 12 cm). Peu de sol entre les blocs de roches.

II.3. Déchets industriels

II.3.1. Scories pyrométallurgiques

Les scories étudiées lors de cette thèse, proviennent de l'usine métallurgique de « Szklary ». Ces scories de première fusion sont issues des traitements pyrométallurgiques de minerais latéritiques. Elles ont été ensuite stockés sans tri, sur les haldes, à proximité des sols à usage agricole (Figure II.3).



Figure II.3. Haldes de l'usine métallurgique de Szklary (vue de sud-est de la halde). Photo prise en juin 2005.

Les scories provenant du traitement du minerai de Ni sont massives et macroscopiquement de couleur grisâtre (Figure II.4). Sur la surface des haldes, on rencontre des moules entiers de scories, dont la taille est supérieure de 50 cm (Figure II.4.a). Le plus souvent, ces moules ont été cassés en plusieurs petits fragments, dont la taille est d'une dizaine de centimètres. Plusieurs sortes texturales de scories ont été observées. Les scories vitreuses (Figure II.4.b), les scories aphanitiques (Figure II.4.c, d), les scories à grains moyens (Figure II.4.e) et les scories à texture pseudospinifex (Figure II.4.f). Peu de signes d'altération ont été notés lors

des observations macroscopiques et les scories provenant de Szklary semblent être assez stables.

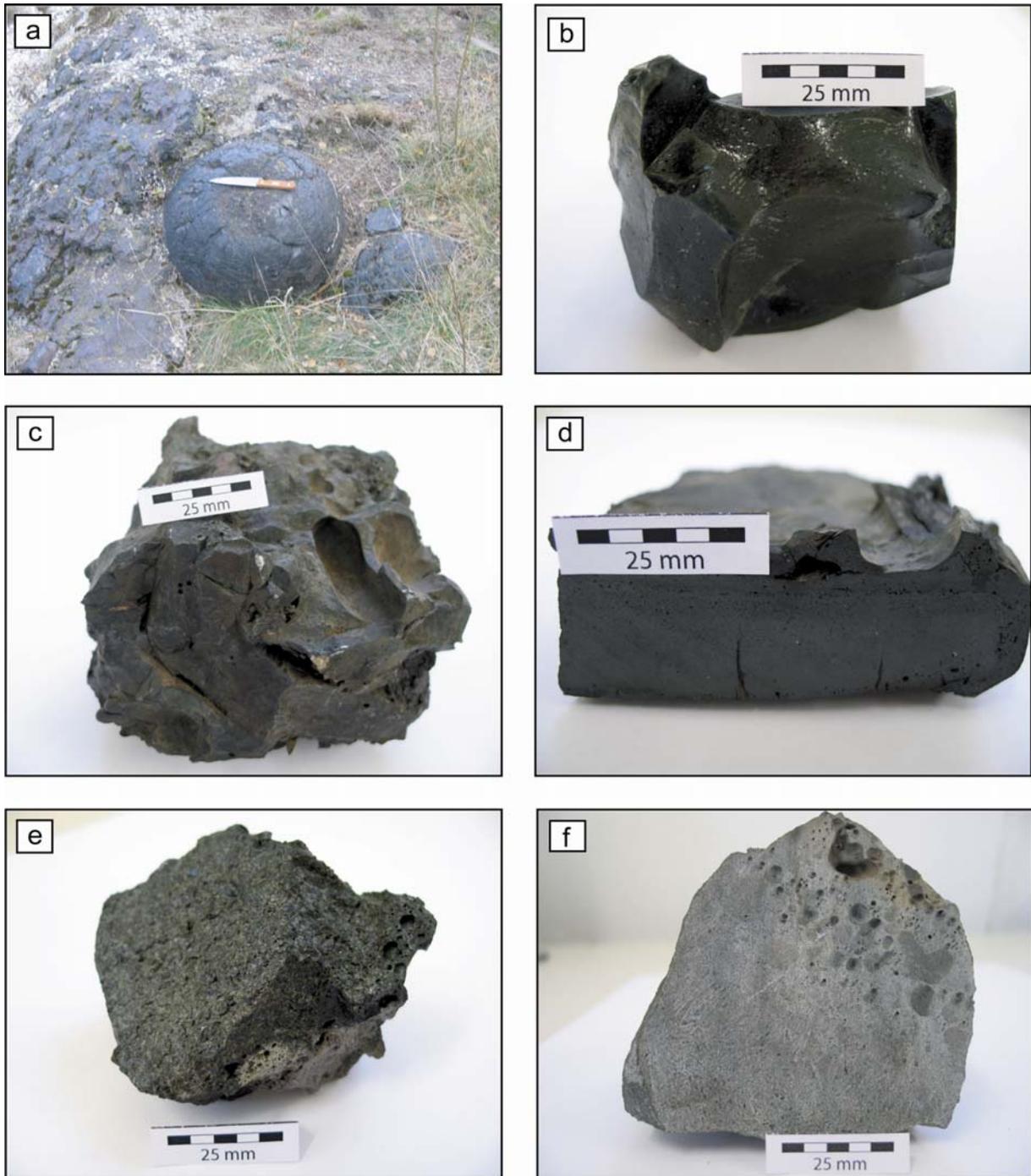


Figure II.4. Scories pyrométallurgiques présentes sur les haldes à proximité de l'usine métallurgique de Szklary. a) fond d'un moule composé de scorie, b) à f) différentes sortes de textures des scories étudiées.

II.3.2. Sols anthropogéniques.

La surface des haldes de déchets est couverte par une couche de sol dont l'épaisseur ne dépasse pas 50 cm. Nous avons choisi d'étudier deux profils de sol situés sur les haldes dans deux zones correspondant à un couvert végétal contrasté (Figure 12 et 13).

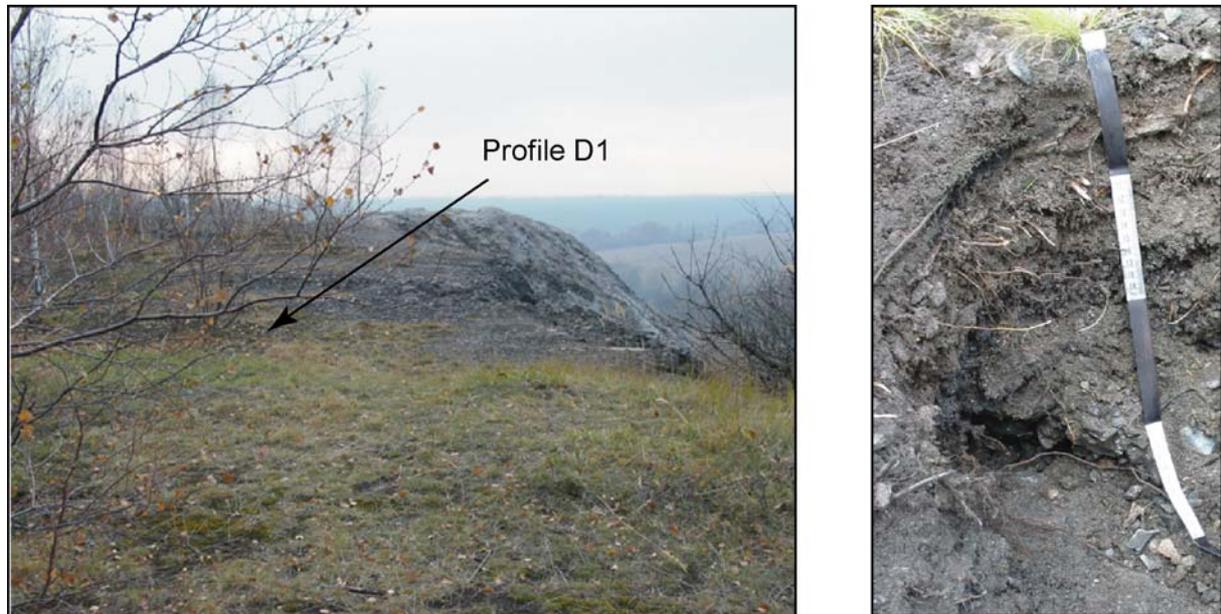


Figure II.5. Localisation et vue détaillée du profil D1 situé sur les haldes à Szklary.

Profil D1

Le premier profil se situe dans la partie ouest des haldes (Figure II.5). Profondeur totale du profil : 37 cm ; sol très sec et friable au moment de l'observation. Végétation : mousses et graminées, pas de litière.

A1 (0 – 18 cm) – couleur noire (10 YR 3/1), réseau racinaire dense. Texture limoneuse à sableuse à grains fins, structure polyédrique fine et friable. Présence de nombreux éléments grossiers. Densité racinaire moyenne, racines 1-5 mm. Limite nette et discontinue.

A2 (6 – 10 cm) – croûte litée grise discontinue (épaisseur 2 – 4 cm), couleur hétérogène (5 YR 6/3 et 7,5 YR 4/0). Forte densité racinaire au dessus de la croûte.

B/C (18 – 37 cm) – couleur homogène (5 Y 4/1). Très peu de racines. Texture limoneuse à sableuse à grains fins, pas de structure (sol sec et poudreux). Beaucoup d'éléments grossiers (fragments de scories).



Figure II.6. Localisation et vue détaillée du profil D2 situé sur les haldes à Szklary.

Profil D2

Le profil D2 est localisé dans la partie centrale des haldes. Profondeur totale du profil : 42cm. Végétation : bouleaux et épicéas (Figure II.6).

OL – litière conservée sur 1mm (5 YR 2/1)

OF (0 – 2 cm) – feuilles fragmentées non décomposées, humus sans fibres, à texture saprique, laissant une trace noire, un peu rouge (2,5 YR 2,5/4). Limite avec l’horizon sous-jacent nette et continue.

A (2 – 12 cm) – couleur homogène (5 YR 2/1). Beaucoup de racines fines. Texture limoneuse, structure polyédrique fine et friable, polyèdres très fins (3mm). La limite avec l’horizon inférieur est nette et régulière.

B (12 – 32 cm) – couleur hétérogène brune (2,5 YR 4/4) à grise (5 Y 4/1). Horizon plus humide. Peu de racines. Texture argilo-limoneuse, structure formée de polyèdres émoussés de petite taille (3 mm). Beaucoup d’éléments grossiers de scories. Présence des traces discontinues rouges (2,5 YR 3/6). La limite avec l’horizon sous-jacent est nette et régulière.

C (32 – 42 cm) – cendres (5 Y 4/4) et éléments grossiers charbonneux noirs, friables, se délitant en feuillets. Texture limoneuse à sableuse à grains fins, pas de structure (sol poudreux).

II.4. Sol cultivé près des haldes

Les sols cultivés situés dans l'environnement immédiat des haldes de déchets (Figure II.7) se sont développés en partie sur les serpentinites du massif de Szklary et en partie sur les sédiments Quaternaires, déposés par le glacier. Ces sols refferment (d'importantes quantités) des fragments de scories industrielles provenant des haldes. Ce profil a été choisi en raison de la contamination potentielle du sol cultivé par des déchets présents sur les haldes.



Figure II.7. Localisation et vue détaillée du profil du sol cultivé situé près des haldes à Szklary.

Profil étudié

Le profil est localisé 20 mètres au sud des haldes et directement à leur aval sur un champ labouré (Figure II.7). Profondeur totale du profil : 82 cm.

L1 (0 – 24 cm) – couleur homogène (2,5 YR 4/2). Densité racinaire importante jusqu'à la profondeur de 8 cm ; racines très fines (< 1 mm). Forte adhérence du sol avec les racines. Présence de lombrics et de résidus végétaux. Texture argilo-limoneuse, structure à polyèdres anguleux grossière à sous structure polyédrique de petit taille (1 mm). Présence d'éléments grossiers (fragments de serpentinites et de scories). La limite avec l'horizon sous jacent est nette et irrégulière.

L2 (24 – 28 cm) – Horizon est plus humide avec une texture plus argileuse, structure polyédrique aplatie de l'ordre du 1 – 2 cm à sous structure granulaire. Couleur plus grisâtre.

Densité racinaire faible par rapport à l'horizon précédent. La transition avec l'horizon inférieur est nette et régulière.

B1 (28 – 60 cm) – couleur brune sombre (10 YR 5/4). Densité racinaire faible par rapport aux horizons L1 et L2. Sol très poreux. Texture argilo-limoneuse, structure à polyèdres anguleux. Présence d'éléments grossiers arrondis (fragments de serpentine altérée < 10 cm). Limite progressive avec l'horizon sous jacent par changement progressif de la couleur.

B2 (60 – 82 cm) – couleur brun grisâtre (10 YR 4/2). Texture argilo-limoneuse mais plus argileuse par rapport à l'horizon B1, structure polyédrique angulaire. Forte densité d'éléments grossiers allant de 5 – 10 à 20 cm (serpentinite altérée aux couleurs rouille).

La roche n'a pas été atteinte au fond du profil, même en creusant plus d'un mètre sous l'horizon B2. Le fond du profil de sol est constitué de formations argileuses hétérogènes, riches en fragments de roches ultrabasiques.

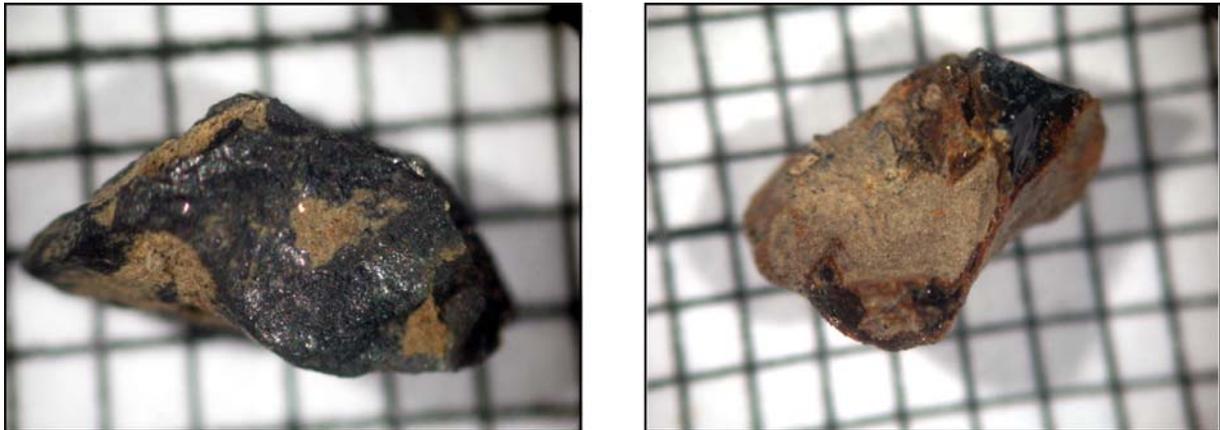


Figure II.8. Particules de scories retrouvées dans l'horizon labouré du sol près des haldes à Szklary (1 carré correspond à 1 mm²).

Les particules de scories prélevées dans l'horizon L1 du sol labouré présentent la même forme générale que les scories retrouvées sur les haldes. Cependant, l'observation des surfaces des scories provenant du sol cultivé met en évidence des croûtes d'altération à la surface des fragments de scories (Figure II.8).

II.5. Méthodes d'analyse et de caractérisation

Les techniques analytiques utilisées lors de cette étude sont celles classiquement employées en Sciences de la Terre. Pour les sols étudiés, une fosse pédologique a été creusée, permettant l'identification et le prélèvement des différents horizons des sols et des roches mères. Les profils pédologiques ont été décrits directement sur le terrain. Pour éviter toute contamination, chaque échantillon de sol a été prélevé à l'aide d'outils en plastique, en partant de la base du profil. Les échantillons ont ensuite été conservés dans des sacs plastiques et puis séchés à l'air libre. Pour les observations pétrographiques, les échantillons ont été inclus dans la résine puis polis à la poudre diamantée. Dans le but de réaliser des lames minces de sols, des échantillons non perturbés sont prélevés directement sur le terrain à l'aide de boîtes en plastique. Puis ils ont été séchés à l'air et enduits sous vide par une résine époxy (Araldite). Les blocs enduits ont été découpés, collés sur une lame de verre et puis polis. Les lames minces polies ont été enfin étudiées au microscope optique (en lumière polarisée et réfléchi), puis en au microscope électronique à balayage (MEB). Les analyses chimiques ponctuelles ont été effectuées par microsonde électronique. Toutes les analyses pédologiques ont été réalisées sur la terre fine du sol (fraction < 2 mm) tamisée après séchage à l'air libre, en utilisant les tamis en nylon pour éviter toute contamination métallique.

II.5.1. Analyses chimiques globales

Les analyses chimiques globales des roches, des scories et des échantillons de sol (fraction < 2 mm) ont été réalisées par le Service d'Analyse des Roches et Minéraux (CRPG Nancy) après fusion avec LiBO_4 puis attaque acide (HNO_3). Les éléments majeurs ont été analysés par ICP-AES et les éléments en traces par ICP-MS.

II.5.2. Microscopie optique

Les observations microscopiques ont été effectuées en lumière polarisée et réfléchi à l'aide d'un microscope NIKON Eclipse LV 100 POL équipé de six objectifs (1x, 4x, 10x, 20x, 50x, 100x). Le microscope est couplé à une camera numérique. L'observation en microscopie

optique permet d'identifier les minéraux constitutifs de la roche (scorie ou sol). Lors de ces observations, les repérages des microsites sont réalisés pour les analyses complémentaires.

II.5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie dispersive en énergie (EDS)

L'analyse élémentaire au MEB a été obtenue par le couplage avec un système d'analyse EDS. Le microscope électronique à balayage utilisé au Laboratoire Commun de Microscopie Electronique de l'Université de Limoges (SERMIEL) est un Philips XL-30. Il est équipé d'un spectromètre de dispersion d'énergie (EDS). Pour l'ensemble des mesures, un faisceau très fin d'électrons (5 μm), accélérés par une tension de 20 kV est focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques. Il balaie la surface de l'échantillon où se produisent des interactions. Le point de la surface de l'échantillon bombardé d'électrons réémet des électrons secondaires et des rayons X. Les premiers, collectés par un scintillateur permettent d'obtenir l'image de la surface des échantillons tandis que les rayons X, caractéristiques des éléments constitutifs de l'échantillon, sont recueillis par un détecteur qui permet d'effectuer des dosages élémentaires relatifs. Les échantillons analysés se présentaient sous forme de petits morceaux de roches (scories) ainsi que sous forme de lames minces préalablement métallisées au carbone. Des cartographies X de répartition des principaux éléments mettant en évidence les hétérogénéités des échantillons ont été obtenues pour certains objets.

II.5.4. Microsonde électronique (EPMA)

Pour les analyses chimiques ponctuelles, les microsondes électroniques : CAMECA SX – 50 (Laboratoire de microanalyse CAMPARIS de l'Université de Paris VI), CAMECA SX – 100 (Université de Varsovie) et CAMEBAX (BRGM Orléans) ont été utilisées. Cette technique de microanalyse élémentaire repose sur la détection de rayons X réémis lorsqu'un faisceau d'électrons primaires est focalisé sur l'échantillon. Le système de détection WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) permet d'obtenir une quantification absolue à l'aide de calibrations sur des standards minéraux.

Deux programmes différents sont utilisés pour le dosage des éléments majeurs et pour celui des éléments traces (Fialin et al., 1999). Le programme des éléments traces succède toujours à

celui des éléments majeurs puisqu'il nécessite une tension d'accélération plus forte risquant de détériorer d'avantage le site. Une analyse d'éléments traces est le résultat de la moyenne de dix analyses ponctuelles (traversées d'au minimum 10 μm de long).

Conditions d'analyses :

- **CAMEBAX** (BRGM Orléans)

Programme silicates - tension d'accélération : 15 kV, intensité du courant: 12 nA, surface du spot: $1\mu\text{m}^2$, temps de comptage 10 sec pour tous les éléments analysés, programme de correction ZAF.

- **CAMECA SX – 50** (CAMPARIS Université de Paris VI)

Programme silicates – tension d'accélération : 15 kV, intensité du courant: 10 nA, surface du spot: $1\mu\text{m}^2$, temps de comptage 10 sec pour tous les éléments analysés.

Programme sulfures – tension d'accélération : 15 kV, intensité du courant: 10 nA, surface du spot: $1\mu\text{m}^2$, temps de comptage 10 sec pour tous les éléments analysés.

Programme traces – tension d'accélération : 30 kV, intensité du courant: 500 nA, surface du spot: $5\mu\text{m}^2$, temps de comptage 50s (S, Pb, Cr, Zn, Ni, Cu, Co) 100s (As).

- **CAMECA SX – 100** (Université de Varsovie)

Programme silicates – tension d'accélération : 15 kV, intensité du courant: 20 nA, surface du spot: $1\mu\text{m}^2$, temps de comptage 20 sec pour tous les éléments analysés.

Programme sulfures – tension d'accélération : 15 kV, intensité du courant: 20 nA, surface du spot: $1\mu\text{m}^2$, temps de comptage 20 sec pour tous les éléments analysés.

II.5.5. Microscopie électronique à transmission (MET)

Les observations MET ont été réalisées au Laboratoire Commun de Microscopie Électronique de l'Université de Limoges. Le microscope électronique utilisé est un appareil JEOL 2010 équipé d'un système d'analyse chimique LINK QX 2000 et couplé avec une MultiScan Camera Gatan Model 794. Le mode de préparation consiste à couper un échantillon de 2×2 mm à l'aide d'une scie à fil diamant, puis à l'amincir à la polisseuse en utilisant des papiers micro-abrasifs d'oxyde d'alumine (au grain de 30-15-9-5-3-1-0,5-0,1 μm) jusqu'à atteindre une épaisseur d'environ 70 μm . Puis l'échantillon est aminci automatiquement à l'aide de pâtes diamantées (au grain de 6-3-1-0,25 μm) et enfin par amincissement ionique.

L'échantillon est ensuite déposé sur un porte-échantillon. Pour l'ensemble des observations, un faisceau très fin d'électrons, accéléré par une tension de 200 kV, est focalisé sur l'échantillon.

II.5.6. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique permettant l'identification des phases cristallisées. La DRX constitue l'une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des minéraux. Tout corps cristallisé peut être analysé par diffraction de rayons X. Le faisceau est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

où :

n : ordre de diffraction

λ : longueur d'onde du rayonnement diffracté

θ : angle de diffraction

d_{hkl} : espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin

Deux appareillages ont été utilisés dans cette étude. Pour les poudres désorientées les diffractogrammes ont été faits au laboratoire SPCTS de l'Université de Limoges. L'appareil utilisé était un diffractomètre SIEMENS D5000 avec une source monochromatique de cuivre $K_{\alpha 1,2}$. Les conditions d'analyses étaient de 40kV et 30 mA. Les diffractogrammes ont été acquis entre 5 et 90° 2 θ , avec un temps de comptage de 12 s pour chaque pas de 0,02° 2 θ .

Pour les dépôts orientés, le diffractomètre utilisé était un PHILIPS 1730 (Laboratoire HydrASA de Poitiers) dont les conditions d'analyses étaient de 40 kV et 40 mA. La radiation utilisée est une source de cobalt. Les diffractogrammes ont été acquis entre 3 et 35° 2 θ , avec un temps de comptage de 5 s pour chaque pas de 0,02° 2 θ .

Récupération de la fraction argileuse totale :

Des séparations granulométriques ont été effectuées pour séparer les minéraux argileux des autres minéraux non phylliteux. L'étude totale des minéraux argileux nécessite de les séparer de l'échantillon brut. La séparation granulométrique a été réalisée par centrifugation. Une masse de 15 à 20 g d'échantillon total (< 2 mm) est hydratée. La suspension obtenue est soumise à une agitation par rotation continue puis par bain à ultrasons de façon à disperser les

différentes fractions. La suspension est ensuite placée en salle climatisée pendant quelques heures de façon à conditionner le matériel à la séparation granulométrique. Les séparations granulométriques de 1 à 2 μm ont été obtenues à l'aide d'une centrifugeuse Jouan GR422. La totalité des séparations fines ($< 1 \mu\text{m}$) a été obtenue grâce à une centrifugeuse Beckman J2-21 en fonctionnement de flux continu.

Pour la préparation des dépôts orientés, les suspensions argileuses ont été déposées sur des lames de verre puis séchées à l'air. Ces lames orientées sont soumises à un traitement de saturation, successivement par Ca, K et à éthylène glycol. Elles sont ensuite chauffées à 110°C, 350°C et 550°C. Les diffractogrammes ont été acquis après chaque traitement.

II.5.7. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet une étude de l'aspect structural (différenciation des formes cristallines de polymorphes). Le principe de la spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée. Lorsque les électrons percutent une molécule, ils sont diffusés élastiquement (émission Rayleigh) ou inélastiquement (émission Raman) générant des lignes de Stokes et anti-Stokes. D'un point de vue pratique, pour réaliser une expérience de diffusion Raman, il faut focaliser la lumière (en général un laser) sur l'échantillon à étudier à l'aide d'une lentille. Ensuite la lumière diffusée est recueillie à l'aide d'une autre lentille et est envoyée dans un monochromateur, puis son intensité est mesurée après amplification dans un photomultiplicateur.

Les analyses ont été faites au laboratoire SPCTS (Université de Limoges) sur des lames minces avec un spectromètre Jobin-Yvon (modèle 64000) équipé d'une source laser Ar^+ (514,5 nm) et d'un détecteur CDD en mode rétro-Raman. Les spectres ont été acquis dans les domaines de longueurs d'onde de 50 à 1600 cm^{-1} . Pour diminuer le ratio signal/bruit, deux passages de 200 s ont été effectués. L'intensité du faisceau utilisé varie de 50 à 100 mW et permet de ne pas endommager l'échantillon.

II.5.8. Analyses thermiques (ATD-ATG)

Les analyses thermiques des fractions argileuses ($< 2\mu\text{m}$) ont été effectuées au laboratoire HydrASA à l'Université de Poitiers. Les analyses thermiques différentielles (ATD) sont effectuées sur un microanalyseur Netzsch STA 409 SP entre des températures variant de 20 à

1100°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min sous atmosphère ambiante. L'échantillon (20 mg) est déposé dans un creuset en platine. Les courbes thermopondérales obtenues par les analyses thermogravimétriques (ATG) présentent les mêmes conditions opératoires que celles des analyses ATD.

II.5.9. Analyses pédologiques

Densité apparente

Les densités apparentes des sols ont été mesurées à l'aide de boîtes dont le volume était préalablement calculé. Un volume de sol non perturbé a été prélevé sur le terrain puis placé dans une étuve à 105°C pendant 24 heures. Cette opération a été répétée trois fois pour chaque horizon de sol.

Mesures de pH

Deux mesures de pH des échantillons de sol ont été réalisées selon les protocoles AFNOR X 31-103 et AFNOR X 31-104. La première mesure est obtenue en mélangeant 10 g de terre fine séchée à l'air libre mélangé avec 25 ml d'eau osmosée. La seconde mesure de pH correspond à une solution molaire de KCl avec un rapport sol/solvant de 2,5.

Granulométrie

Les analyses granulométriques ont été réalisées sur la terre fine des échantillons de sol (fraction < 2 mm), selon le protocole standardisé des fractionnements granulométriques (NF X31-107). La matière organique a été détruite par une solution de peroxyde d'hydrogène (30 %). Puis, l'échantillon a été dispersé dans l'eau distillée en présence de solution d'hexamétaphosphate de sodium (1M). Les fractions < 50 µm ont été récupérées par sédimentation selon la loi de Stock's (méthode de la pipette de Robinson). Les fractions > 50 µm ont été récupérées par tamisage.

CEC et les cations échangeables

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond à la quantité de charges positives portées par les cations susceptibles d'être fixés, de façon réversible, sur les sites chargés négativement de certains constituants du sol. On distingue les sites à charges permanentes dont le nombre varie peu avec les conditions du milieu (minéraux philliteux) et les sites à charges variables (matière organique, oxydes et hydroxydes) dont la quantité est fortement liée au pH.

La détermination de la CEC a été effectuée selon la méthode de Metson (AFNOR NF X 31-130). L'échantillon a d'abord été saturé en ions ammonium (NH⁴⁺) par percolations

successives d'une solution d'acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$) à 1 mol/l. Le pouvoir tampon de cette dernière permet de ramener le pH du milieu aux environs de 7, ce qui constitue l'une des caractéristiques essentielles de la méthode. Après avoir éliminé l'excès d'ions ammonium par percolations d'alcool éthylique, on procède ensuite à leur échange par une solution de chlorure de sodium à 1 mol/l. Les ions ammonium déplacés ont été dosés par spectrophotométrie sur la solution précédente, une fois filtrée.

Les cations échangeables ont été déterminés par agitation (et non par percolation) de l'échantillon en présence d'une solution d'acétate d'ammonium à 1 mol/L. Après filtration, l'extrait a été récupéré en vue du dosage des cations passés en solution. Le dosage a été réalisé par spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAAF) à partir de l'extrait d'acétate d'ammonium.

Ces analyses ont été effectuées par le laboratoire d'Analyses des Sols de l'INRA d'Arras.

Mesures de carbone et azote

Le carbone et l'azote ont été déterminés par combustion sèche de la terre fine (<2 mm) en présence d'oxygène sur un autoanalyseur CHN. Ces analyses ont été effectuées par le laboratoire d'Analyses des Sols de l'INRA d'Arras.

II.5.10. Spéciation solide par extractions chimiques

Les méthodes chimiques sont couramment utilisées pour déterminer la spéciation des éléments métalliques dans les sols. Elles ont été utilisées ici pour compléter les données physiques obtenues et pour préciser la mobilité potentielle des éléments métalliques dans les échantillons étudiés. L'utilisation des extractions chimiques est assez discutée de par certaines limites rencontrées du fait (1) de phénomènes de refixation des éléments métalliques extraits sur la fraction solide, (2) de la non-sélectivité des réactifs, (3) de l'efficacité relative de l'extractant selon la nature de l'élément et (4) de la multitude des protocoles proposés. Malgré toutes ces limites, les extractions chimiques sont souvent utilisées car elles fournissent suffisamment d'informations pour discuter de la mobilité relative des éléments métalliques. De plus, certaines des limites énoncées peuvent être contrôlées par retour à l'analyse du résidu solide.

Extractions séquentielles

La méthode choisie dans ce travail est basée sur le modèle proposé par Kersten et Förstner (1986). La méthode appliquée fait la distinction entre six fractions : la fraction échangeable

(F1), la fraction liée aux carbonates (F2), la fraction liée aux oxy-hydroxydes de Mn (F3), la fraction liée aux oxy-hydroxydes de Fe amorphes (F4), la fraction liée aux sulfures et à la matière organique (F5) et la fraction résiduelle liée en grande partie aux silicates et oxydes bien cristallisés contenant les métaux dans leur structure (F6). Un gramme d'échantillon est soumis à l'action de plusieurs réactifs successifs libérant chacun les EM fixés sur une fraction ciblée du sol de F1 à F6. Les extractions ont été faites sur la fraction < 2 mm de sol. Tous les réactifs utilisés pour les extractions sont de qualité « pour analyse ». L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et pour les lavages est de l'eau déminéralisée. Les extractions séquentielles ont été triplées pour chaque échantillon. Pour chaque étape d'extraction, des blancs de réactifs sont réalisés afin de tester une éventuelle contamination pendant les manipulations ; ces blancs sont ensuite soustraits des concentrations de métaux extraits. L'agitation des échantillons a été effectuée à l'aide d'un agitateur mécanique. Après chaque étape d'extraction, les échantillons sont centrifugés pendant 10 minutes à 3500 tr/min et filtrés à travers un filtre-seringue, puis stockés au froid (4°C) jusqu'à analyse.

Les dosages des EM dans les solutions extraites ont été effectués par l'ICP-MS et par SAA (Spectrométrie d'Absorption Atomique). Les extractions séquentielles ont été effectuées au Laboratoire de Géologie et Sciences de l'Environnement de l'Académie des Mines et de la Métallurgie de Cracovie.

Fraction échangeable (F1)

La prise d'échantillon est de 1 g, auquel on ajoute 10 mL d'acétate d'ammonium (NH_4OAc , 1M; pH 7). La solution est ensuite agitée pendant 2h.

Fraction liée aux carbonates (F2)

Le résidu après l'étape F1 est ensuite mis en contact par agitation pendant 5 heures avec 10 mL de la solution d'acétate de sodium (NaOAc , 1M) tamponnée à l'acide acétique (HOAc) à pH 5.

Fraction liée aux oxydes de Mn (F3)

Le résidu après l'étape F2 est mis en contact avec 50 mL d'hydroxylamine hydrochlorique (0.1M $\text{NH}_2\text{OH-HCl}$) à pH 2 (ajusté à l'aide de 0.01M HNO_3). Il est ensuite agité pendant 12h.

Fraction liée aux oxydes de Fe amorphes (F4)

Le résidu de l'étape F3 est mis en contact avec 50 mL de solution d'oxalate d'ammonium (0.2M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) et d'acide oxalique (0.2M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) à pH 3. L'extrait est ensuite agité en continu pendant 24 heures.

Fraction liée aux sulfures et à la matière organique (F5)

La quantité restante d'échantillon est ensuite lavée avec 50 mL de l'eau distillée. Puis l'échantillon est mis en contact avec 15 mL de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , 30 %) pendant 4 heures à une température de 85°C. Ensuite, 50 mL d'acétate d'ammonium (1M NH_4OAc) a été ajouté à l'échantillon. La solution est ensuite agitée en continu pendant 12 heures.

Fraction résiduelle (F6)

Le résidu est ensuite transféré à l'aide d'acide nitrique (HNO_3) concentré (65%) dans des flacons en téflon. Pour finir, la minéralisation est effectuée dans un four à micro-ondes.

Spéciation du Cr par extraction sélective

La méthode choisie dans cette étude a pour but de déterminer la spéciation du chrome en utilisant la méthode colorimétrique. Cette méthode est tirée de la méthode « Colorimetric method » et de la méthode « Alkaline digestion for hexavalent chromium » de « Environmental protection Agency » (EPA Method 3060A).

Cette méthode s'applique à la détermination du chrome hexavalent dans les effluents aqueux et dans les solides. Le chrome hexavalent réagit avec le diphényl-carbazide pour former, en milieu acide, un complexe rose à violet dont l'absorbance à 540 nm est proportionnelle à sa concentration.

Tous les réactifs utilisés pour les extractions sont de qualité « pour analyse ». L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et pour les solutions étalons est de l'eau déminéralisée.

Environ 1 g d'échantillon solide est mis dans un becher de 150 mL. Pour les filtres, 2 rondelles ont été découpées à l'aide d'un poinçon et placées dans un becher de 150 mL. Ensuite 40 mL de la solution extractante (NaOH 0,5 M et Na_2CO_3 0,28 M) a été ajouté. Puis un barreau magnétique est placé dans le becher couvert d'un verre de montre. L'échantillon

est chauffé presque à ébullition sur une plaque chauffante pendant 60 minutes. Ensuite l'échantillon est filtré dans un becher de 150 ml. Le pH du filtrat est amené entre 7 et 8 en ajoutant lentement de l'acide nitrique tout en agitant avec un barreau magnétique. Le filtrat est ensuite transféré dans un ballon de 100 mL.

Le dosage est effectué avec un spectrophotomètre ajusté à la longueur d'onde de 540 nm. Dans un tube de verre 5 mL d'échantillon est ajouté avec 4 mL d'acide sulfurique (H_2SO_4 2M), puis 0,20 mL de la solution de diphényl-carbazyde et 0,80 mL d'eau.

La concentration de chrome hexavalent dans les solides, exprimée en mg/kg, est déterminée comme suit :

$$C = \frac{(A - B) \times V \times F}{P_s}$$

où

C – concentration de chrome (VI) dans l'échantillon exprimée sur base sèche (mg/kg) ;

A – concentration de chrome (VI) dans la solution dosée (mg/l) ;

B – concentration lue de l'échantillon témoin (mg/l) ;

F – facteur de dilution, si nécessaire ;

P_s – poids d'échantillon exprimé sur base sèche (g) ;

V – volume final.

Le poids d'échantillon exprimé sur base sèche, exprimé en g, est déterminé comme suit :

$$P_s = \frac{P_h \times (100 - H)}{100}$$

où

P_s – poids d'échantillon exprimé sur base sèche (g) ;

P_h – poids d'échantillon exprimé sur base humide (g) ;

H – pourcentage d'humidité de l'échantillon (%).

CHAPITRE III

III. CHAPITRE III

COMPORTEMENT DU NICKEL ET DU CHROME DANS UN MILIEU NATUREL (SOL DEVELOPPE SUR UNE ROCHE ULTRABASIQUE)

L'exploitation du gisement latéritique de nickel à Szklary a laissé une quantité considérable de déchets miniers et métallurgiques qui forment aujourd'hui plusieurs haldes. Compte tenu du fait qu'aucun procédé ne permet d'extraire la totalité d'un élément à partir d'un minerai, ces déchets contiennent toujours d'importantes teneurs en Ni ainsi qu'en Cr. Le chrome et le nickel sont aussi naturellement présents dans les sols situés aux alentours immédiats des haldes. Ces sols se sont développés après la dernière glaciation au Quaternaire sur des roches ultrabasiques au sein du Massif de Szklary. Avant d'analyser les conséquences de l'activité humaine sur l'environnement à Szklary, nous commencerons par les observations des porteurs naturels du Ni et Cr et l'étude de leur évolution au cours de l'altération supergène et de la pédogenèse Quaternaire sur les roches ultrabasiques du Massif de Szklary.

Les résultats sont détaillés dans l'article « **Effect of mineralogy and pedoclimatic variations on Ni and Cr distribution in serpentine soils under temperate climate.** » publié à *Geoderma* vol. 142, pages 165 – 177. Dans ce mémoire, l'article est précédé d'un résumé des principaux résultats obtenus, incluant les résultats complémentaires qui ne sont pas présentés dans l'article.

III.1. Composition chimique de la roche ultrabasique et du sol associé.

Le massif de Szklary est composé d'une importante diversité des roches ultrabasiques généralement riches en Ni et Cr (Dubinska et al., 2000; Gunia, 2000; Niskiewicz, 2000). Le profil de sol étudié a été choisi de sorte à présenter une faible épaisseur, une continuité certaine entre la roche et le sol et surtout une roche ultrabasique saine en fond de profil, non recouverte ni par une couverture d'altération tertiaire, ni par des tills glaciaires quaternaires. La roche ultrabasique étudiée au fond de ce profil est une péridotite partiellement serpentinisée. La roche non altérée, prélevée au fond du profil (R) présente de petites variations de composition chimique par rapport aux fragments de roches trouvés dans la fraction grossières (fraction > 2 mm) dans les différents horizons du profil de sol (EG_A et EG_{A/C}; Tableau III.1). La composition chimique globale de l'ultrabasite non altérée est dominée par le silicium, le magnésium et le fer. Concernant les fragments de roches altérées, ils contiennent des concentrations plus importantes en silicium et aluminium et des concentrations moins importantes en magnésium. D'ailleurs, les fragments retrouvés dans le sol présentent des traces d'altération. Les fragments de roche de la fraction grossière de l'horizon A sont plus altérés que ceux de l'horizon A/C. Les roches étudiées présentent des teneurs élevées en nickel, chrome, et cobalt. Ces teneurs ne varient pas significativement entre la roche du fond de profil et les fragments retrouvés dans l'horizon A et A/C (Tableau III.1). La composition chimique du sol développé sur l'ultrabasite à Szklary est également dominée par le silicium, le magnésium et le fer (Tableau III.1). Par contre les teneurs en magnésium diminuent fortement par rapport à la roche mère. De plus, les teneurs en silicium et en aluminium dans le sol sont beaucoup plus élevées que dans la roche. Le nickel est légèrement moins abondant dans le sol que dans la roche, par contre les teneurs en chrome et en cobalt ne varient pas significativement entre la roche et le sol.

Tableau III.1. Compositions chimiques totales de la peridotite serpentinisée et du sol associé à Szklary.

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | CaO | MnO | Ni | Cr | Co |
|-------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------|---------------------|------|-----|
| | % poids d'oxydes | | | | | | mg kg ⁻¹ | | |
| A | 59.26 | 5.73 | 7.78 | 9.88 | 1.33 | 0.23 | 1362 | 2837 | 97 |
| A/C | 52.28 | 4.33 | 10.47 | 15.89 | 0.84 | 0.19 | 2234 | 3038 | 146 |
| EG_A | 46.62 | 3.06 | 9.14 | 27.32 | 2.33 | 0.13 | 1917 | 3137 | 101 |
| EG_{A/C} | 40.74 | 1.68 | 11.77 | 29.53 | 0.38 | 0.16 | 2835 | 3730 | 136 |
| R | 38.99 | 1.00 | 9.37 | 38.15 | 0.17 | 0.14 | 2477 | 3918 | 128 |

R – roche non altérée, EG_A – fraction > 2mm de l'horizon A, EG_{A/C} – fraction > 2 mm de l'horizon A/C, A – horizon A, A/C – horizon A/C.

III.2. Minéralogie du profil étudié

La minéralogie du profil étudié est présentée ici à l'aide de diffractogrammes de rayons X (Figure III.1). Les diffractogrammes de rayons X sur poudres désorientées sont donnés pour les trois profondeurs du profil : le niveau de la roche mère (R), l'horizon A/C et l'horizon A.

III.2.1. Evolution minéralogique de la roche vers le sol.

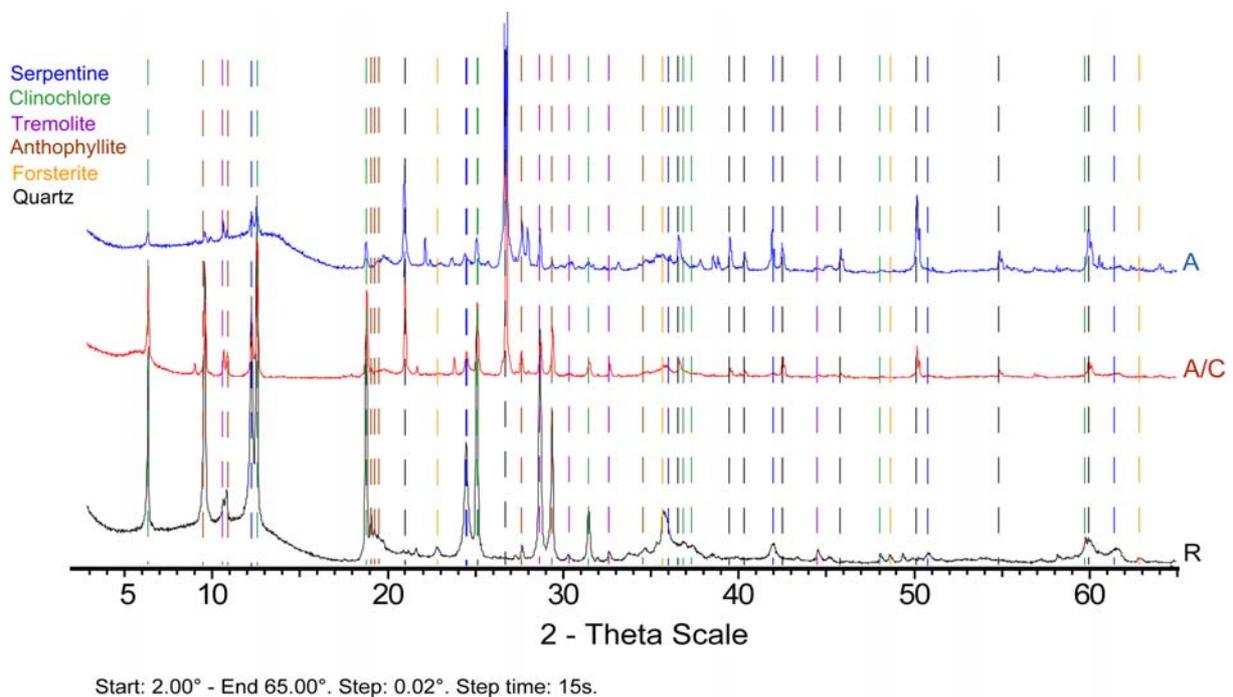


Figure III.1. Diffractogrammes des rayons X sur poudres totales des horizons de sol et de la roche mère.

Les résultats de la diffraction couplés avec les observations au microscope optique, montrent l'évolution de la minéralogie dans le profil étudié. De la base vers le sommet du profil, la serpentine et la chlorite disparaissent partiellement alors que la disparition de l'olivine est presque totale. La trémolite et l'antophyllite sont présentes en quantités comparables dans la roche et dans les horizons de sol. L'occurrence de quartz augmente significativement dans le sol par rapport à la roche. De plus, les observations microscopiques ont mis en évidence, dans le sol, des minéraux qui ne sont pas issus de l'altération d'une roche ultrabasiq (i.e. feldspaths). Ceux-ci proviennent en fait des sédiments quaternaires déposés par le glacier.

III.2.2. Minéralogie de la fraction fine du sol (< 2 μm)

Afin de mieux caractériser la minéralogie du sol qui consiste en des minéraux argileux secondaires issus de l'altération de la roche, il a été nécessaire, pour chaque horizon, de réaliser la diffraction des rayons X sur des dépôts orientés de fraction fine < 2 μm (Figure III.2 et III.3).

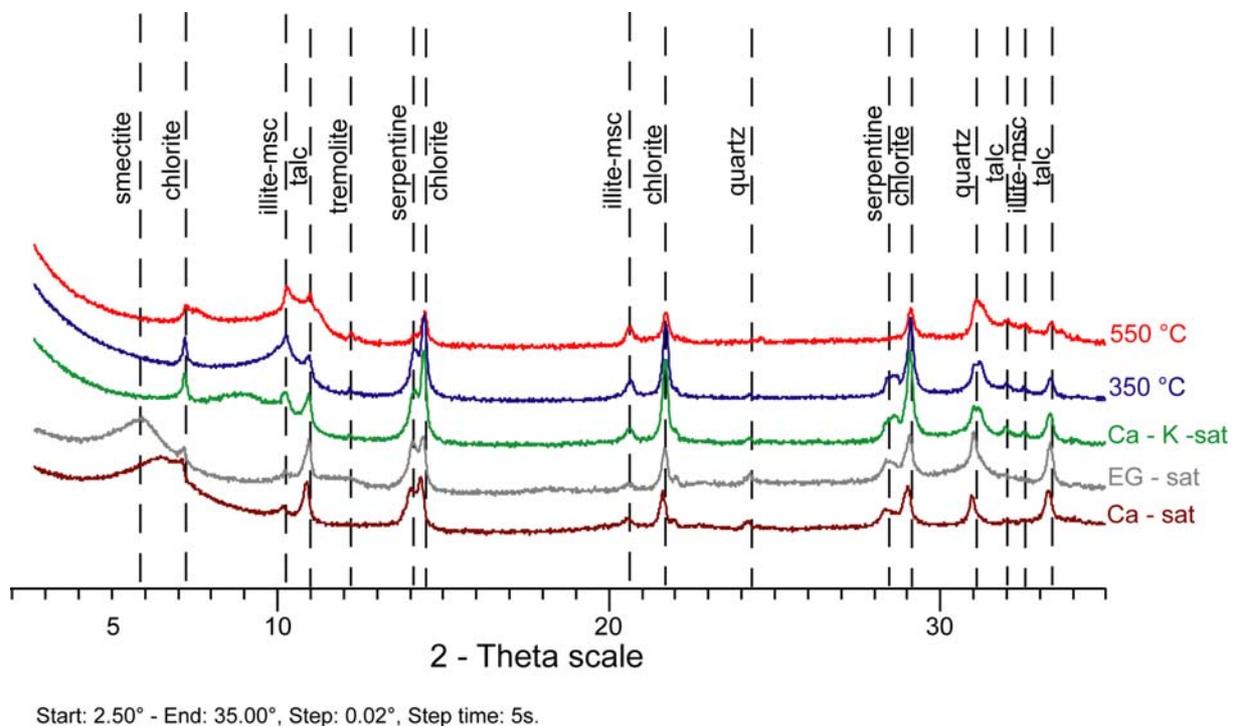


Figure III.2. Diffractogrammes des rayons X sur dépôts orientés de la fraction totale < 2 μm de l'horizon A/C.

Les diffractogrammes des fractions fines totales (< 2 µm) obtenus pour chaque horizon de sol montrent que les minéraux argileux sont communs aux deux horizons du profil (Figure III.2 et III.3). Les fractions fines des deux horizons sont composées d'une part de serpentine et de chlorite, héritées de la roche mère, d'autre part de smectite issue de l'altération de la serpentine primaire. Les minéraux micacés et le quartz proviennent du mélange avec les sédiments quaternaires tandis que le talc est issu de l'altération antérieure (tertiaire) de la roche mère. De plus, l'apparition des réflexions larges et mal définies entre 10 et 12 Å indique la présence d'interstratifiés chlorite/vermiculite (Caillaud et al., 2006; Ducloux et al., 1976).

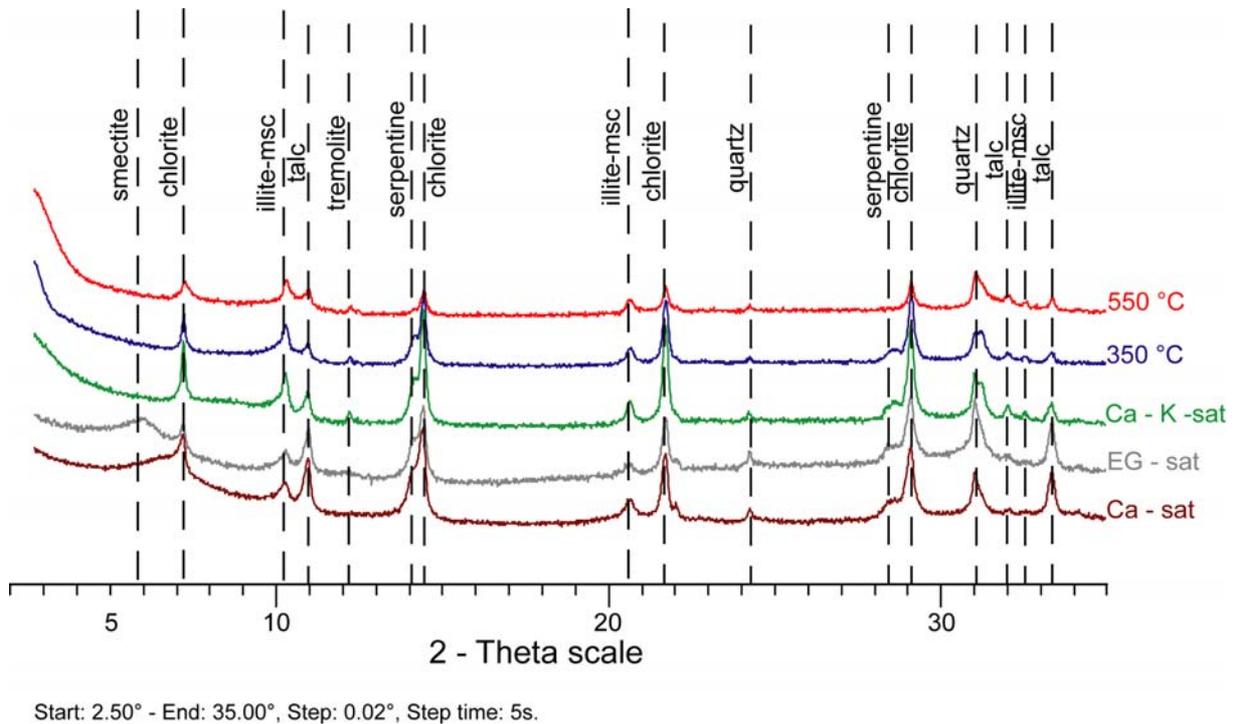


Figure III.3. Diffractogrammes des rayons X sur dépôts orientés de la fraction totale < 2 µm de l'horizon A.

Pour mieux séparer les minéraux argileux secondaires et éliminer au maximum les minéraux primaires, différentes séparations granulométriques de la fraction fine < 2 µm ont été effectuées par centrifugation à flux continu. Les diffractogrammes correspondant à ces différentes fractions fines séparées (0,2 – 1 µm et < 0,2 µm) sont présentés à l'état saturé par Ca puis glycolé, pour chaque horizon de sol (Figure III.4, III.5, III.6, III.7).

III.2.3. Minéralogie de la fraction 0,2 – 1 µm.

La fraction 0,2 – 1 µm de l'horizon A/C est composée de serpentine, chlorite, smectite, de minéraux micacés, talc et quartz (Figure III.4). La minéralogie de la fraction 0,2 – 1 µm de l'horizon A est similaire à celle de l'horizon sous-jacent. En revanche les intensités relatives des pics des différents minéraux varient en fonction de la profondeur. De l'horizon A/C à la surface du sol, l'intensité relative des pics de la serpentine, de la chlorite et du talc diminue alors que celle du quartz et des minéraux micacés est au contraire plus marquée (Figure III.5).

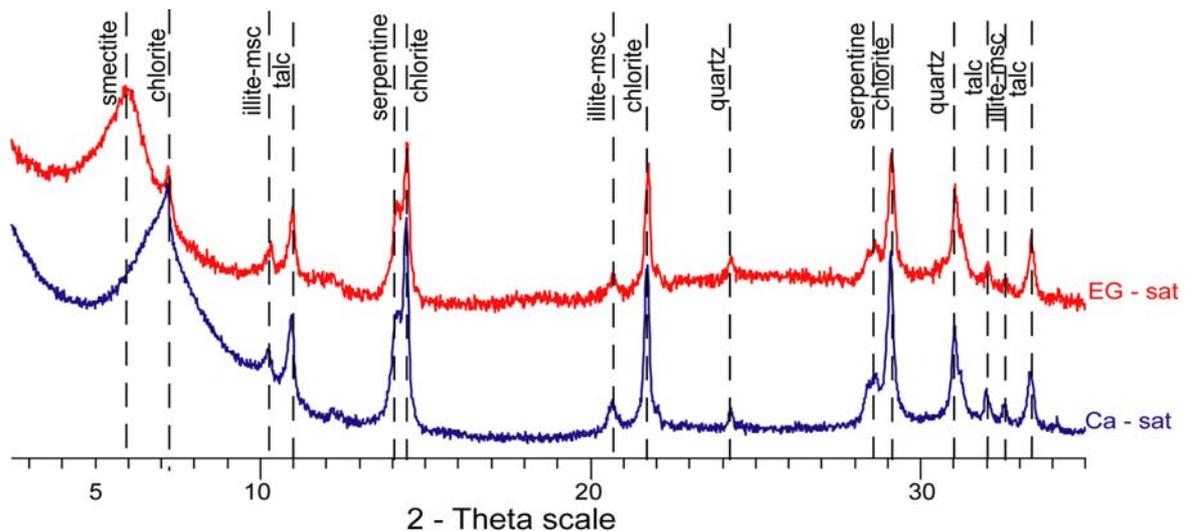


Figure III.4. Diffractogrammes des rayons X sur dépôts orientés de la fraction 0,2–1 µm de l'horizon A/C.

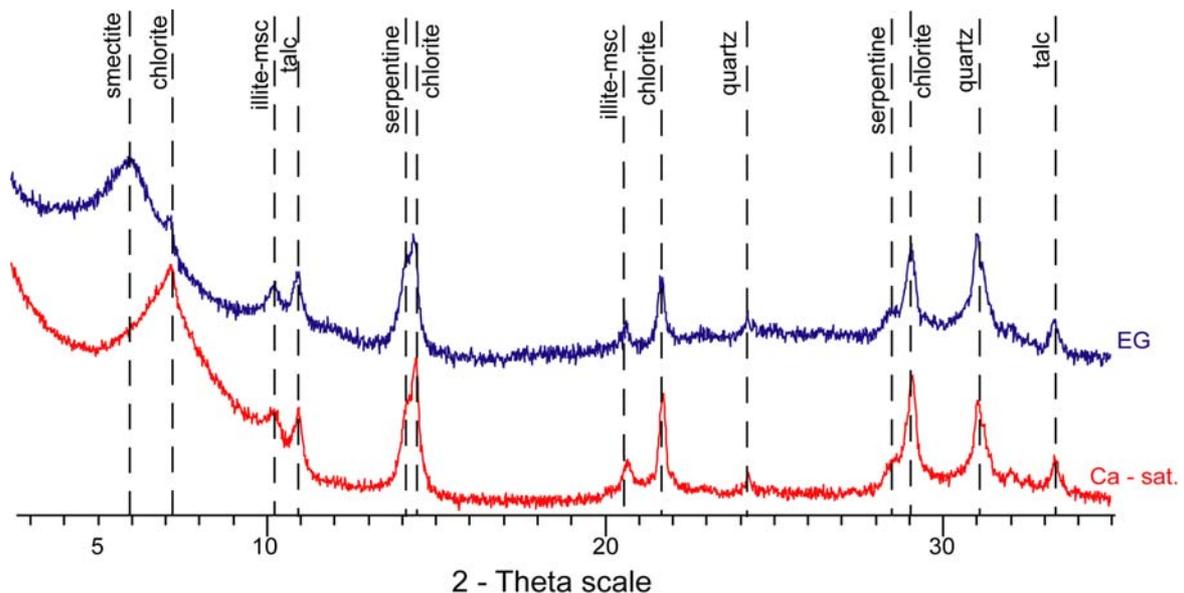


Figure III.5. Diffractogrammes des rayons X sur dépôts orientés de la fraction 0,2–1 µm de l'horizon A.

III.2.4. Minéralogie de la fraction < 0,2 μm .

Les diffractogrammes de la fraction < 0,2 μm des deux horizons montrent la présence des mêmes minéraux argileux que ceux des fractions plus grossières. L'intensité relative des pics de la serpentine, de la chlorite, du talc, du quartz et des minéraux micacés tendent à diminuer dans les deux horizons par rapport à ce qui était trouvé dans la fraction 0,2-1 μm . De plus, on observe une forte augmentation de l'intensité relative des pics de la smectite dans cette fraction < 0,2 μm et au contraire une diminution de l'intensité des pics des minéraux primaires.

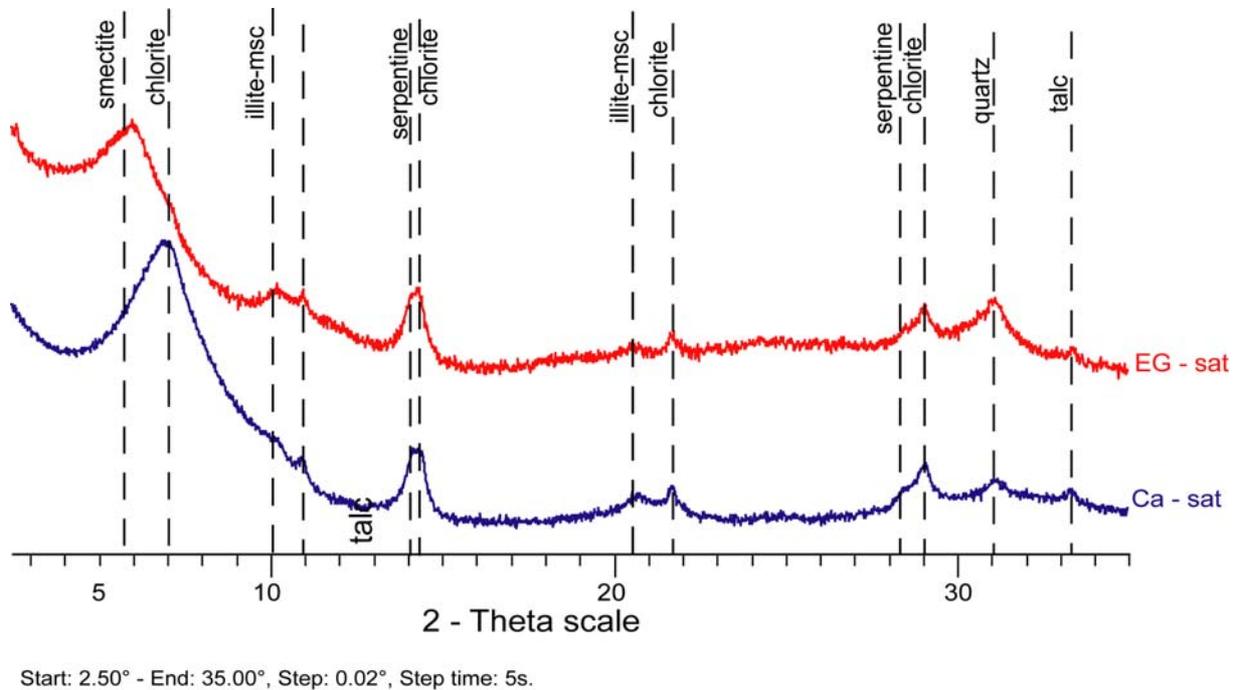


Figure III.6. Diffractogrammes des rayons X sur dépôts orientés de la fraction < 0,2 μm de l'horizon A/C.

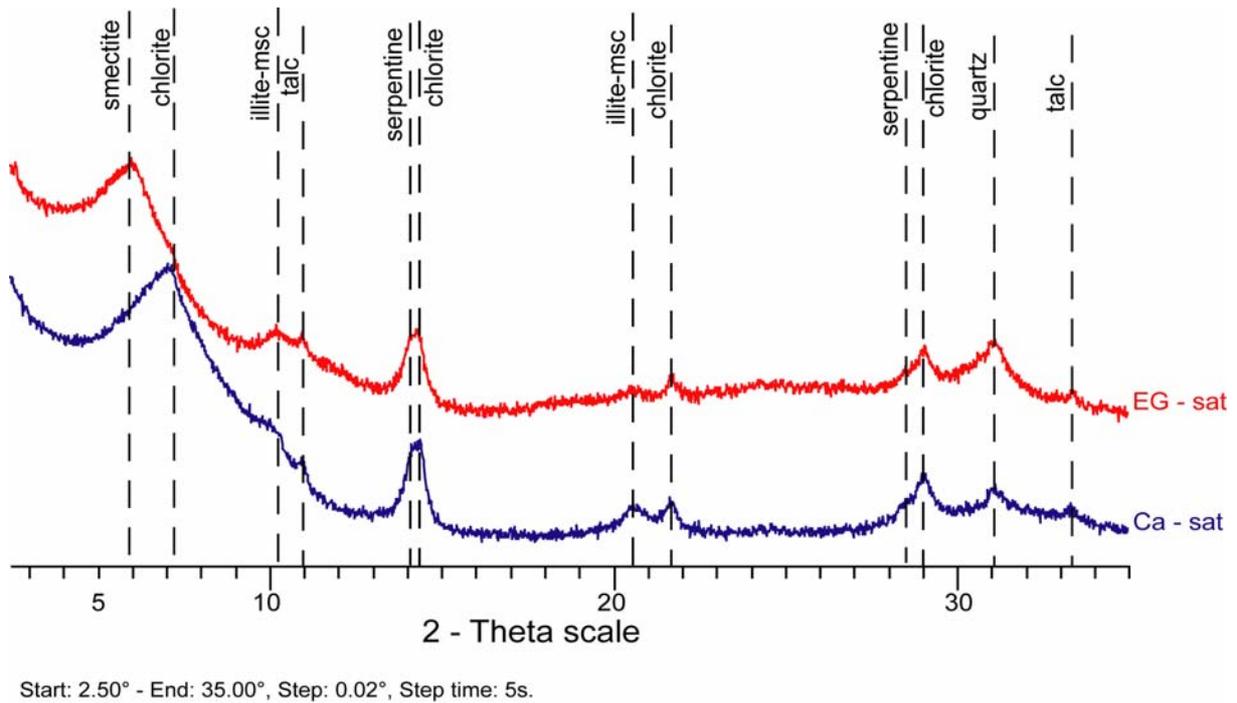


Figure III.7. Diffractogrammes des rayons X sur dépôts orientés de la fraction $< 0,2 \mu\text{m}$ de l'horizon A.

III.2.5. Analyses thermiques (ATD-ATG).

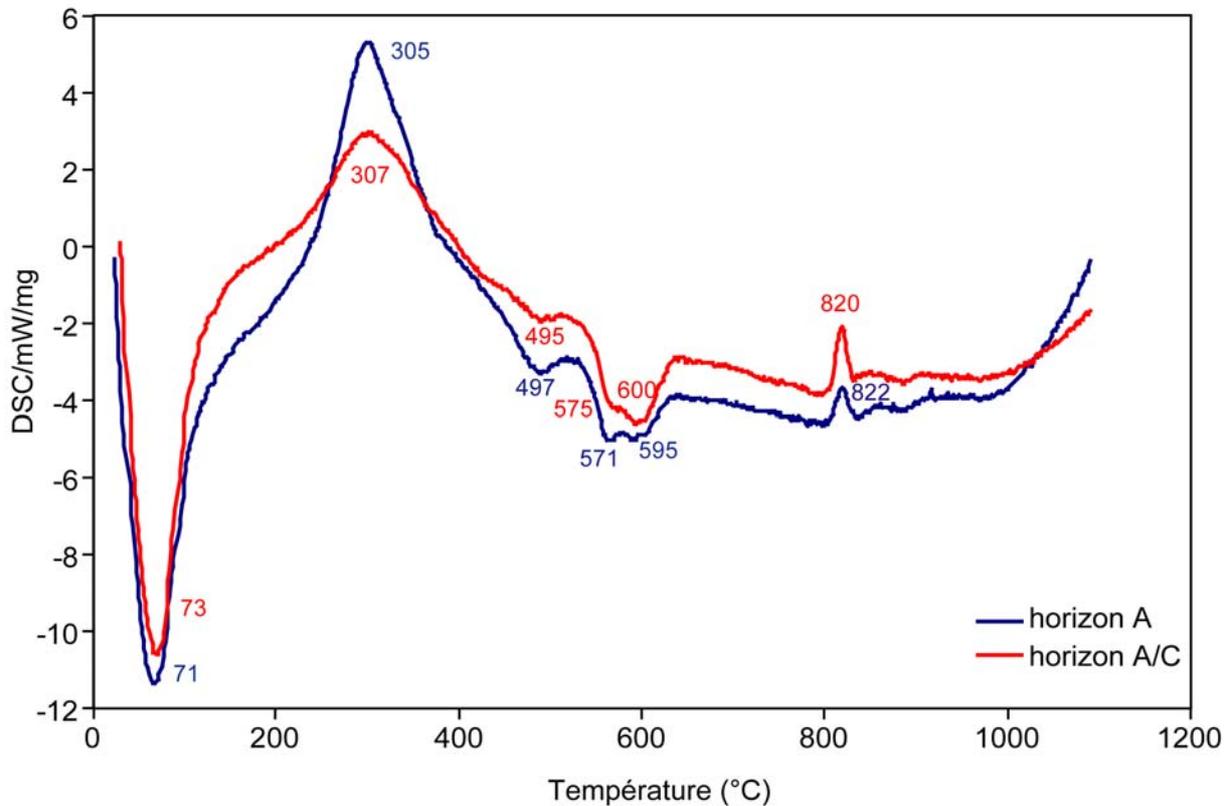


Figure III.8. Courbes ATD des fractions $< 2 \mu\text{m}$ des horizons du sol sur ultrabasite.

Les analyses ATD ont été réalisées sur la fraction $< 2 \mu\text{m}$ de chaque horizon du sol étudié (Figure III.8). Dans les fractions argileuses des deux horizons, nous observons quatre pics endothermiques à $71 - 73^\circ\text{C}$, $495 - 497^\circ\text{C}$, $571 - 575^\circ\text{C}$, $595 - 600^\circ\text{C}$ et deux pics exothermiques à $305 - 307^\circ\text{C}$ et $820 - 822^\circ\text{C}$. Le pic endothermique situé vers 70°C correspond à la perte d'eau adsorbée alors que les pics vers 495°C et 600°C sont provoqués par les pertes en OH constitutionnels des phyllosilicates (chlorite, smectite, serpentine, illite). Le pic endothermique présent vers 575°C est lié à la transformation de quartz α en quartz β . Dans les deux horizons étudiés, nous observons un pic exothermique vers 305°C . Ce pic peut être provoqué par la recristallisation d'hématite (Colombo and Violante, 1996) ou par l'oxydation de la matière organique (Schwertmann and Fischer, 1973). Le pic exothermique à 820°C correspond à la transformation de la serpentine et/ou de la chlorite en olivine (Ashimov et al., 1989). Par conséquent, ces analyses montrent bien que l'horizon A/C contient plus de serpentine et de chlorite que l'horizon A. En revanche l'horizon A contient plus de matière organique (pic vers 305°C) et plus d'hydroxydes et oxydes de fer. Il est probable que ces hydroxydes soient associés aux chlorites et aux serpentines en cours d'altération (Meunier, 2003).

Ces résultats montrent, qu'en dépit des précautions prises pour choisir le profil en position haute de versant, et bien qu'aucune discontinuité physique ni aucun lit de sédiment n'aient été remarqués entre le sol et la roche sous-jacente, les deux horizons du sol étudiés sont affectés par des apports de quartz quaternaires. Si la continuité entre les deux horizons de sol ne fait aucun doute, la continuité apparente entre l'horizon A/C et la roche sous-jacente est remise en cause. L'horizon A/C est donc vraisemblablement issu d'un mélange de matériaux initialement situés en amont et l'horizon A plus organique s'est différencié ensuite. Quoi qu'il en soit, le matériel mélangé trouvé au niveau de l'horizon A/C est majoritairement constitué de fragments de roches ultrabasiques de même nature que la roche saine formant la base du profil. La caractérisation des minéraux argileux confirme également que l'essentiel d'entre eux sont issus de l'altération d'une roche de même type que la roche prélevée au fond du profil. Bien que le mélange contienne une fraction minoritaire d'argiles de la couverture d'altération tertiaire, l'ensemble des analyses minéralogiques suggèrent un transport glaciaire à faible distance et correspondant à un mécanisme lent de mouvement en masse du versant (solifluxion et/ou creeping). Nous considérons de ce fait que le mélange ne nuit pas à la poursuite de l'analyse comparée des porteurs de Ni et Cr dans les deux horizons de sol étudiés

et dans la roche sous-jacente. De part l'origine proche des horizons de sol faiblement remaniés retrouvés sur l'ultrabasite de Szklary, les compositions chimiques et minéralogiques ont du être suffisamment conservées (par rapport à des horizons de sol qui seraient restés en place) pour fournir les informations recherchées sur le comportement du Ni et du Cr au cours de l'altération supergène naturelle de la roche ultrabasique présente à Szklary.

III.3. Altération supergène et distribution du Ni et du Cr à l'échelle des minéraux.

Dans la roche mère, Ni et Cr sont piégés dans les réseaux cristallins des silicates (*i.e.* serpentine, chlorite, olivine et iddingsite) et des oxydes (Cr-magnétite ; Figure III.9).

La Cr – magnétite est le porteur majoritaire du Cr et un porteur important du Ni. L'olivine avec l'iddingsite constituent d'importants porteurs du Ni dans l'ultrabasite de Szklary. Parce que les proportions en ces deux constituants (olivine et iddingsite) sont importantes dans la roche mère, ils sont considérés comme principaux porteurs du Ni. La serpentine constitue la seconde phase porteuse du Ni tandis que la chlorite est un second porteur du Cr dans la roche mère.

Un grand nombre d'études a permis de caractériser l'altération des roches ultrabasiques et la pédogenèse issue de cette altération dans différents climats (Berre et al., 1974; Bonifacio et al., 1997; Caillaud et al., 2006; Caillaud et al., 2004; Ducloux et al., 1976; Lee et al., 2003; Meunier, 2003). En climat tempéré, l'altération supergène des roches ultrabasiques produit une grande diversité de minéraux argileux secondaires. Dans un premier temps, un assemblage de minéraux secondaires est représenté par la chlorite enrichie en Si et la saponite-Mg. Ensuite, la saponite disparaît tandis que la nontronite se forme. La chlorite secondaire change sa composition avec les smectites puis disparaît au profit d'un interstratifié régulier chlorite-vermiculite. Cette séquence de transformations est due au lessivage le plus souvent partiel, du Mg^{2+} et/ou à l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} (qui sort des silicates pour former des oxydes). De plus, les silicates secondaires s'enrichissent en Al qui, du fait de sa faible solubilité, se concentre dans les minéraux néoformés (Meunier, 2003). Nos analyses corroborent la littérature en montrant une évolution similaire des minéraux primaires, en

particulier celle de la serpentine avec son enrichissement en Al, Fe et l'appauvrissement général du sol et des minéraux primaires en Mg (Figure III.10).

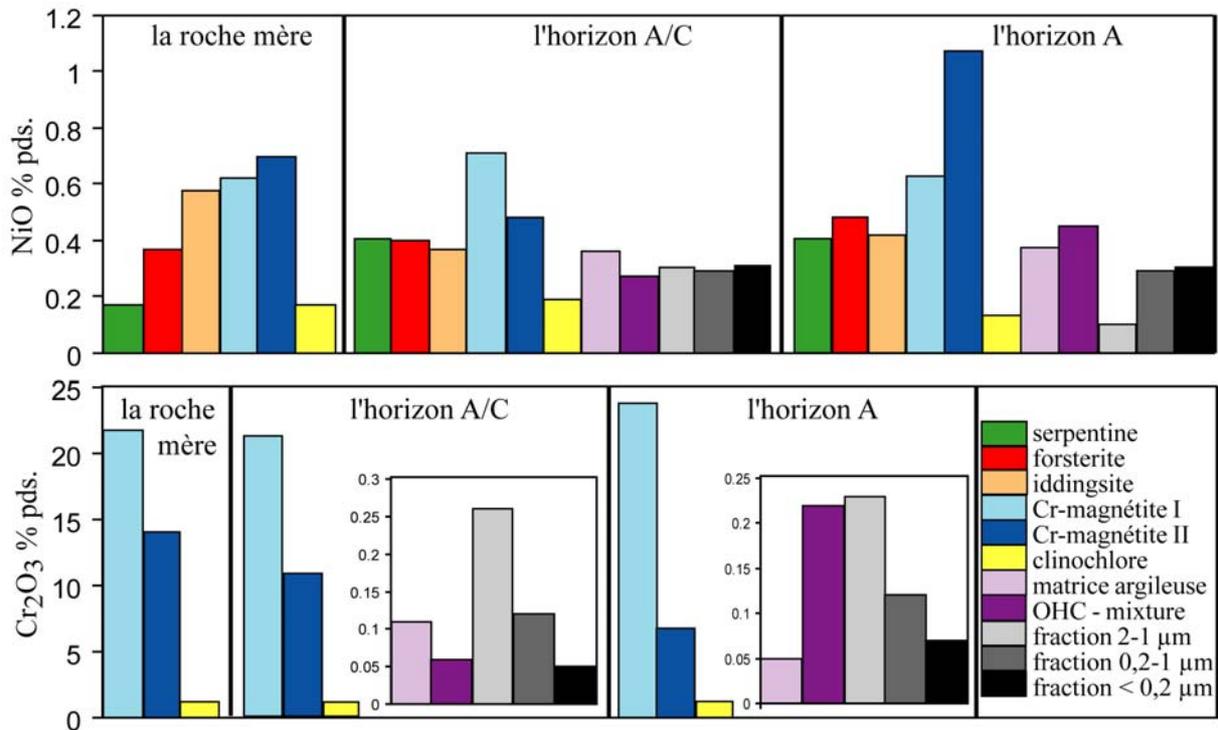


Figure III.9. Concentrations moyennes en Ni et Cr des constituants de la roche et du sol étudiés, exprimées en % pondéral et obtenues par la microsonde électronique.

Les principaux porteurs du Ni et du Cr sont les mêmes dans les deux horizons du sol étudié que les minéraux primaires de l'ultrabasite (Figure III.9). La Cr-magnétite retrouvée dans le sol n'est pas altérée. Le Cr et le Ni piégé dans la Cr-magnétite apparaissent donc immobiles. De plus, Ni est présent en quantité importante dans de nombreuses phases secondaires (Figure III.9). Les observations pétrographiques du sol ont en outre mis en évidence une matrice argileuse qui semble remplacer la serpentine et l'ensemble formé par l'association de l'olivine et de l'iddingsite. Du fait de son abondance, cette matrice argileuse est la plus importante phase secondaire porteuse du Ni dans les horizons de sol (Figure III.9). Les diffractogrammes des rayons X effectués sur la fraction < 2 µm du sol montrent que la smectite est le constituant majeur du sol après la serpentine. La fraction du sol < 0,2 µm est également dominée par la smectite (Figure III.6 et III.7). Or, la teneur en Ni augmente légèrement dans cette fraction par rapport aux fractions > 0,2 µm (Figure III.9). Par conséquent, nous considérons la smectite comme principal produit de l'altération de la serpentine dans le sol et comme le plus important porteur du Ni parmi les phases secondaires (Ni lui-même issu de la

serpentine). La forsterite est assez abondante dans l'horizon A/C, cependant elle disparaît presque totalement dans l'horizon A. Les rares grains de forsterite non altérée retrouvés dans l'horizon A sont toujours entourés par une couronne d'iddingsite, produit d'altération deutérique connu de l'olivine (Delvigne et al., 1979; Wilson, 2004). L'iddingsite semble de ce fait protéger l'olivine de l'altération dans le sol. La présence des forstérites iddingsitisées dans l'horizon de surface a déjà été remarquée dans différents sols développés sur basaltes en climat tempéré (Soubrand-Colin et al., 2005).

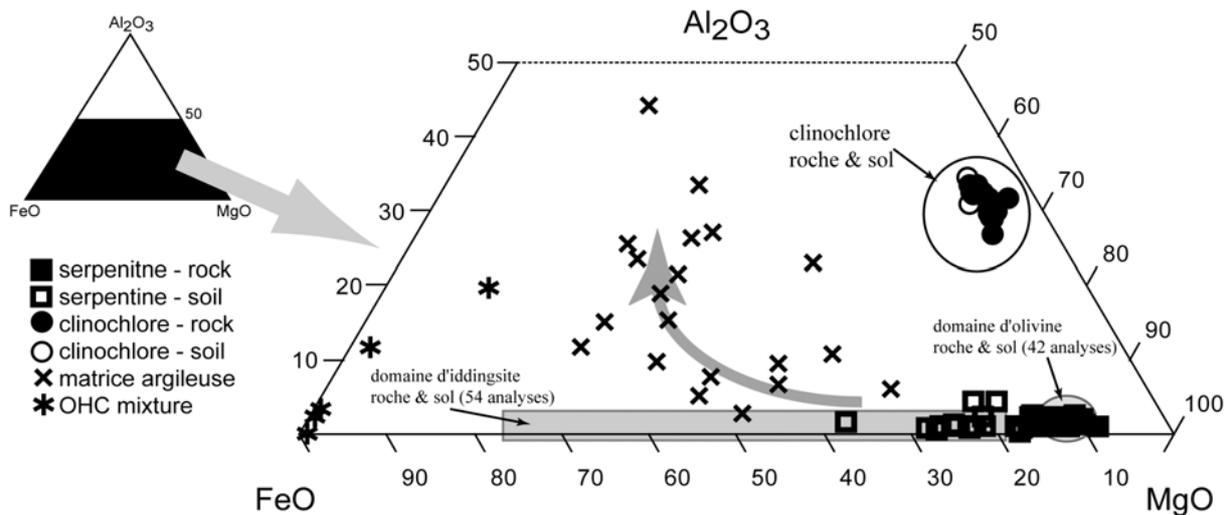


Figure III.10. Représentation de la composition des minéraux sains et de leurs produits authigéniques dans le système FeO-MgO-Al₂O₃.

Le clinochlore, est une phase primaire porteuse du Cr. Il est toujours présent dans les deux horizons de sol étudiés. Le plus souvent, il coexiste avec la Cr-magnétite. Le clinochlore observé en association avec cet oxyde riche en Cr n'est pas altéré dans le sol. Cependant, il est toujours présent dans les fractions les plus fines du sol. La stabilité relative du clinochlore par rapport à la serpentine a été notée par plusieurs auteurs (Caillaud et al., 2006; Caillaud et al., 2004; Chardot et al., 2007). Ces auteurs ont mis en évidence que le clinochlore se transforme tardivement lors des différents stades d'altération des serpentinites observés en climat tempéré. Les diffractogrammes des rayons X (Figure III.2 et III.3) ont montré la présence de minéraux interstratifiés (des réflexions larges et mal définies entre 10 et 12 Å). Ces résultats suggèrent la transformation du clinochlore en vermiculite par la formation de minéraux interstratifiés chlorite/vermiculite. Cette réaction a déjà été observée dans des sols développés sur des roches ultrabasiqes (Ducloux et al., 1976; Lee et al., 2003). A Szklary, nous n'avons pas observé la présence de vermiculite mais seulement les premiers stades de

l'altération (formation des minéraux interstratifiés). Nos observations révèlent en outre que l'altération du clinochlore peut libérer une partie du Cr.

La présence d'un oxyde de Ni a été mise en évidence dans les deux horizons du sol étudié. Cette phase est très rare (seulement 3 grains ont été retrouvés) mais à cause de sa teneur très élevée en Ni, elle est importante à suivre du point de vue environnemental.

III.4. Article: Effect of mineralogy and pedoclimatic variations on Ni and Cr distribution in serpentine soils under temperate climate.

Article published in *Geoderma* vol. 142, pages 165 – 177.

Authors: J. KIERCZAK, C. NEEL, H. BRIL, J. PUZIEWICZ

ABSTRACT

Part of the soils occurring in the serpentinite Szklary Massif (SW Poland) have developed in Quaternary under temperate climate on the parent rock not affected by chemical weathering. In studied parent ultrabasite, Ni occurs in Cr – magnetite (up to 0.96 wt% of NiO), forsterite (up to 0.55 wt% of NiO), iddingsite (up to 0.99 wt% of NiO), and serpentine (up to 0.55 wt% of NiO), while Cr is bounded with Cr – magnetites (up to 21.77 wt% of Cr₂O₃) and clinochlores (up to 1.68 wt% of Cr₂O₃). Cr – magnetites are highly resistant to weathering while other primary minerals, more susceptible to weathering release parts of Ni and Cr which are trapped in authigenic phases. The latter, however, contain less Ni and Cr than corresponding primary minerals: clayous matrix 0.37 wt% of NiO and 0.08 w% of Cr₂O₃, smectites 0.30 wt% of NiO and 0.07 wt% of Cr₂O₃ and mixture of oxy-hydroxides and clay minerals 0.36 wt% of NiO and 0.14 w% of Cr₂O₃. At the mineral scale, smectite plays an important role in the trapping of Ni. At the profile scale, Ni and Cr are moderately diluted upwards the soil profile and Cr is generally less mobile than Ni.

The soil formed in Szklary is chemically different than the analogous serpentine soils occurring more to the south in Europe (French Massif Central, Vosges Mountains and Ligurian Apennines, NW Italy). The difference is due to participation of fluvio-glacial material produced by Quaternary continental glaciation in Poland. However, similar vertical relative variations of Ni and Cr were found in all compared soils in spite of differences in parent rock composition, allogenic contaminations and degree of soil development. Comparison with other well-drained pedons located in similar uphill positions shows a climatic control of the Cr and Ni vertical distribution in serpentine soils. Humid mountainous variant of temperate climate induces leaching of Mg and subsequent lack in smectite neoformation which lead to the release of Ni. Ni is less mobile in the colder and dryer climate of Poland. Moreover, some primary minerals which are generally considered as not stable under soil conditions (olivine, serpentine and chlorite) are still present even in the A horizon of the studied Polish pedon. Their resistance is due to slower rates of weathering related to the climate but also due to former hydrothermal processes affecting the parent rock fabric.

Keywords: nickel, chromium, serpentine soil, weathering, pedogenesis, Fore-Sudetic Block.

III.5. Conclusion.

Cette étude a caractérisé la distribution du Ni et du Cr dans une roche ultrabasique à Szklary et a précisé le comportement de ces éléments lors de l'altération de cette roche en climat tempéré, et lors de la pédogenèse qui s'ensuit.

Le nickel comme le chrome sont partiellement lessivés avec le magnésium à l'échelle du profil de sol étudié tandis que le fer reste stable au sein du profil. A l'échelle des minéraux, Ni et Cr initialement issus de différentes phases primaires (*i.e.* forsterite, iddingsite, serpentine, clinocllore et oxydes) sont tous deux immobilisés par des phases authigéniques dans le sol (minéraux argileux et oxydes secondaires).

La distribution du Cr et du Ni du sol étudié a été comparée avec celle précédemment analysée dans des sols développés sur des roches ultrabasiques similaires mais dans des variantes de climats tempérés représentant des conditions plus chaudes et plus humides. Malgré les différences de compositions chimiques des roches mères comparées et du degré de développement des sols comparés, Ni et Cr présentent un comportement similaire quel que soit le type de climat tempéré. Le chrome est généralement moins mobile que le Ni et reste piégé dans les oxydes primaires résistants à l'altération (*i.e.* chromite). Cependant, la comparaison a permis d'évaluer l'influence du climat sur le devenir du Ni au cours de la pédogenèse en condition tempérée. Le Ni est moins mobile dans le sol étudié par rapport aux sols comparables développés en climats tempérés plus chauds et plus humides que celui de la Pologne. A Szklary, la mobilité du Ni se limite en effet à la néoformation de la smectite à partir de la serpentine. L'altération de la chlorite est moins avancée dans le sol en Pologne par rapport aux autres sols situés dans les régions de climat tempéré plus chaud.

Outre l'influence du climat, cette étude a montré que certains minéraux qui sont généralement très sensibles à l'altération (*i.e.* olivine, chlorite) même en climat tempéré, sont restés sains jusque dans l'horizon A du sol étudié. Ce comportement n'est pas attribué seulement aux conditions climatiques plus froides que dans d'autres régions, mais plutôt aux processus hydrothermaux antérieurs qui ont affecté l'ultrabasite de Szklary (*i.e.* iddingsitisation des olivines) et la texture particulière de la roche (*i.e.* associations clinocllore-Cr-magnetite). Par conséquent, l'analyse de profil de sol développé, depuis le Quaternaire, sur l'ultrabasite du

Massif de Szklary a permis d'identifier trois principaux facteurs de distribution naturelle du Ni et Cr, à savoir :

1. la nature des minéraux primaires porteurs de ces éléments dans la roche parentale,
2. le mode d'agencement de ces minéraux entre eux dans la roche (ou texture de la roche),
3. les conditions climatiques, relativement froides et sèches de la région tempérée concernée.

CHAPITRE IV

IV. CHAPITRE IV

COMPORTEMENT DU NICKEL ET DU CHROME DANS UN MILIEU ANTHROPISE (SCORIES PYROMETALLURGIQUES ISSUES DE L'EXPLOITATION DU NI A SZKLARY).

Ce chapitre a pour but la caractérisation chimique et minéralogique des scories pyrométallurgiques issues du traitement du gisement de Ni à Szklary. Les résultats de cette partie sont détaillés dans l'article « **Mineralogy and weathering of slag produced by the smelting of lateritic Ni – ores (Szklary, SW Poland)** » soumis à *Canadian Mineralogist*. L'article est précédé d'un résumé des principaux résultats obtenus. Ensuite des résultats supplémentaires concernant des observations à très haute résolution (MET) des scories sont présentés.

IV.1. Composition chimique des scories.

Les résultats des analyses chimiques (Tableau IV.1) montrent une variation importante de la teneur en certains éléments majeurs (*i.e.* fer, calcium silicium), ainsi qu'en éléments potentiellement toxiques (*i.e.* nickel et chrome) dans les scories. Trois types de scories ont été distingués sur la base de l'analyse des diverses compositions chimiques globales. Les scories appartenant au type 1 sont les plus riches en fer, nickel et chrome. Celles du type 2 présentent des teneurs plus importantes en calcium, magnésium, zinc, plomb et cuivre par rapport au type 1 par contre elles sont appauvries en fer, nickel et chrome. La source du zinc, du plomb et du cuivre n'est pas connue. Ces éléments peuvent provenir d'une fusion accidentelle de matériaux contenant ces métaux. Le troisième type de scorie est extrêmement riche en calcium par rapport aux deux autres types et ne contient pas d'importantes quantités d'éléments potentiellement toxiques (sauf le chrome). Les scories du type 1 et 2 ont été retrouvées sur la surface des haldes et également dans le champ cultivé près des haldes. Contrairement aux types 1 et 2, le troisième type de scorie provient uniquement des haldes.

Tableau IV.1. Composition chimique des trois types de scories.

| % pds | type 1 | | | type 2 | | | | type 3 |
|-------------------------------------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|
| SiO₂ | 34.20 | 41.22 | 41.89 | 39.81 | 44.57 | 44.26 | 43.91 | 18.17 |
| TiO₂ | 0.52 | 0.73 | 0.66 | 0,43 | 0,60 | 0,62 | 0.48 | 0.09 |
| Al₂O₃ | 10.20 | 11.99 | 12.22 | 17.96 | 15.74 | 16.16 | 15.74 | 2.79 |
| Fe₂O₃* | 37.43 | 31.74 | 30.25 | 6.11 | 6.23 | 6.00 | 9.38 | 8.27 |
| MnO | 0.27 | 0.23 | 0.29 | 1.72 | 0.75 | 0.76 | 1.42 | 0.22 |
| CaO | 11.59 | 9.92 | 12.28 | 25.18 | 21.24 | 22.40 | 21.92 | 57.58 |
| MgO | 2.04 | 3.89 | 2.35 | 6.43 | 7.78 | 4.91 | 2.95 | 10.06 |
| Na₂O | 0.19 | 0.35 | 0.38 | 0.56 | 0.66 | 1.55 | 2.24 | <d.l. |
| K₂O | 0.70 | 0.75 | 1.08 | 0.60 | 2.18 | 2.31 | 1.12 | <d.l. |
| P₂O₅ | 0.94 | 0.05 | 0.12 | 0.27 | 0.25 | 0.25 | 0.35 | 0.88 |
| <i>ppm</i> | | | | | | | | |
| Zn | - | 420 | 352 | 2500 | 1600 | - | 2088 | 13 |
| Pb | - | - | 8 | 230 | - | - | 501 | - |
| Cr | 13400 | 6400 | 9822 | 1100 | 370 | 330 | 1282 | 3171 |
| Ni | 4000 | 5600 | 6907 | 240 | 240 | 90 | 74 | 82 |
| Co | - | 700 | 380 | 110 | 110 | - | 12 | 5 |
| Cu | - | - | 31 | 2200 | 1500 | - | 2025 | 29 |

Afin de visualiser la composition chimique des échantillons étudiés deux diagrammes ternaires ont été choisis (Figure IV.1). Ils montrent clairement la variété des scories présentes à Szklary. Le type de fourneau, la charge, la température, la pression qui peuvent varier fortement au cours de la même opération sont les principaux facteurs qui influencent la composition chimique des scories (Ettler, 2000; Mahé-Le Carlier et al., 1999). Les analyses chimiques permettent de déterminer les teneurs en métaux potentiellement toxiques et d'indiquer à quelle étape de l'extraction correspondent les scories (Kierczak et al., 2007b). Cependant la détermination des conditions physico-chimiques de formation des scories reste difficile (Ettler, 2000).

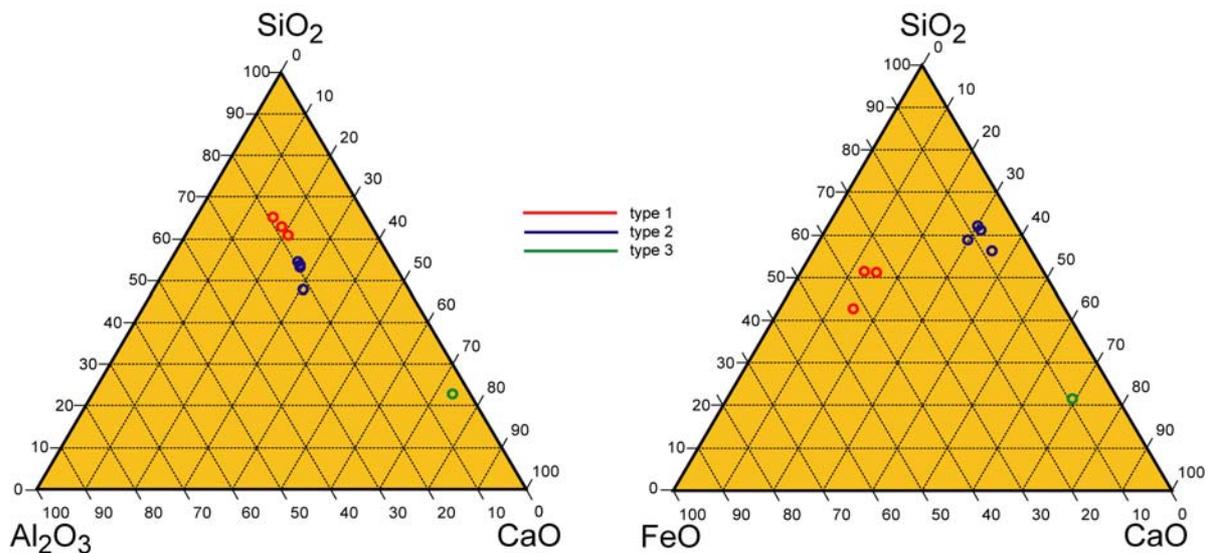


Figure IV.1. Composition chimique globale des scories dans deux diagrammes ternaires SiO₂-CaO-Al₂O₃ et FeO-CaO-SiO₂.

IV.2. Minéralogie des scories pyrométallurgiques.

La composition minérale des scories dépend, de même que la composition chimique, de divers facteurs tels (1) la nature et la composition chimique du minerai et des ajouts utilisés pour constituer la charge du fourneau, (2) la température dans le fourneau et (3) la vitesse de refroidissement.

Les analyses pétrographiques et minéralogiques (microscopie optique, DRX, MEB-EDS, microsonde électronique, spectroscopie RAMAN) ont pour but d'identifier les phases constitutives des scories, de décrire leurs relations structurales et de caractériser leur composition chimique. Dans tous les types de scories distingués, les textures évoquent une cristallisation très rapide. Des textures vitreuses ou bien de type « spinifex » ou encore avec des microcristaux squelettiques sont couramment observées dans les échantillons de scories étudiés. A partir de nombreuses observations en lames minces les proportions relatives des phases (Chayes, 1956), ainsi que leur ordre de cristallisation ont été établis pour les trois types de scories. La règle appliquée pour cette détermination est la suivante : le cristal précoce **A** est antérieur à un minéral tardif **B** lorsque **A** est inclus, partiellement ou totalement, par **B** (Bard, 1990).

IV.2.1. Type 1.

La composition minérale (Figure IV.2 et IV.3) ainsi que les textures peuvent varier au sein de ce type de scorie. Il existe plusieurs sortes de textures : de vitreuses à aphanitiques jusqu'au type « spinifex ». Les scories de type 1 sont constitués de clinopyroxène (60-80 vol. %) d'olivine ($Fe_{0.19-0.25}$; 0-30 vol. %), de spinelle (chromite ; 5-10 vol. %), de grenat (5 % vol), d'un verre opaque silicaté et de gouttelettes métalliques (sulfures et phases métalliques ; 5 % vol.). La cristallisation débute par la formation des cristaux de spinelle hypidiomorphes et/ou automorphes, parfois zonés dont la taille est de l'ordre de quelques dizaines de μm . Les olivines apparaissent aussi au début de la cristallisation et forment des cristaux squelettiques souvent de plusieurs centaines de μm de long. Le grenat forme des cristaux hypidiomorphes et/ou automorphes de petite taille ($< 20 \mu m$). Il est précoce et inclus dans les cristaux xénomorphes de clinopyroxène. Sulfures et phases métalliques forment les gouttelettes (maximum 50 μm) et sont inclus dans des cristaux de clinopyroxène.

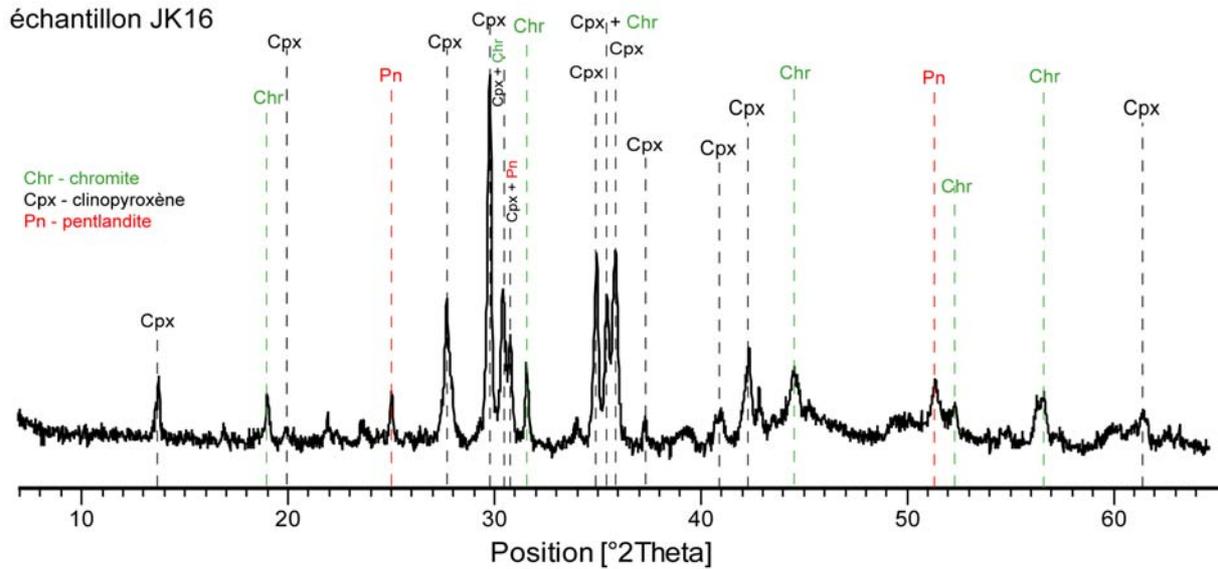


Figure IV.2. Diffractogrammes des rayons X sur poudres totales de la scorie de Szklary (type 1 – aphanitique).

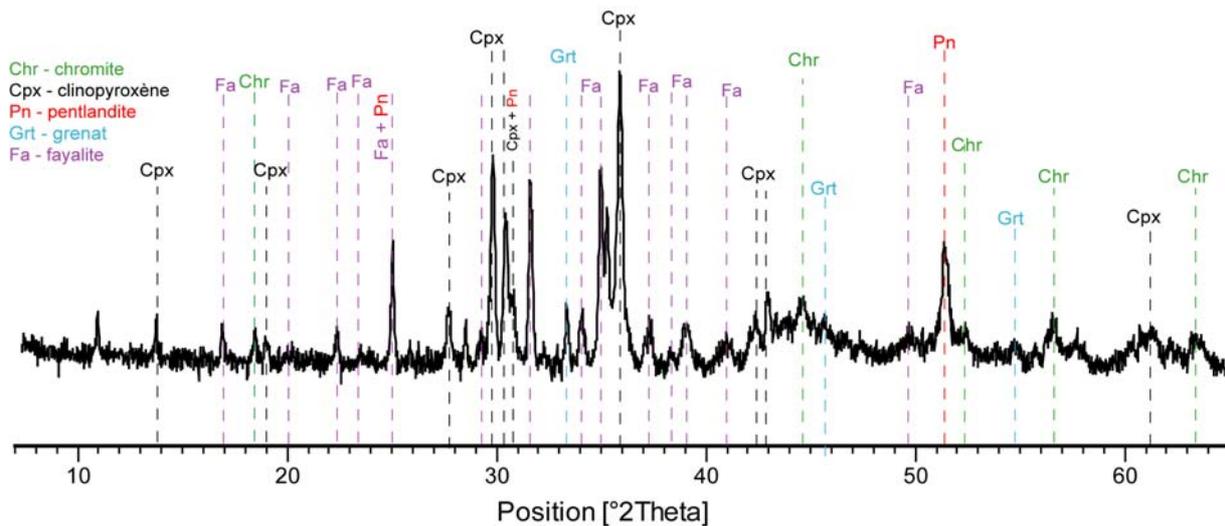


Figure IV.3. Diffractogrammes des rayons X sur poudres totales de la scorie de Szklary (type 1 – « spinifex »).

IV.2.2. Type 2.

Ce type est plus complexe : il comprend plusieurs sortes de textures dont la composition minérale est différente (Figure IV.4, IV.5, IV.6 et IV.7). Les textures vitreuses sont composées d'un verre transparent silicaté (80-90 vol. %), de plagioclase (5 vol. %), d'olivine (5 vol. %), de spinelle (< 5 vol. %) et de gouttelettes métalliques (sulfures et phases métalliques ; 5 %). L'olivine (F₀₈₈₋₉₀) et le plagioclase (82-77 % An) apparaissent comme des

cristaux squelettiques de plusieurs centaines de μm de longueur. Les textures holocristallines sont des échantillons quasiment monominéraux (Figure IV.5 et IV.6) composés de cristaux hypidiomorphes soit de melilite soit de clinopyroxène qui renferment de petits cristaux ($<10 \mu\text{m}$) automorphes précoces de spinelle. Au sein de ce type holocristallin, on observe également des échantillons composés de clinopyroxène (60 vol. %), melilite (20-30 vol. %), grenat (10 vol. %) et spinelle (5-10 vol. %). Le spinelle forme des cristaux automorphes de petite taille ($< 20 \mu\text{m}$) qui sont systématiquement inclus dans les phases plus tardives (clinopyroxène et/ou melilites). Le clinopyroxène apparaît en cristaux xénomorphes dont la taille est de l'ordre de $200 \mu\text{m}$. Le grenat et la melilite se développent sous forme de cristaux hypidiomorphes et/ou automorphes remplissant les interstices entre les pyroxènes. Les cristaux de grenat ($< 50 \mu\text{m}$) sont toujours renfermés par la melilite tardive. Sulfures et phases métalliques forment les gouttelettes (maximum $50 \mu\text{m}$) et sont inclus dans des cristaux de clinopyroxène, melilite ou dans un verre silicaté.

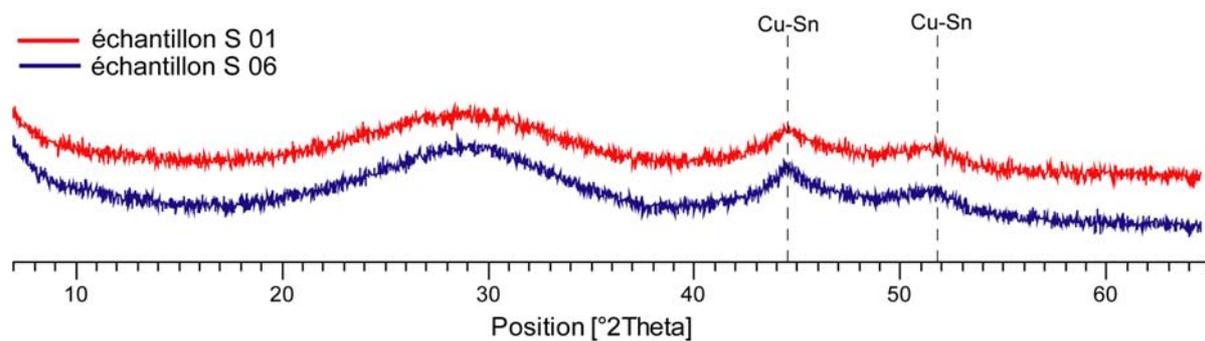


Figure IV. 4. Diffractogrammes des rayons X sur poudres totales des scories de Szklary (type 2 – vitreux).

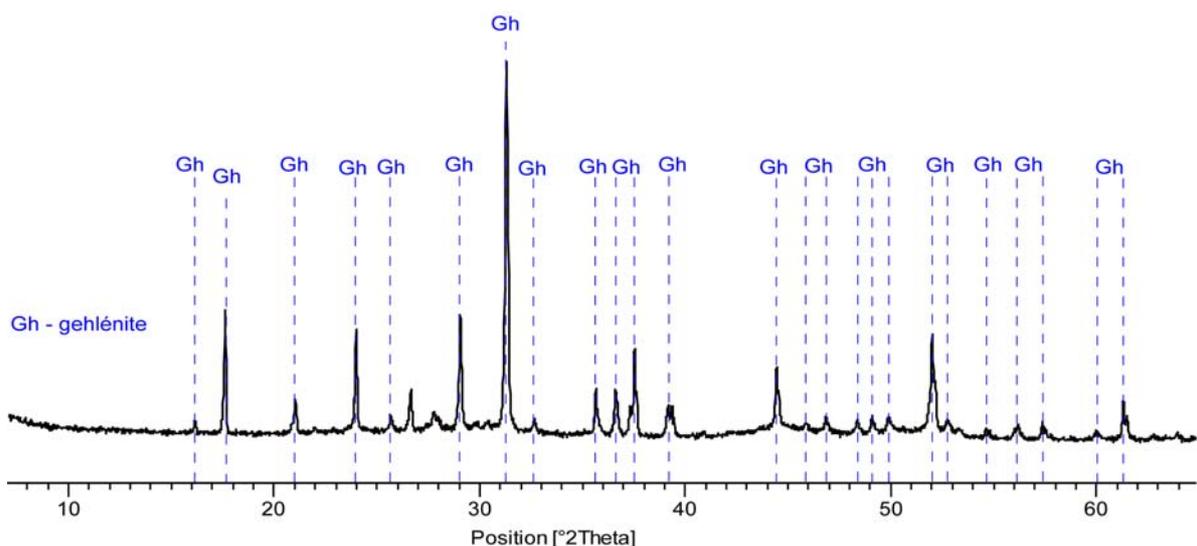


Figure IV. 5. Diffractogrammes des rayons X sur poudres totales des scories de Szklary (type 2 – composé essentiellement de melilite).

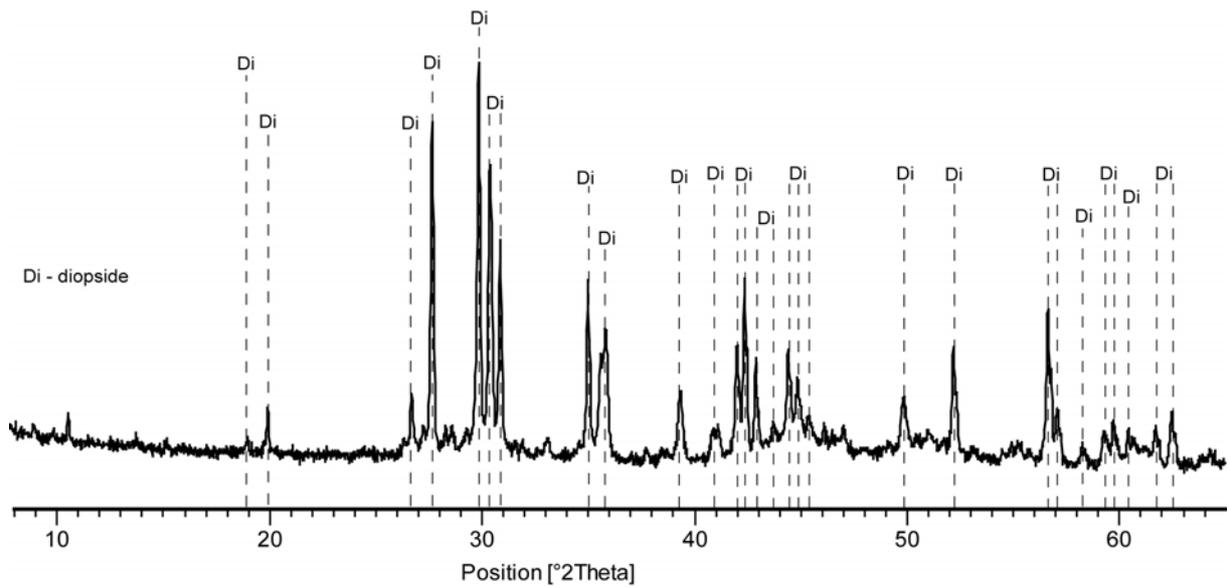


Figure IV. 6. Diffractogrammes des rayons X sur poudres totales des scories de Szklary (type 2 – composé essentiellement de diopside).

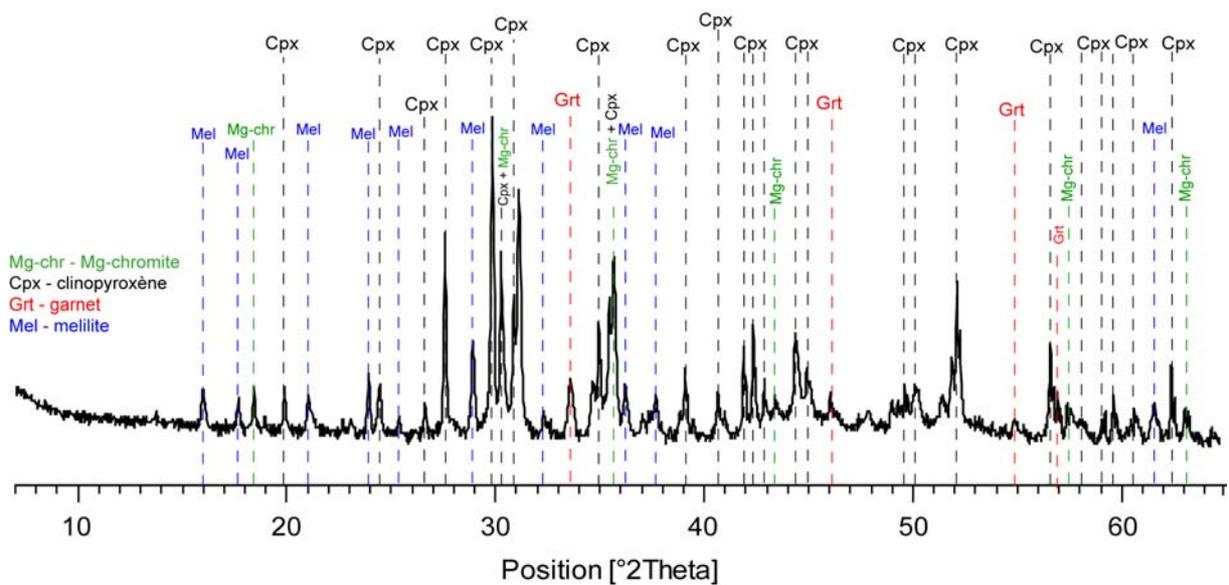


Figure IV. 7. Diffractogrammes des rayons X sur poudres totales des scories de Szklary (type 2 – holocrystallin).

IV.2.3. Type 3.

Ce type de scorie est très rare (2 échantillons seulement ont été retrouvés) et se trouve uniquement sur les haldes à Szklary, alors que les types 1et 2 ont été également retrouvés dans les sols contaminés alentours. Le type 3 comprend un assemblage de phases caractéristiques des roches de métamorphisme de contact (Figure IV.8 ; (Gross, 1977). Ces

roches peuvent être trouvées dans la nature au contact des roches riches en Ca avec un magma mafique. Les scories de type 3 présentent une texture « pseudo-spinifex ». Elles sont composées de larnite (45 vol. %), hatrurite (32 vol. %), brownmillerite (9 vol. %), Fe-periclase (9 vol. %), fluorite (5 vol. %) et grains de fer métallique. La cristallisation commence par une formation de Fe-periclase qui forme deux types de cristaux (1) petits automorphes et jaunes dont la taille est comprise entre 10 à 100 μm et (2) grands (100 – 500 μm) bruns et squelettiques. Le brownmillerite se présente en cristaux xénomorphes de taille comprise entre 100 à 1000 μm . Il coexiste souvent avec des reliques de fluorite dont la taille ne dépasse pas 50 μm . La fluorite a été ajoutée à la charge comme fondant pour améliorer le processus technologique d'extraction du Ni. L'hatrurite forme de longs (jusqu'à 2000 μm) cristaux de type « pseudo-spinifex ». Le larnite, qui est la dernière phase à cristalliser, apparaît en cristaux xénomorphes de l'ordre de 200 μm , qui renferment en inclusions, toutes les phases décrites ci-dessus.

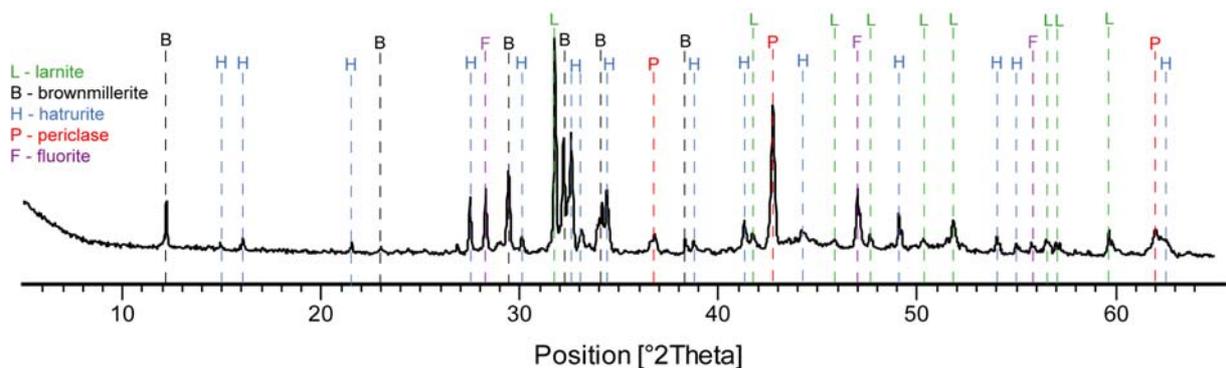


Figure IV. 8. Diffractogrammes des rayons X sur poudres totales des scories de Szklary (type 3).

IV.3. Phases porteuses du Ni et du Cr dans les scories.

Les microanalyses in situ (MEB-EDS et microsonde électronique) ont permis d'identifier les phases porteuses du Ni et du Cr présentes dans les scories à Szklary. Les phases porteuses de Ni sont principalement des alliages de Ni et de Fe (jusqu'à 75 % pds. Ni) et des sulfures de Ni et de Fe (pentlandite et heazlewoodite ; Figure IV.9a; jusqu'à 65 % pds. Ni). Parmi les silicates seule la forsterite (Figure IV.9b) contient du Ni (jusqu'à 1.7 % pds. NiO). Par rapport

aux olivines présentes dans la nature (Davis and Smith, 1993) celles provenant des scories à Szklary sont considérablement enrichies en nickel.

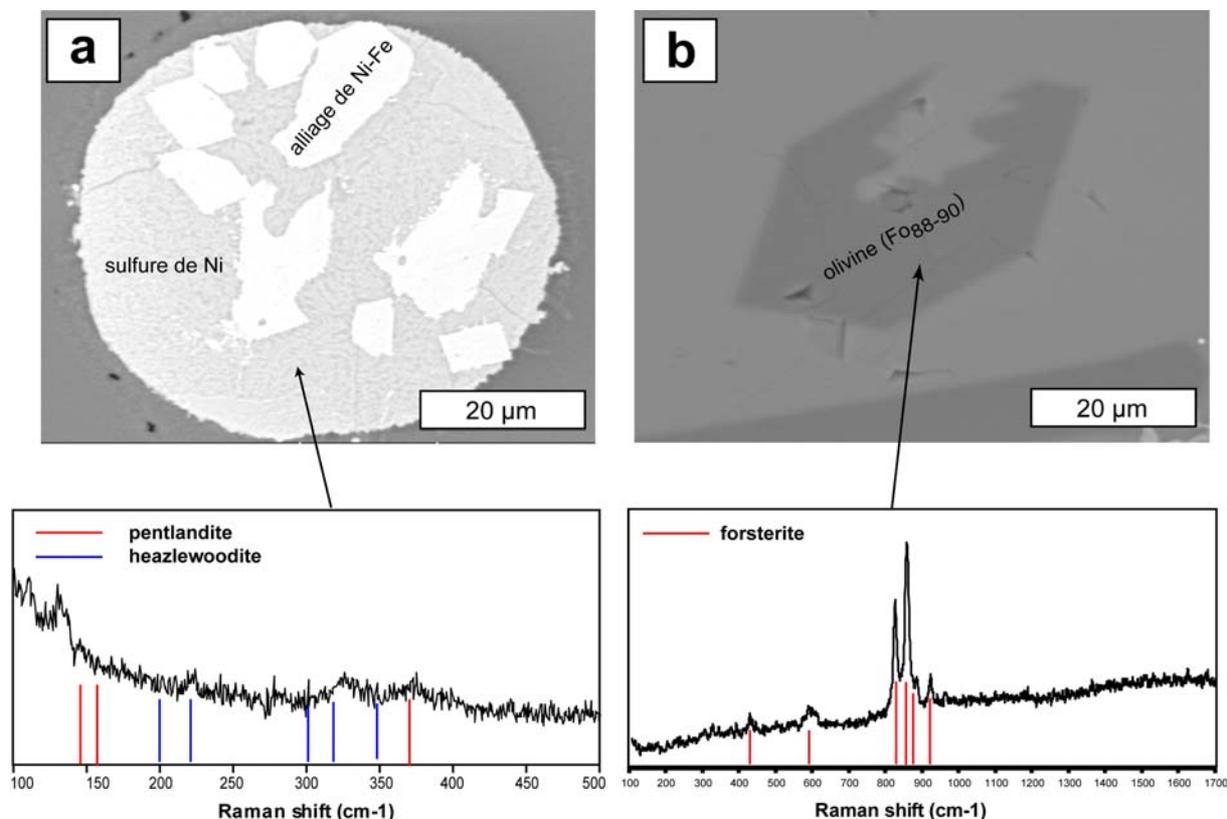


Figure IV.9. Images MEB-BSE et spectres Raman des principaux porteurs de Ni a) sulfure de Ni et Fe renfermant des alliages de Ni et Fe et spectre Raman correspondant, b) cristal squelettique d'une olivine et spectre Raman correspondant.

Les principaux porteurs de Cr sont les chromites. Dans les scories de type 1, elles contiennent jusqu'à 53 % pds. de Cr_2O_3 tandis que celles qui proviennent du deuxième type sont plus enrichies et comprennent jusqu'à 69 % pds. de Cr_2O_3 .

IV.4. Altération naturelle des scories.

Les observations macroscopiques des échantillons prélevés dans le sol cultivé situé près des haldes ont mis en évidence une altération des scories (Figure II.8, page 46). Les zones d'altération ont été exclusivement observées pour des échantillons dont la texture est vitreuse. Les observations au MEB et les analyses à la microsonde électronique montrent que le verre du deuxième type de scories est plus sensible à l'altération que celui du premier type. Dans

les scories de type 1, la frange d'altération du verre ne dépasse pas 20 μm d'épaisseur. En comparaison, des scories saines prélevées sur les haldes des déchets, Si et Al sont lessivés dans le verre des scories altérées de type 1 tandis que Fe se concentre dans la partie extérieure. La bordure d'altération est plus épaisse pour le verre du deuxième type de scories et les différences entre le verre sain et le verre altéré sont plus évidentes que dans le cas du verre provenant du premier type. Le verre des scories de type 2 est lessivé jusqu'à la profondeur de 100 μm environ. Ce verre, partiellement lessivé, renferme de cristaux d'olivine et de spinelle intacts. Mg, Ca et Si sont lessivés de façon significative alors que Fe et Al se concentrent dans la zone altérée du verre. Un grand nombre d'études a permis de caractériser l'altération des verres volcaniques (Crovisier et al., 1992; Daux et al., 1997; Gislason et al., 1993; Techer et al., 2001) depuis qu'ils sont considérés comme des analogues naturels des verres de stockage des déchets nucléaires (Ewing, 1979). Récemment, l'altération d'autres types de matériaux vitrifiés (scories et latiers) a fait l'objet d'études (Deneele, 2002; Ettler, 2000; Mahé-Le Carlier et al., 1999; Seigneux, 2006; Sobanska et al., 2000). Le lessivage de Mg et Ca est typiquement observé durant l'altération des verres volcaniques (Daux *et al.* 1997; Techer *et al.* 2001) et des verres des scories pyrometallurgiques (Ettler et al., 2001; Mahé-Le Carlier et al., 1999; Seigneux et al., 2006). Un appauvrissement en Mg et Ca s'effectue généralement par interaction avec l'eau et par échange ionique de ces cations avec H^+ (Crovisier *et al.*, 1990). La percolation de l'eau en surface ou dans le verre libère les alcalins à partir des réseaux vitreux par des processus d'hydratation, d'échange ionique et d'hydrolyse (Eick et al., 1996). Le fer concentré dans la zone d'altération du verre provient d'une oxydation rapide du Fe qui, du fait des conditions oxydantes, se trouve ensuite rapidement immobilisé dans la zone d'altération du verre (Mahé-Le Carlier *et al.* 1999). En plus du lessivage du verre, des traces d'altération des sulfures ont été également observées dans les scories de types 1 et 2 à Szklary. La littérature décrit la formation d'une violarite comme produit d'altération de la pentlandite (Karup-Moller, 1968). De nombreuses études ont montré que le comportement de sulfures d'origine industrielle, face à l'altération supergène, correspond à celui observé pour les sulfures d'origine lithogénique (Benvenuti *et al.* (2000). Les sulfures primaires peuvent être remplacés par des agrégats des minéraux secondaires et/ou dissous. Nous n'avons pas observé la formation de minéraux secondaires ni de violarite mais seulement les premières traces de la dissolution des sulfures (porosité au sein des sulfures). Ces observations, couplées avec les analyses ponctuelles par la microsonde électronique, indiquent une libération partielle de Ni à partir de sulfures.

IV.5. Article: Mineralogy and weathering of slag produced by the smelting of lateritic Ni – ores (Szklary, SW Poland).

The article submitted to *Canadian Mineralogist* on 11th July 2007.

Authors: J. KIERCZAK, C. NEEL, J. PUZIEWICZ, H. BRIL

ABSTRACT

Three kinds of slags occur in the waste dump of pyrometallurgical slags produced during reworking of lateritic Ni – ores in Szklary (Lower Silesia, SW Poland). Slags 1 and 2 contain 34-44 wt % SiO₂, slag 2 is enriched in calcium and impoverished in iron relative to slag 1; slag 3 is characterized by extreme CaO content (ca. 50 wt %). The slags consist of silicate glass, synthetic equivalents of clinopyroxenes (diopside, hedenbergite), melilite, olivines (forsterite, fayalite) and subordinate spinel (chromite), sulfides (pyrhotite, pentlandite, heazlewoodite, digenite) and intermetallic compounds (awaruite, bronze, metallic Fe and Cu). One of the slag types contains significant amounts of potentially toxic elements (PTE), such as Co (>380 ppm), Cr (>6400 ppm), Ni (> 4000 ppm) and Zn (>352 ppm).

The phase assemblage and texture variation occurring in the Szklary slags are similar to those occurring in pyrometallurgical slags produced during reworking of silicate and sulfide ores. However, sulfides occur in small amounts in the studied slags. Since the Szklary ore is devoid of S, sulfidic phases present in the slags were produced during the ore processing. Some elements are concentrated in silicates which crystallized during slag solidification: diopside is enriched in Cr, forsterite in Ni and melilite in Zn.

The slags were exposed at atmospheric action for 30-80 years; those occurring in the dump are not affected by weathering, whereas the small vitreous slag fragments occurring in the nearby soil of the agriculturally used field have thin (< 100 µm) weathering crusts of decomposed glass. Nanometric inclusions of sulfides and metallic alloys, generally considered as environmentally hazardous are embedded in the silicate glass of vitreous slags. Immediate risk of PTE release depends on the glass breakdown. However, in the specific basic natural environment of Szklary (dump soil and natural soil in the surrounding), storage of slags derived from pyrometallurgical processes may not be as hazardous.

Keywords: Ni-processing, lateritic ore, slag, phase composition, weathering, SW Poland.

IV.6. Observations à très haute résolution (MET) des scories

Une étude complémentaire a été entreprise par Microscopie Electronique à Transmission (MET) afin d'approfondir les observations faites au MEB et à la microsonde électronique. Elle montre que des phases riches en EPT inférieures à $1\ \mu\text{m}$ sont incluses dans les verres et dans certains minéraux. Cette étude a été réalisée sur deux échantillons représentatifs de scories du type 1 (Figure IV.17 et IV.18) et du type 2 (Figure IV.19 et IV.20).

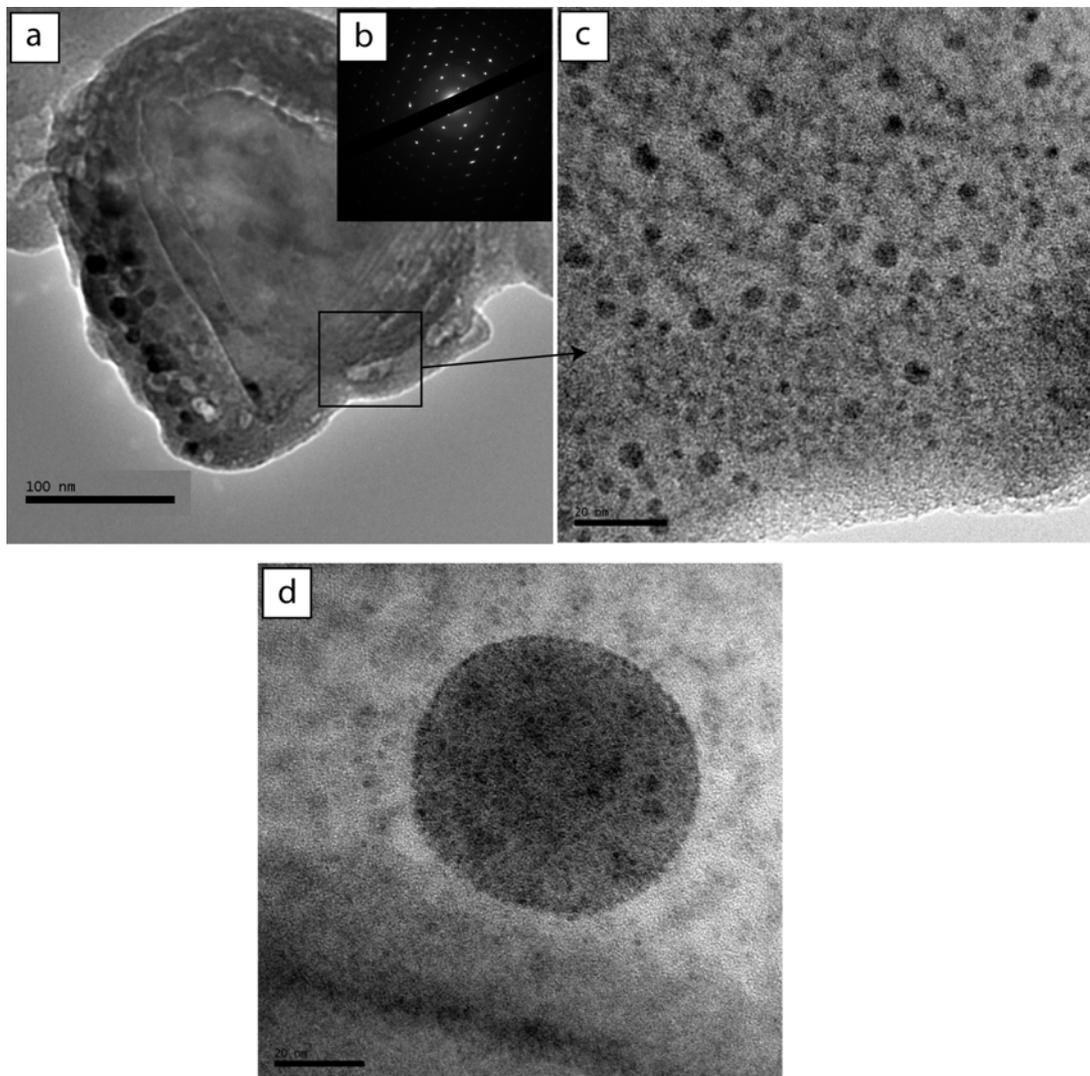


Figure IV.17. Photographies MET de la scorie de type 1. (a) vue générale sur un cristal noyé dans la matrice; (b) cliché de diffraction réalisé sur ce cristal indiquant qu'il correspond à un clinopyroxène; (c) & (d) photographies réalisées à plus fort grossissement sur le cristal de pyroxène montrant de petites inclusions de sulfures.

Ainsi le clinopyroxène des scories de type 1 renferme des cristaux de spinelle et des gouttelettes de sulfures. L'étude approfondie de cet échantillon a mis en évidence la présence de particules nanométriques de sulfures de Ni au sein de ces cristaux de clinopyroxène (Figure IV.17). Il a été également observé que la taille des cristaux de spinelle est de quelques centaines de nm (Figure IV.18).

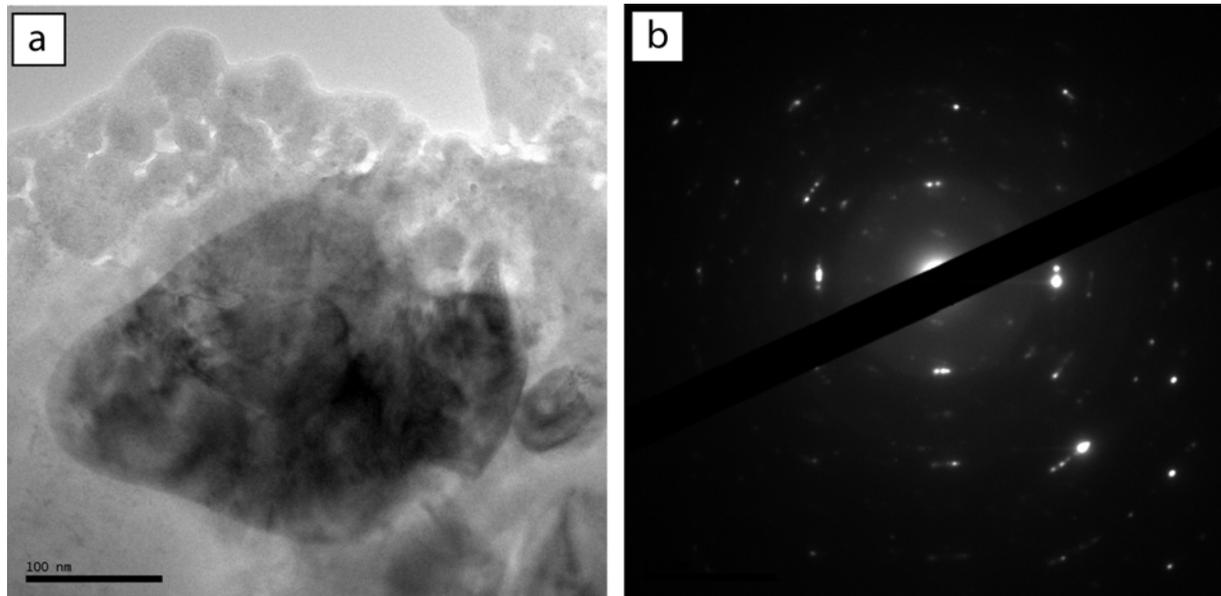


Figure IV.18. Photographie MET d'une spinelle (a) et cliché de diffraction associé (b).

D'après les observations au microscope optique, au MEB et en microsonde électronique, l'échantillon représentant les scories de type 2 est composé d'un verre transparent silicaté et de gouttelettes métalliques. Grâce au MET, de nombreuses inclusions nanométriques ont pu être observées au sein de la matrice vitreuse de ce type de scorie (Figure IV.19 et IV.20). Les clichés de diffraction indiquent que ces nano-inclusions correspondent à des phases plus ou moins cristallisées difficilement identifiables à ce stade d'étude. Cependant, les données MEB et la morphologie des inclusions observées laissent supposer que ces nanophases sont des phases porteuses d'EPT (sulfures et alliages de métaux).

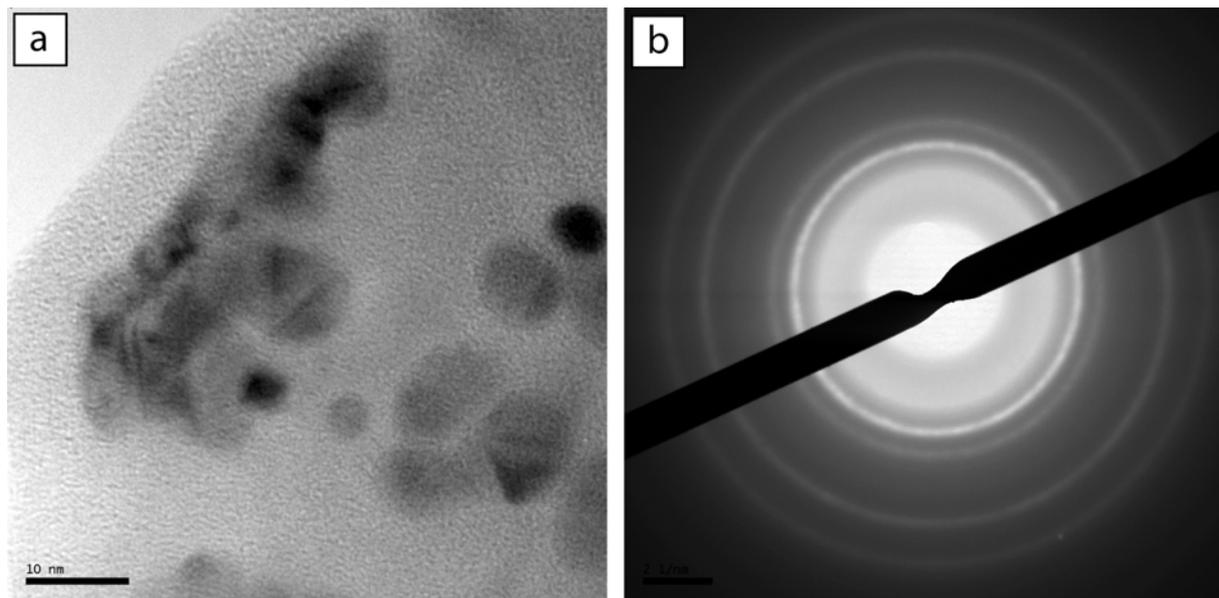


Figure IV.19. Photographie MET d'inclusions dans la matrice vitreuse d'une scorie de type 2 (a) et cliché de diffraction indiquant la non cristallinité de la matrice (b).

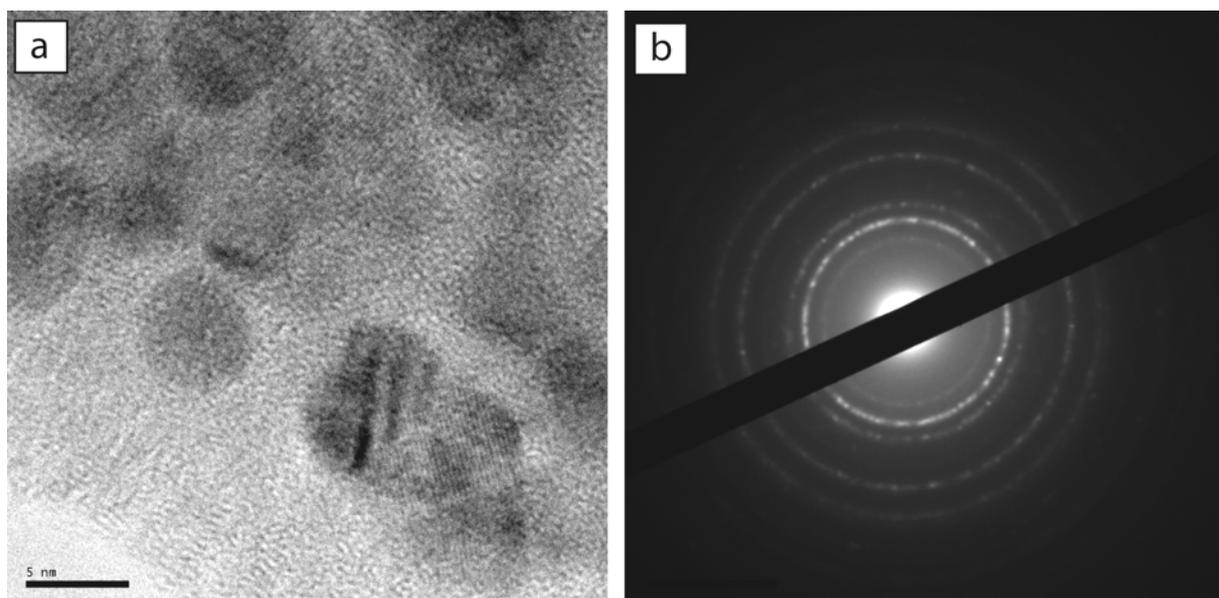


Figure IV.20. Photographie MET montrant les plans cristallographiques des inclusions dans le verre (a) et cliché de diffraction associé (b).

L'hétérogénéité des verres industrielles (scories vitreuses, déchets de l'hydrométallurgie du Zn) a été évoquée par plusieurs auteurs (Karamanov and Pelino, 2001; Pisciella et al., 2001; Romero and Rincon, 1998; Seignez, 2006). Dans un verre, riche en Fe, provenant de l'hydrométallurgie du Zn, Karamanov & Pelino (2001) ont trouvé de petites inclusions de taille comprise entre 50-200 nm et de composition correspondant à de la magnétite et de la franklinite. Récemment, Seignez (2006) a observé des scories vitreuses au MET. Il a noté la

présence d'inclusions submicrométriques de phases riches en Fe au sein du verre des scories pyrométallurgiques. De plus, il a signalé que ce genre d'inclusions ne peut pas être détecté à l'échelle micrométrique. Il a donc proposé l'utilisation de techniques à très haute résolution (observations MET) pour une caractérisation approfondie des matrices vitreuses des scories. Nos résultats montrent clairement la présence de différentes inclusions aussi bien dans la matrice vitreuse des scories (verre de scories de type 2) que dans les phases cristallisées (pyroxènes). Cette étude approfondie des scories de Szklary a également mis en évidence que l'enrichissement local en EPT (*i.e.* Ni et Cr) de certaines phases (*i.e.* pyroxène) et/ou du verre est vraisemblablement lié à la présence de nano-inclusions de spinelles et/ou de sulfures. Ces inclusions restent pourtant toujours difficiles à analyser et leur altération est d'autant plus difficile à suivre.

IV.7. Conclusion

L'étude de la composition chimique et minérale des scories issues de la fusion du minerai latéritique de Ni à Szklary a montré la complexité de ces matériaux. Les assemblages de phases observées dans les scories de Szklary sont similaires à ceux des déchets provenant du traitement de gisements de minerais sulfurés. Par contre, la composition chimique de ces assemblages varie selon le type de gisement traité. Les silicates présents dans les scories de Szklary ne contiennent pas d'importantes quantités de Ni et de Cr. La forsterite semble être, parmi les silicates, une phase unique contenant des proportions significatives de Ni cependant, la plupart du Ni reste piégé dans les sulfures et dans les alliages métalliques de Ni et Fe. Les porteurs de Cr dans les scories de Szklary sont les chromites. Les inclusions nanométriques de sulfures et de phases métalliques considérées comme dangereuses pour l'environnement, sont piégés au sein de silicates et/ou de verre. En conséquence leur réactivité est supposée limitée.

Cette étude de l'altération naturelle des scories, présentes dans le sol cultivé à Szklary, a permis d'évaluer le risque réel pour l'environnement lié à ces déchets. Des études, qui provoquent l'altération (*i.e.* tests de lixiviation) accélèrent les processus naturels et ne permettent pas d'évaluer le véritable devenir des scories. Cependant, ce genre d'expériences est utile pour simuler les changements potentiels des conditions du milieu.

Deux manifestations d'altération naturelle ont été observées dans les scories à Szklary. Il s'agit **(1)** d'un lessivage du Ca et du Mg dans le verre, et **(2)** d'une dissolution des sulfures.

Le risque environnemental de relargage des EPT est alors lié principalement à l'altération supergène des phases vitreuses des scories. Ces verres, en s'altérant, peuvent libérer les inclusions porteuses de EPT (sulfures et alliages des métaux) et provoquer leur altération ultérieure. Les EPT ainsi relargués peuvent alors entrer dans la chaîne alimentaire s'ils ne sont pas immobilisés dans des phases secondaires. Les zones de dissolution du verre sont pourtant rares, ce qui peut s'expliquer soit par le fait que les scories sont stockées à Szklary depuis seulement quelques décennies (< 80 ans) ou soit parce que les conditions locales ne sont pas favorables à leur l'altération.

Les résultats de cette étude mettent en évidence la présence de bouts de scories pyrométallurgiques provenant des haldes dans les sols cultivés aux alentours. La taille des phases porteuses des EPT dans ces scories est généralement inférieure à 50 µm. Outre ces fragments des scories, nous pouvons également soupçonner la présence dans les sols cultivés à Szklary, d'autres déchets industriels, tels des cendres volantes, dont la taille est largement inférieure à celle des fragments de scories et correspondrait à celle des inclusions micrométriques porteuses des EPT. Ces raisons démontrent le besoin d'outils de séparation à l'échelle micrométrique et d'observation à très haute résolution (MET) afin de caractériser plus précisément l'influence des déchets industriels sur l'environnement. Ces observations vont permettre de mieux connaître les mécanismes de l'altération supergène à l'échelle des cristaux, ce qui est essentiel pour définir précisément le devenir des phases porteuses des EPT.

CHAPITRE V

V. CHAPITRE V

MOBILITE DU NI ET DU CR ET DES AUTRES ELEMENTS POTENTIELLEMENT TOXIQUES : COMPARAISON D'UN ENVIRONNEMENT ANOMALIQUE NATUREL (SOL SUR ROCHE ULTRABASIQUE) AVEC DEUX ENVIRONNEMENTS ANTHROPISES (ANTROPOSOL INDUSTRIEL SUR LES HALDES ET SOL CONTAMINE CULTIVE PRES DES HALDES).

L'objectif de ce chapitre est de comparer la mobilité potentielle du Ni, Cr ainsi que des autres éléments potentiellement toxiques (EPT) présents dans l'environnement naturel (sol développé sur roche ultrabasique) et dans deux milieux anthropisés (le sol développé sur les déchets et le sol cultivé à côté des déchets exposé à la contamination par le matériel provenant des haldes). Pour cela, des extractions chimiques (séquentielles et sélectives) ont été effectuées. Ces méthodes ont été couplées avec des analyses de résidus solides d'extraction. Les résultats de cette partie sont détaillés dans l'article « **Solid speciation and mobility of potentially toxic elements from natural and contaminated soils: a combined approach.** » soumis à *Chemosphere*. L'article est précédé d'un résumé des principaux résultats obtenus et suivi des résultats supplémentaires concernant la spéciation du chrome par la méthode colorimétrique.

V.1. Généralités.

Les éléments potentiellement toxiques (EPT) peuvent avoir différentes origines dans les sols. Ils sont naturellement présents à cause de l'altération des roches mères qui les contiennent. Dans ce cas, les EPT ont une origine lithogénique correspondant au fond pédo-géochimique naturel local (Baize, 1997). Par ailleurs, les sols sont soumis à des apports d'EPT résultant des activités industrielles et agricoles. Les EPT ont alors une origine anthropique. Le devenir des EPT dans l'environnement diffère selon leur origine, naturelle (roche mère) ou anthropique (apports atmosphériques ou particuliers d'origine agricole ou industrielle) (Cornu and Clozel, 2000).

Le site étudié (Massif de Szklary) offre l'opportunité d'observer le comportement du Ni et du Cr ainsi que d'autres EPT provenant en même temps d'une origine naturelle et anthropique. Les sols développés sur une roche ultrabasique sont naturellement riches en Ni et Cr. Celui étudié à Szklary est éloigné des haldes et de l'usine d'extraction du Ni. Il est situé de telle sorte que l'on peut le considérer comme peu affecté par les activités humaines agricoles ou industrielles. Hormis le risque éventuel de contamination atmosphérique (toujours difficile à évaluer), ce site (noté n° 1) représente le fond pédo-géochimique local de la zone d'étude de Szklary. En revanche, les EPT présents dans des déchets industriels (scories et anthroposol sur les haldes) à Szklary ont une origine anthropique. Étant donné la topographie, ces déchets constituent une source potentielle de contamination pour les sols situés à proximité des haldes (contamination possible par érosion des déchets). Ces sols se sont développés en partie sur les serpentinites du massif de Szklary et en partie sur les sédiments Quaternaires constitués par des paléosols et altérites de serpentinites repris et déposés par le glacier. Les horizons superficiels labourés de ces sols renferment des fragments de scories industrielles provenant des haldes. Les EPT et en particulier Ni et Cr présents dans les sols cultivés à côté des haldes ont donc une origine mixte, naturelle et anthropique. D'une part ils sont naturellement présents en quantité importante dans les fragments de roches ultrabasiques. D'autre part ils proviennent de la contamination par les déchets constituant les haldes.

V.2. Teneurs en EPT des échantillons étudiés.

Les éléments potentiellement toxiques étudiés sont le nickel, le chrome, le cobalt, le cuivre, le plomb et le zinc. Bien que la teneur totale en EPT ne donne aucun renseignement sur la mobilité de ces éléments dans le sol ni sur leur biodisponibilité, même vis-à-vis des plantes (Cook and Hendershot, 1996), il est important de la présenter pour pouvoir comparer les différents environnements : naturel, anthropisé industriel et agricole contaminé. Les teneurs totales en EPT varient considérablement entre les différents environnements étudiés au sein du Massif de Szklary (Tableau V.1).

Tableau V.1. Teneurs totales en EPT dans les sols étudiés.

| | Ni | Cr | Co | Cu | Pb | Zn |
|---|------------------------|------|-----|------|------|-------|
| | (mg kg ⁻¹) | | | | | |
| Site 1 (sol sur roche ultrabasique, fond pédo-géochimique local – Figure II.2) | | | | | | |
| horizon A | 1362 | 2837 | 97 | 21 | 38 | 146 |
| horizon A/C | 2234 | 3082 | 146 | 15 | 15 | 91 |
| Site 2 (sol sur les haldes – profil D1 – Figure II.5) | | | | | | |
| horizon A | 58640 | 2117 | 389 | 5021 | 2182 | 37240 |
| horizon B/C | 23580 | 3655 | 280 | 4067 | 1402 | 23730 |
| Site 3 (sol cultivé près des haldes – Figure II.7) | | | | | | |
| L1 | 865 | 1021 | 48 | 36 | 43 | 253 |
| B1 | 271 | 1009 | 35 | 20 | 21 | 65 |
| B2 | 132 | 232 | 20 | 21 | 19 | 47 |
| ----- Variation latérale en fonction de la distance aux haldes ----- | | | | | | |
| L1 _(20 m) | 865 | 1021 | 48 | 36 | 43 | 253 |
| L1 _(70m) | 523 | 527 | 25 | 24 | 23 | 106 |
| L1 _(150m) | 669 | 937 | 30 | 25 | 23 | 114 |

L1_(70m) et L1_(150m) correspondent aux échantillons prélevés respectivement à 70m et 150m des haldes dans l'horizon L de labour du champs cultivé.

Concernant le sol qui représente le fond pédo-géochimique à Szklary (site 1), il présente des teneurs élevées en nickel, chrome et cobalt, ce qui est caractéristique de ce type de sol développé sur roches ultrabasiques (Brooks, 1987). Les teneurs en EPT dans l'anthroposol sol situé sur les haldes (site 2) dépassent largement celles du sol sur roche ultrabasique pour tous

les éléments étudiés (Tableau V.1). Le sol cultivé près des haldes (site 3) présente des teneurs moins importantes que celles du sol sur roche ultrabasique (site 1) en Ni, Cr et Co. Le sol cultivé n'est effectivement pas directement développé sur une roche ultrabasique. Le matériel parental glaciaire de ce sol est très hétérogène et contient des fragments de roches ultrabasiques riches en EPT. Cependant, les teneurs en Ni et Cr, 2 à 4 fois supérieures en surface qu'en profondeur (Tableau V.1) tendent à démontrer l'origine principalement anthropique de ces éléments. La contamination de ce sol par les déchets provenant des haldes est également démontrée par les débris de scories retrouvés dans l'horizon de labour. De même, les teneurs en Cu, Pb et Zn dans l'horizon de surface du sol cultivé sont plus importantes que dans le fond du profil et dans ce que l'on considère comme fond pédogéochimique (site 1). Cela suggère donc une contamination de ce sol par les matériaux constitutifs des haldes nettement plus riches en Cu, Pb et Zn. Pour confirmer la source de la contamination potentielle du site 3 par le tas de déchets, deux échantillons de l'horizon L localisés respectivement 70 et 150 mètres des haldes ont été analysés (Tableau V.1). Ces analyses n'indiquent pas de tendance simple de diminution des teneurs en EPT avec la distance aux haldes. Ils évoquent plutôt une origine en partie lithogénique du Ni, du Cr et du Co dans les sols cultivés.

V.3. Résultats des extractions séquentielles.

Pour raisonner sur l'impact environnemental des EPT quel que soit son origine, il est important de ne pas se contenter de considérer leur teneur totale mais d'avoir accès à leur répartition entre les diverses phases solides constitutives du sol. Cette répartition est appelée couramment « spéciation solide » (au sens large). Il s'agit d'une définition opérationnelle recouvrant la localisation de chaque élément dans les différentes phases solides (et non une spéciation physico-chimique au sens strict de ce terme).

Plusieurs échantillons de sol ont été soumis au schéma d'extraction chimique séquentielle de Kersten et Förstner (1986) adapté avec plusieurs répétitions afin d'analyser les résidus d'extraction obtenus à plusieurs stades de l'extraction (après les séquences 4, 5 et 6). Contrairement aux autres méthodes d'extractions séquentielles, ce protocole permet une ségrégation entre les oxydes de fer et les oxydes de manganèse. Il est ainsi possible de tester la stabilité et la spéciation des EPT dans les phases néoformées issues de l'attaque des oxydes puis des sulfures. Le protocole appliqué est décrit dans le chapitre matériels et méthodes (Chapitre II). Les échantillons sur lesquels les extractions ont été faites sont les suivants :

- deux horizons du sol sur roche ultrabasique représentant le fond pédo-géochimique local – **site 1**,
- deux horizons de l'anthroposol situé dans la partie ouest des haldes (profil D1) – **site 2**,
- un échantillon de l'horizon de la surface du sol cultivé situé près des haldes – **site 3**.

Les principaux résultats obtenus par l'extraction séquentielle, élément par élément sont présentés ci-dessous.

Rappel : fractions théoriquement extraites à chaque séquence du protocole

F1 – fraction échangeable, **F2** – fraction liée aux carbonates, **F3** – fraction liée aux oxy-hydroxydes de Mn, **F4** – fraction liée aux oxy-hydroxydes de Fe amorphes, **F5** – fraction liée aux sulfures et la matière organique, **F6** – fraction résiduelle.

V.3.1. Nickel.

Dans le sol sur roche ultrabasique (site 1), le nickel se répartit essentiellement dans la fraction liée aux sulfures et à la matière organique (F5) et dans la fraction résiduelle F6, et sous forme d'hydroxydes de manganèse F3 et de fer F4 (Tableau V.2 et Figure V.1). La quantité de nickel associée à la fraction F5 augmente en profondeur contrairement à celle liée à la fraction F4. Dans l'anthrosol (site 2) le nickel est essentiellement associé à la fraction résiduelle F6 (> 90 % ; Tableau V.2 et Figure V.1). Dans le sol cultivé (site 3), la distribution du nickel est similaire à celle de l'horizon A du sol sur roche ultrabasique. Le nickel est réparti dans ce sol entre les fractions F3, F4, F5 et F6 dans des proportions comparables (Tableau V.2 et Figure V.1). Les formes échangeables et carbonatées (fractions F1 et F2) constituent moins de 5% des formes du nickel dans tous les échantillons de sols analysés.

Tableau V.2. Répartition du nickel (mg kg^{-1}) dans les sols étudiés.

| Ni (mg kg^{-1}) | Site 1 | | Site 2 | | Site 3 |
|----------------------------|-------------|-----------|-------------|-----------|------------|
| | horizon A/C | horizon A | horizon B/C | horizon A | horizon L1 |
| F1 | 18,89 | 41,57 | 145,47 | 212,93 | 33,91 |
| F2 | 28,71 | 31,39 | 1093,81 | 1925,71 | 17,23 |
| F3 | 259,06 | 151,21 | 843,62 | 2232,57 | 211,15 |
| F4 | 157,35 | 387,64 | 284,40 | 436,15 | 218,77 |
| F5 | 1666,46 | 193,51 | 352,66 | 3316,08 | 351,95 |
| F6 | 906,16 | 381,11 | 29650,82 | 84775,85 | 238,61 |
| somme | 3036,63 | 1186,44 | 32370,78 | 92899,30 | 1071,63 |

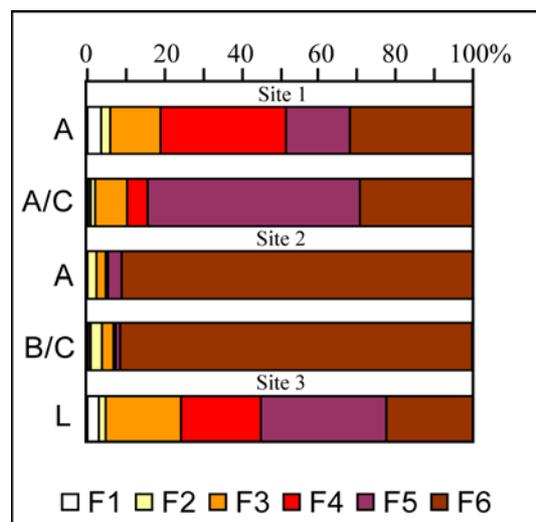


Figure V.1. Répartition du Ni dans les fractions extraites.

V.3.2. Chrome.

La fraction résiduelle domine fortement la spéciation du chrome dans tous les sols étudiés (Tableau V.3 et Figure V.2). La proportion de cette fraction est équivalente dans le sol sur roche ultrabasique et dans l'anthroposol (de 90 à 95 % de la teneur totale). Dans le sol cultivé, la fraction résiduelle constitue 76 % de la teneur totale. Le reste du chrome est contenu dans les fractions F2, F4 et F5 (Tableau V.3 et Figure V.2).

Tableau V.3. Répartition du chrome (mg kg^{-1}) dans les sols étudiés.

| Cr (mg kg^{-1}) | Site 1 | | Site 2 | | Site 3 |
|----------------------------|-------------|-----------|-------------|-----------|------------|
| | horizon A/C | horizon A | horizon B/C | horizon A | horizon L1 |
| F1 | 3,67 | 2,49 | 0,21 | 0,52 | 3,37 |
| F2 | 1,01 | 1,07 | 4,34 | 6,96 | 23,74 |
| F3 | 2,60 | 0,88 | 0,34 | 0,71 | 1,99 |
| F4 | 64,15 | 46,59 | 118,98 | 87,58 | 48,04 |
| F5 | 94,65 | 62,38 | 13,23 | 144,64 | 98,35 |
| F6 | 2568,94 | 2346,49 | 3431,77 | 2018,91 | 556,82 |
| somme | 2735,02 | 2459,90 | 3568,87 | 2259,32 | 732,31 |

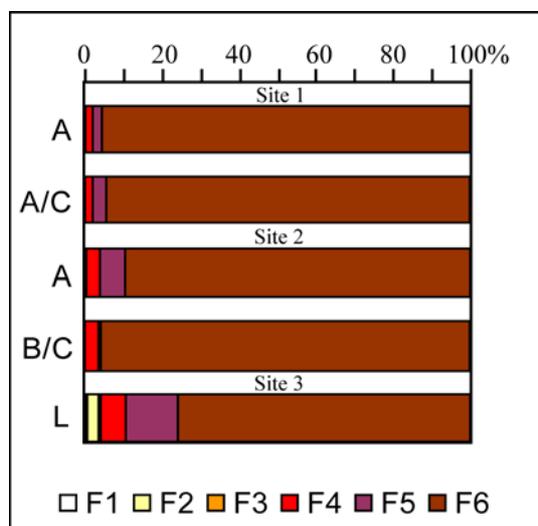


Figure V.2. Répartition du Cr dans les fractions extraites.

V.3.3. Cobalt.

Dans la partie basse du sol sur roche ultrabasique, le cobalt est associé à la fraction F5 (75%) et à la fraction résiduelle F6 (23% de la teneur totale ; Tableau V.4 et Figure V.3). Dans l'horizon A de ce sol, la quantité de Co est plus forte dans la fraction liée aux oxy-hydroxydes de Mn (F4 ; 66%) et dans la fraction liée aux oxy-hydroxydes de Fe amorphes (F5 ; 22%). Pourtant la proportion de la fraction résiduelle reste significative (15 % ; Tableau V.4 et Figure V.3). La plus grande quantité de cobalt dans l'anthroposol se trouve dans la fraction résiduelle F6 (78 – 87 %) et dans la fraction liée aux sulfures et la matière organique (4 – 15%). Les proportions de cobalt dans les fractions F1 à F4 sont comparables (Tableau V.4 et Figure V.3). Dans le sol cultivé, le cobalt présente le même comportement que dans l'horizon A du sol sur la roche ultrabasique.

Tableau V.4. Répartition du cobalt (mg kg^{-1}) dans les sols étudiés.

| Co (mg kg^{-1}) | Site 1 | | Site 2 | | Site 3 |
|----------------------------|-------------|-----------|-------------|-----------|------------|
| | horizon A/C | horizon A | horizon B/C | horizon A | horizon L1 |
| F1 | 0,15 | 0,12 | 1,04 | 1,24 | 0,34 |
| F2 | 0,53 | 1,35 | 8,14 | 12,25 | 0,96 |
| F3 | 2,41 | 65,74 | 15,19 | 13,94 | 28,97 |
| F4 | 0,26 | 22,00 | 1,03 | 0,79 | 8,54 |
| F5 | 159,43 | 6,95 | 10,91 | 53,13 | 4,19 |
| F6 | 48,73 | 14,65 | 249,41 | 268,65 | 6,05 |
| somme | 211,50 | 110,80 | 285,71 | 350,00 | 49,06 |

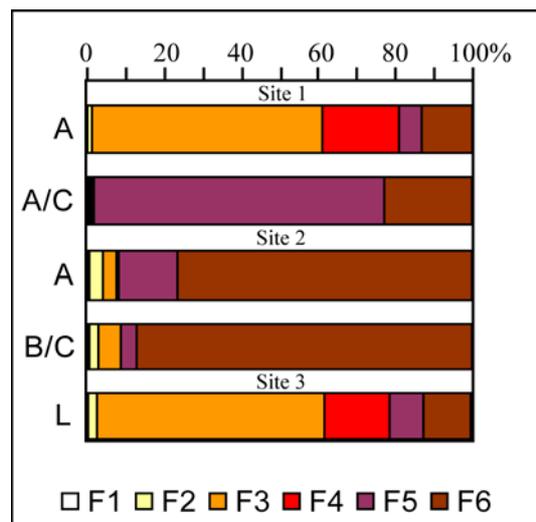


Figure V.3. Répartition du Co dans les fractions extraites.

V.3.4. Cuivre.

Dans l'horizon A du sol sur roche ultrabasique, le cuivre est réparti entre la fraction associée aux carbonates (F2), celle liée aux oxy-hydroxydes de fer (F4) et la fraction résiduelle (F6) approximativement dans les mêmes proportions (Tableau V.5 et Figure V.4). Par contre, dans la partie basse du profil le cuivre est essentiellement contenu dans la fraction résiduelle (63 %). De plus il est associé aux fractions liées aux carbonates (F2 ; 17 %) et aux sulfures/matière organique (F5; 14%). La fraction résiduelle domine légèrement la spéciation du cuivre dans l'anthrosol. Le reste du Cu est généralement contenu dans les fractions F2 et F5. La proportion de la fraction échangeable dans l'anthrosol devient assez importante et peut atteindre 11% de la teneur totale (Tableau V.5 et Figure V.4). Dans le sol cultivé, le cuivre se distribue dans toutes les fractions sauf F2, et majoritairement dans F5 comme dominante (47%). La teneur du cuivre contenue dans la fraction échangeable est remarquable par rapport à celle des autres métaux (Tableau V.5 et Figure V.4).

Tableau V.5. Répartition du cuivre (mg kg^{-1}) dans les sols étudiés.

| Cu (mg kg^{-1}) | Site 1 | | Site 2 | | Site 3 |
|----------------------------|-------------|-----------|-------------|-----------|------------|
| | horizon A/C | horizon A | horizon B/C | horizon A | horizon L1 |
| F1 | 0,06 | 0,01 | 355,33 | 140,50 | 7,24 |
| F2 | 3,35 | 9,56 | 901,55 | 2312,78 | 0,68 |
| F3 | 0,41 | 0,09 | 54,53 | 325,83 | 4,39 |
| F4 | 0,65 | 6,55 | 92,12 | 92,07 | 11,28 |
| F5 | 2,89 | 0,26 | 640,90 | 1132,74 | 25,57 |
| F6 | 12,58 | 6,01 | 1129,15 | 2590,82 | 5,36 |
| somme | 19,94 | 22,48 | 3173,59 | 6594,73 | 54,53 |

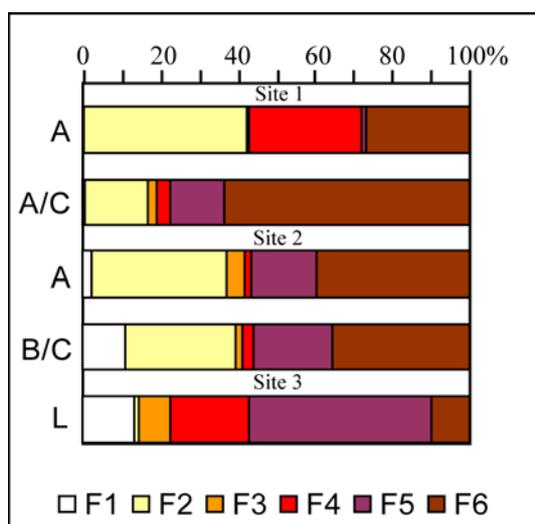


Figure V.4. Répartition du Cu dans les fractions extraites.

V.3.5. Plomb.

Dans le sol sur roche ultrabasique, le plomb se trouve dans les fractions liées aux oxyhydroxydes de manganèse (F3) et de fer (F4). La fraction résiduelle joue aussi un rôle important (Tableau V.6 et Figure V.5). Les fractions carbonatée (F2) et résiduelle (F6) dominent nettement la spéciation du plomb dans l'anthroposol est constitué respectivement 40 à 46% et 41 à 56 % de la teneur totale du Pb (Tableau V.6 et Figure V.5). Le plomb dans le sol cultivé est principalement associé à la fraction F5 (41 %) et la proportion de Pb échangeable (F1) est particulièrement importante dans ce sol (35% ; Tableau V.6 et Figure V.5).

Tableau V.6. Répartition du plomb (mg kg^{-1}) dans les sols étudiés.

| Pb (mg kg^{-1}) | Site 1 | | Site 2 | | Site 3 |
|----------------------------|-------------|-----------|-------------|-----------|------------|
| | horizon A/C | horizon A | horizon B/C | horizon A | horizon L1 |
| F1 | 0,01 | 0,01 | 23,22 | 179,25 | 31,13 |
| F2 | 0,03 | 0,41 | 775,78 | 3145,52 | 3,09 |
| F3 | 8,71 | 5,42 | 12,26 | 62,49 | 7,87 |
| F4 | 8,19 | 21,71 | 27,71 | 78,28 | 5,59 |
| F5 | 0,51 | 0,93 | 0,92 | 602,17 | 36,49 |
| F6 | 5,24 | 5,53 | 1068,17 | 2727,77 | 5,17 |
| somme | 22,69 | 34,01 | 1908,05 | 6795,48 | 89,33 |

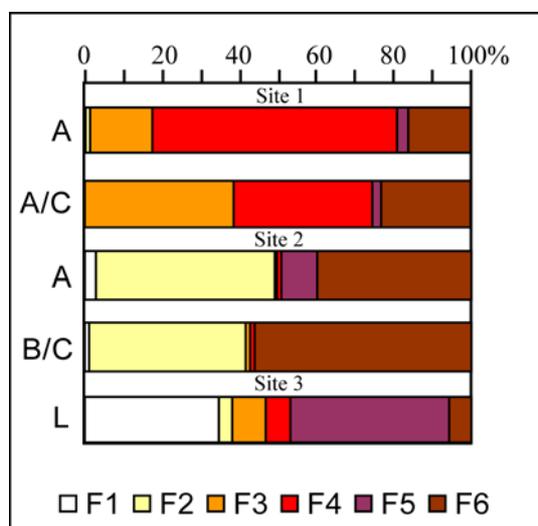


Figure V.5. Répartition du Pb dans les fractions extraites.

V.3.6. Zinc.

La plus grande partie du zinc dans le sol sur roche ultrabasique est contenue dans la fraction résiduelle (F6 ; 62-80 % de la teneur totale). Le reste du zinc dans le fond pédo-géochimique (site 1) se répartit entre les fractions F3 (6-21%), F4 (4-5%) et F5 (8-10% ; Tableau V.7 et Figure V.6). Le zinc est largement associé à la fraction carbonatée F2 dans l’anthroposol (37-49 %). De plus, les fractions échangeable F1 et résiduelle F6 jouent également un rôle important et contiennent respectivement de 20 à 24 % et 13 à 14% du Zn (Tableau V.7 et Figure V.6). Dans le sol cultivé, le zinc est majoritairement associé aux oxy-hydroxydes de manganèse (F3) et de fer (F4). La proportion de la fraction résiduelle F6 reste significatif (18%), même si la fraction carbonatée (F2) porte aussi de notables proportions du Zn (8% ; Tableau V.7 et Figure V.6).

Tableau V.7. Répartition du zinc (mg kg^{-1}) dans les sols étudiés.

| Zn (mg kg^{-1}) | Site 1 | | Site 2 | | Site 3 |
|----------------------------|-------------|-----------|-------------|-----------|------------|
| | horizon A/C | horizon A | horizon B/C | horizon A | horizon L1 |
| F1 | 0,20 | 0,58 | 3867,26 | 7860,46 | 1,47 |
| F2 | 0,09 | 2,44 | 7230,54 | 15863,01 | 18,70 |
| F3 | 4,93 | 13,62 | 5234,22 | 3678,83 | 37,93 |
| F4 | 3,70 | 3,20 | 7,97 | 0,00 | 120,96 |
| F5 | 8,54 | 5,28 | 194,39 | 847,80 | 3,78 |
| F6 | 71,70 | 40,30 | 2838,30 | 4348,70 | 39,40 |
| somme | 89,16 | 65,43 | 19372,68 | 32598,80 | 222,23 |

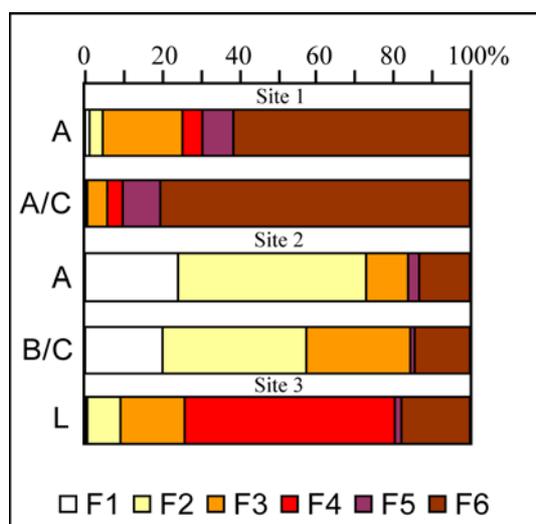


Figure V.6. Répartition du Zn dans les fractions extraites.

V.4. Résultats des analyses de résidu solide d'extraction.

Les extractions séquentielles, bien que controversées, restent une méthode simple de mise en œuvre et de ce fait couramment utilisées pour déterminer la spéciation des éléments potentiellement toxiques. Les limites de ces méthodes les plus souvent discutées sont : (1) les phénomènes de refixation des éléments extraits, (2) la non-sélectivité des réactifs, (3) l'efficacité relative de l'extractant vis-à-vis de la nature de l'élément et (4) la multitude des protocoles proposés (Belzile et al., 1989; Cornu and Clozel, 2000; Kheboian and Bauer, 1987; Kim and Fergusson, 1991). Dans le cas des extractions séquentielles, l'élément est sorti de son contexte structural par attaques chimiques et l'analyse de sa spéciation reste indirecte. C'est pourquoi les méthodes physiques et directes d'analyse permettent d'affiner la connaissance des porteurs d'EPT dans les sols étudiés. Nos résultats montrent, comme indiqué par Cornu et Clozel (2000) et Cornu *et al.* (2006), que le couplage avec l'analyse du résidu des extractions par des méthodes chimiques et physiques directes s'avère donc indispensable à la détermination de la spéciation des EPT et à un meilleur contrôle de la qualité des extractions.

Les analyses minéralogiques (DRX, MEB-EDS, microsonde électronique, spectroscopie RAMAN) du résidu solide d'extraction ont été effectuées pour tous les échantillons. L'étude des résidus a été faite après la 4^{ème}, la 5^{ème} et la 6^{ème} étape de chaque extraction séquentielle.

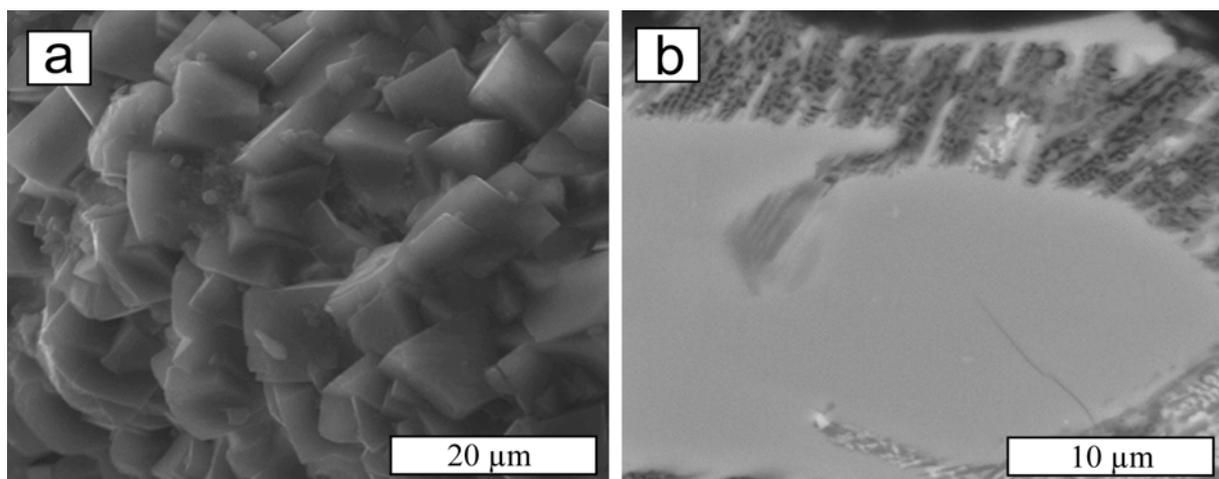


Figure V.7. Images MEB des résidus de l'extraction après l'étape F4. (a) petits cristaux d'oxalate de Mg néoformés pendant l'extraction (sol sur roche ultrabasique, image MEB-SE), (b) cristal d'un pyroxène affecté par les extractants au cours l'extraction (anthroposol, image MEB-BSE).

Les analyses effectuées par la DRX ont montré la présence de phases organiques (oxalates) néoformées dans le résidu d'extraction pour l'échantillon de sol sur roche ultrabasique et pour l'anthroposol. L'étude MEB a ensuite révélé que dans les échantillons provenant du site 1, des oxalates de Mg sont présents sous forme de petits cristaux (jusqu'à 20 μ m ; Figure V.7a). De plus, les analyses chimiques effectuées à la microsonde électronique ont démontré que ces phases peuvent contenir des quantités importantes de nickel (jusqu'à 2.12 % de NiO). Les observations et les analyses chimiques réalisées au MEB et à la microsonde ont également montré que les phases bien cristallisées (*i.e.* spinelle, pyroxène ; Figure V.7b) sont déjà affectées pendant la 4^{ème} étape d'extraction qui ne devrait pourtant théoriquement attaquer que les oxydes de Mn (fraction F4). Les analyses de résidus d'extraction ont été particulièrement utiles pour déterminer l'effet des extractants sur les phases qui ne sont pas habituellement considérées dans le protocole d'extraction (oxydes du Ni et Zn, phases métalliques dans l'anthroposol). L'étude par la diffraction des rayons X ainsi que les observations MEB des résidus d'extraction issus des échantillons d'anthroposol ont montré que l'oxyde de Ni et le nickel métallique restent peu affectés par le protocole d'extraction et disparaissent seulement après la dernière étape (dans la fraction résiduelle F6). En revanche, l'oxyde de Zn (zincite) est moins résistant que la bunsenite (NiO) et n'est plus présent que dans le résidu obtenu après la quatrième étape d'extraction.

V.5. Article: Solid speciation and mobility of potentially toxic elements from natural and contaminated soils: a combined approach.

The article submitted to *Chemosphere* on 14th December 2007

*Authors: J. KIERCZAK, C. NEEL, U. ALEKSANDER – KWATERCZAK, E. HELOS-RYBICKA, H. BRIL
and J. PUZIEWICZ,*

ABSTRACT

The study area (Szklary Massif, SW Poland) comprises three sites of different soil provenance: (1) natural serpentine Cambisol, (2) anthroposol situated on waste dump and (3) cultivated Inceptisol developed on glacial tills next to the dump. Potentially toxic elements (PTE) have either lithogenic or anthropogenic origins in these sites. The chemical partitioning of Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn among solid forms was determined by sequential extractions coupled with direct mineral identifications (SEM, EMPA and XRD). Examination of solid residues after several extraction steps was conducted as to discuss the indirect speciation obtained by the extraction method. Total concentrations of PTE having anthropogenic origin greatly exceed those of lithogenic origin. Mobility of studied PTE is variable in the different environments except for Cr which is always mostly found in residual fractions of extractions. Cu and Pb are more mobile than Cr and Co in all soils. Zn is more stable (Cu>Pb>Ni>Co>Zn>>Cr) in the serpentine soil and cultivated epipedon (Pb>Cu>Zn>Ni>Co>>Cr) than in the anthroposol (Zn>Cu>Pb>Ni>Co>>Cr). PTE of lithogenic origin are generally less mobile than those from anthropogenic origin except Ni which is more mobile in the serpentine soil. Nonetheless, mineral forms of metals better determine their mobility than metal origin. Identification by direct methods of the PTE mineral form was not possible for metals present at low concentrations (Cu, Pb). However, direct mineralogical examinations of the solid residues of several extractions steps improved the assessment of the PTE solid speciation and mobility, particularly for Ni, Cr and Zn.

Keywords: combined approach, sequential extraction, potentially toxic elements, metal mobility, mineralogy.

V.6. Spéciation du Cr dans les sols étudiés.

Le chrome est présent en quantités importantes dans tous les échantillons provenant de la zone d'étude. Dans les horizons de surface du sol brun sur roche ultrabasique (site 1) et de l'anthrosol développé sur les haldes (site 2) il atteint jusqu'à 2800 mg kg⁻¹ tandis que dans le sol cultivé (site 3), la teneur maximale en Cr n'atteint que 1000 mg kg⁻¹ (Tableau V.11). Le chrome est un élément de transition qui existe naturellement sous plusieurs états d'oxydation de 0 à +6. Les états les plus stables sont les espèces +3 et +6 dits trivalents et hexavalents. Alors que le Cr (III) est un oligo-élément essentiel pour les organismes vivants, le Cr (VI) est reconnu comme hautement toxique. Il est donc important de doser ces deux formes du chrome de façon précise.

La détermination du chrome hexavalent a été effectuée par une méthode colorimétrique (Centre_D'Expertise_en_Analyse_Environnementale_du_Québec, 2004) pour les trois échantillons de sol (horizons de surface) provenant de chaque site étudié au sein du Massif de Szklary (Tableau V.11).

Tableau V.11. Teneur totale du chrome (mg kg⁻¹) et concentration du Cr (VI) dans les sols étudiés. La valeur pour le Cr (VI) représente la moyenne de 8 mesures ± l'écart type. (<LD inférieur à la limite de détection).

| | Cr total (mg kg ⁻¹) | Cr (VI) (mg kg ⁻¹) |
|------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Site 1 | | |
| Horizon A | 2837 | 3,55 ± 0,07 |
| Site 2 | | |
| Horizon A | 2117 | <LD |
| Site 3 | | |
| Horizon L ₁ | 1021 | <LD |

L'extraction sélective par digestion alcaline (0,5 mol L⁻¹ NaOH + 0,28 mol L⁻¹ Na₂CO₃) permet d'estimer la teneur en chrome hexavalent dans les sols étudiés. Les résultats obtenus ont montré que les teneurs en Cr (VI) dans tous les échantillons sont négligeables (Tableau V.11 ; la limite de détection pour cette méthode est de 3 mg kg⁻¹). Il est bien connu que le Cr (III) est relativement immobile dans les sols et dépend de la forme sous laquelle il est présent

(Fendorf, 1995). La solubilité du Cr (III) augmente notablement dans des conditions de pH inférieures à 5,5 et légèrement des conditions supérieures à 8 (Rai et al., 1989). A Szklary, le Cr est présent majoritairement dans des oxydes bien cristallisés (spinelles) donc sous forme de Cr (III). De plus, les conditions de pH dans les sols sont comprises entre 5,5 et 7, à l'exception de l'anthroposol (site 2) où les valeurs de pH dépassent 8. Ces raisons expliquent que nous n'ayons pas observé de Cr (VI) dans les sols à Szklary. Par ailleurs, l'oxydation du Cr (III) en Cr (VI) peut être induite par des réactions avec des oxydes et hydroxydes de manganèse présents dans les sols (Kozuh et al., 2000). Dans notre cas, peu d'oxydes de manganèse ont été observés, ce qui conforte l'absence du Cr (VI) dans les sols étudiés.

V.7. Conclusion.

La mobilité potentielle du Ni et du Cr, ainsi que celle des autres éléments potentiellement toxiques (EPT) présents dans les trois milieux au sein du Massif de Szklary, a été étudiée par des extractions chimiques. De plus, les résidus solides des extractions séquentielles ont été analysés par des méthodes minéralogiques directes afin d'affiner la connaissance des porteurs d'EPT dans les sols étudiés.

Les deux approches minéralogiques et chimiques ont donné des résultats concordants et complémentaires. Alors que les observations minéralogiques (chapitres III et IV) des différents sites fournissent une indication qualitative de la stabilité effective des métaux dans les conditions superficielles actuelles à Szklary, les analyses chimiques permettent de préciser la spéciation solide des métaux de manière quantitative. En outre, l'étude complémentaire des résidus après extractions met en évidence plusieurs limites de la méthode de spéciation solide par extractions séquentielles : (1) la non-sélectivité des réactifs visible, dans notre cas, l'extractant sensé n'attaquer que les oxydes amorphes, attaque également des oxydes très bien cristallisés tels que les spinelles ; (2) des mécanismes de re-fixation des métaux extraits par des phases néoformées telles que les oxalates. De plus, l'analyse minéralogique des échantillons avant l'extraction s'est révélée essentielle dans le cas de l'anthroposol, pour déterminer l'effet des réactifs employés dans le protocole d'extraction séquentielle, sur des phases exotiques présentes en grande quantité dans les déchets (i. e. bunsenite, zincite, Ni métallique). L'ensemble de ces résultats indiquent la nécessité d'un couplage des méthodes chimiques (extraction séquentielles ou sélectives) et physiques (DRX, MEB, microsonde électronique) pour une évaluation précise de la mobilité des EPT.

Cette étude a montré que nombreux facteurs déterminent la mobilité des EPT à Szklary. Parmi ces facteurs, la forme minéralogique et la stratification du matériau parental sont les plus importantes. Le chrome est contenu dans des oxydes bien cristallisés (spinelles) dans les trois milieux étudiés. Son origine reste alors non déterminante sur sa mobilité. De plus, dans les sols étudiés, la totalité du chrome est présente sous sa forme stable Cr (III). Malgré son origine anthropique, le nickel présent dans le milieu anthropisé (associé à la fraction résiduelle) est moins mobile que le nickel existant dans le sol sur serpentine (qui est lié aux oxy-hydroxydes amorphes et à la fraction organique/sulfure). De plus, nos résultats confirment le rôle de la matière organique dans la distribution de Cu et Zn. Cette étude souligne la nécessité de tenir compte de la spéciation solide des EPT pour préciser leur risque environnemental. Les fortes concentrations de certains EPT n'impliquent pas forcément un impact négatif tant que ces éléments sont piégés dans des phases minérales stables (ex : Cr, à la fois dans les environnements anthropogénique et naturel). D'un autre côté, de plus faibles teneurs (ex. Cu, à la fois dans les environnements anthropogénique et naturel) associées à une spéciation dominée par les fractions biodisponibles (échangeable et facilement réductible) ou par des fractions facilement mobilisables en cas de changement des conditions du milieu (fraction carbonatée) peuvent présenter un risque environnemental important. De la même manière, alors que le nickel présent dans l'anthroposol étudié est surtout associé à la fraction résiduelle (>90%), on observe également des teneurs significatives en Ni dans les fractions biodisponibles, ce qui peut alors induire des effets négatifs sur l'environnement.

Cette étude a permis de mettre en évidence que les anthroposols situés sur les haldes à Szklary contiennent également d'autres EPT (*i.e.* Cu, Pb, Zn). Ces éléments sont présents à des teneurs plus importantes dans le sol cultivé (site 3) que dans le fond pédo-géochimique (site 1), ce qui confirme les effets négatifs des haldes sur les sols aux alentours. Par ailleurs, des proportions des ces métaux (jusqu'à 50 % de la teneur totale d'un élément) sont contenues dans des fractions facilement mobilisables par l'eau ou les racines des plantes (*i.e.* fraction échangeable et/ou liée aux carbonates). C'est notamment le cas de Pb et Cu, pour lesquels aucun porteur concentré n'a été identifié lors de l'analyse minéralogiques des phases solides des déchets (chapitre IV). La méthode de spéciation par extraction séquentielle reste donc un outil intéressant à mettre en œuvre pour évaluer le risque environnemental posé par des éléments métalliques.

CONCLUSION GENERALE

VI. CONCLUSION GENERALE

The aim of the study was to investigate the distribution and mobility of Ni and Cr in rocks, soils, and industrial waste from the Szklary Massif. The investigated area constitutes a single macro environment characterized by occurrence of Ni and Cr from both lithogenic and anthropogenic origins. Speciation and mobility of Ni and Cr from materials of different provenance is affected by specific land use (fallow land or cropped field) and submitted to the same local climatic conditions. The new approach of this study is to compare behavior of Ni and Cr in three ecosystems (site 1, 2, and 3; Figure VI.1) derived from two main types of materials (of natural and industrial origin) but undergoing the same environmental conditions. PTE bearing materials (*i.e.* serpentinites, serpentine soils, slags and anthroposols), having either lithogenic or antropogenic origin, are generally studied separately.

Ni and Cr-bearing minerals present in the two types of studied materials are characterized using analytical instrumental methods such as X-ray diffraction, scanning electron microscopy, electron microprobe analyses and Raman spectroscopy. Their transformation into secondary phases further gives an insight of the Ni and Cr behavior during weathering of the two materials and during subsequent pedogenesis. The complementary chemical extractions provide information about the actual solid speciation of Cr, Ni, and of other elements (Co, Cu, Pb and Zn) as well as about mobility and forthcoming impacts of potentially toxic elements (PTE) of different origin. Furthermore, mineralogical analysis of solid residues from the sequential extractions allows controlling indirect methods which are usually applied without any direct control of the extractant efficiency. Comparison of results obtained with these two approaches is a contribution to improve methods usually applied in risk assessment related to PTE contamination of the environment.

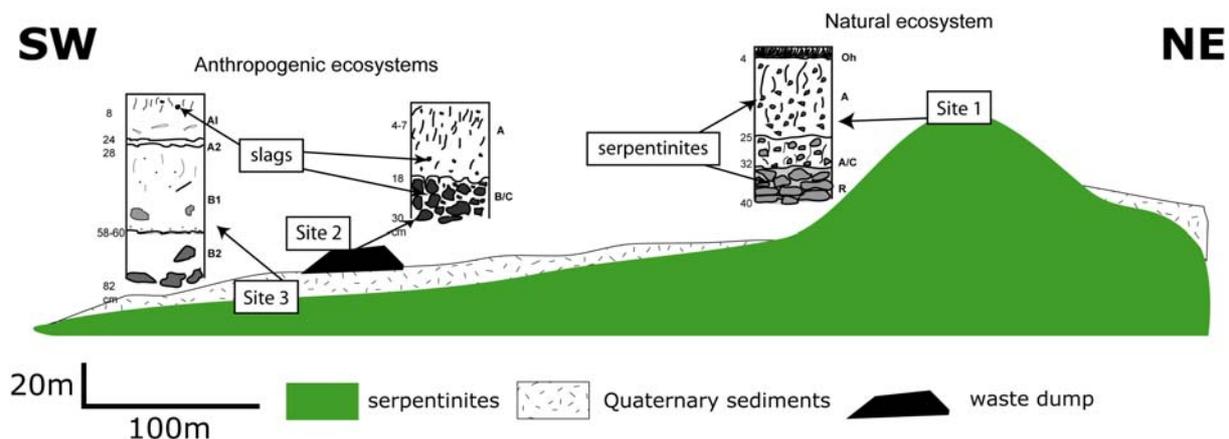


Figure VI.1. Schematic cross section of the Szklary Massif showing the relative position of the three investigated sites of different provenance.

The site 1 corresponds to the local background ecosystem. It is a naturally structured Ni-Cr anomaly that have not (or only to a negligible extent) been affected by human activities. It is composed of ultrabasic rocks and serpentine soil derived from them slightly mixed with glacial material. This system is relatively old (ca 20000 years) and covered by natural vegetation (grass and rarely small birch trees).

The site 2 comprises waste dump, well defined topographically (Figure VI.1) and mainly composed of pyrometallurgical slags. Surface of the heap is covered by a thin soil layer of undetermined origin. This anthroposol has lately been colonized by vegetation such as grass and birch trees. The ecosystem of site 2 is highly affected by the local industrial activities and main purpose, about this site, remains the long-term metal stabilization in the heap. However, due to ongoing prices of metals, a new scientific goal arises as a perspective from the present study. Recent investigations explore the Ni and Cr remaining in the waste and concentrated in the anthroposol above the dump materials. It is of great importance to study if Ni and Cr can be extracted within the same industrial process from the waste, in contrast to natural ores.

The third site occurring within investigated area is a cultivated soil located in direct downstream position from the heap, 50 m next to the dump and 20 m beneath (Figure VI.1). The site 3 represents main environmental interest because it is directly exposed to contamination by waste materials coming from the dump (presence of slag particles in the topsoil). It is also highly affected by the local agricultural practices. Intensification of crops generally leads to the acidification of soil and to increase of turnover rates for organic and inorganic compounds. As the dump material is directly in contact with the cropped fields, any

changes in agricultural practices may affect change in actual Ni and Cr speciation and in consequence introduce these metals into the food chain.

Table VI.1. General characteristics of three investigated sites in Szklary Massif.

| | Origin of parent material | Age of soil | Vegetation | General soil characteristics | | | |
|---------------|---------------------------|---------------|--------------------|------------------------------|--------------|---------|-----------|
| | | | | pH | drainage | texture | thickness |
| Site 1 | lithogenic | <20000 yrs | grass | neutral | well drained | silty | < 40 cm |
| Site 2 | anthropogenic | <80 yrs | grass, birch trees | slightly basic | well drained | silty | < 40 cm |
| Site 3 | mixed | 0 – 20000 yrs | corn, cereals | neutral | well drained | silty | > 1 m |

In spite of these differences, the three studied ecosystems display common macroscopic parameters (Table VI.1) such as a silty soil texture, well drained fluffy soil layers, important organic matter contents and slightly basic pH values. Some similarities are also observed at the micro scale: forsterite is common Ni bearing phase in all three ecosystems while spinel group phases constitute the main Cr-bearing minerals in all investigated sites. Therefore, the Szklary Massif environment allows comparison of the fate of similar Ni and Cr bearing phases derived from two different parent materials exposed at the same climatic conditions. However, at the same time, the Ni and Cr carriers evolve in three distinct ecosystems representing specific environments at macroscopic scale and contrasted weathering context at microscopic scale.

Many factors (*i.e.* pH, climatic conditions etc.) govern the fate of Ni and Cr in soils. Understanding the most important of them helps in controlling the environmental risks related to the different human activities (Ni extraction and agriculture).

The mineralogical study shows that Cr – carriers from all sites do not undergo weathering. Chromium mostly occurs in spinel group phases in all three investigated sites within the Szklary Massif. These from natural ecosystem (site 1) correspond to Cr – magnetites whereas those occurring in the pyrometallurgical slags (site 2) display various compositions between

chromite and Mg – chromite. Cr is also present in subordinate amounts in clinochlore in the natural environment (site 1). Spinels are known to be resistant to weathering under temperate climatic conditions. Even clinochlore, generally considered to be sensitive to supergene alteration, remains unweathered in the A horizon of the serpentine soil in Szklary. Such behaviour may be explained by the texture of the ultrabasic parent rock. Clinochlore most often forms grains which are partially embedded by Cr – magnetite. Since the latter is highly resistant to weathering it protects coexisting clinochlore from secondary transformations. Climatic conditions are also known to influence the rate of mineral supergene alteration. Spinels which are highly resistant to weathering under temperate climate, undergo secondary transformations under tropical conditions. Nevertheless, in the cold temperate climate prevailing in Szklary, the mineral form of Cr-carriers remains the decisive factor governing mobility of this element. Chemical extractions associated with mineralogical studies confirmed the predominant trapping of Cr as its non-hazardous form Cr (III). The toxic Cr (VI) form was not detected using quantitative approaches (always below or on the detection limit of selective extractions). Lack of the highly toxic Cr species reduces potential environmental impact of this element in Szklary.

Nickel initially occurs in silicates and well crystallized oxides in natural ecosystem (site 1), whereas in anthropogenic materials (site 2 & 3), it is frequently incorporated within phases generally considered as potentially reactive (sulfides and alloys of Ni and Fe) and rarely appears in silicates (forsterite). Numerous secondary minerals are formed during weathering of the ultrabasic rock (site 1). These phases immobilize part of the Ni which has been released during transformation of primary Ni carriers. The partially serpentinized peridotite from the site 1 undergoes classical weathering scheme, common for all serpentinized rocks. However, in the relatively dryer and colder variety of temperate climate prevailing in Szklary, weathering seems to be slowed down compared to other serpentine sites located in warmer parts of Western Europe (*e.g.* French Massif Central, NW Italy *etc.*).

Although all investigated sites are subjected to the same climatic conditions and display some common features (Table VI.1) at macro and microscale, the three ecosystems in Szklary do not correspond to the same period of time. The site 1 represents long term behaviour of Ni whereas sites 2 & 3 give short term fate of this element. Forsterite which is a common Ni bearing phase in both studied materials confirms the limitation of such comparison of sites. This, from natural environment always displays some weathering features while olivine present within weathered rims of glassy slag and occurring in the cultivated soil is always

unweathered. However, sequential extractions experiments allow neglecting the factor of time since they give an insight of the potential mobility of PTE in all investigated ecosystems. The Ni mobility, as seen by the chemical methods, is potentially more important in the natural (site 1) than in the anthropogenic (sites 2 & 3) environments. Nevertheless, the relative vertical variations of Ni contents in soils at macroscale, linked with the early weathering features of primary Ni-sulfides and lack of the secondary minerals, immobilizing Ni at microscale, still evidence that part of this element must have been liberated into the environment. Our study points out that textural relationship between the parent material constituents and their relative proportions strongly influence their rate of weathering in addition to the effect of climate. Although known to be highly susceptible to weathering, forsterite from the natural ecosystem (site 1) does not display weathering features when it is recovered by a rim of deuteric iddingsite. Moreover, primary Ni carriers occurring in sites 2 & 3 are considered as potentially reactive but only display early weathering features. Sulfides and alloys of Ni are embedded within stable silicates or in the slag glass thus their potential reactivity is limited. Indirect environmental risk can be related to the glass weathering over the long term, which may liberate the small inclusions of sulfides and alloys. Other factors controlling the mobility of Ni are pH, organic matter content and turnover which are largely influenced by agricultural treatments. Actual high pH and organic matter contents are responsible for low rate of weathering of the slag glass whereas agricultural operations (*e.g.* soil tillage) accelerate secondary transformations of slag constituents by increasing their contact with the soil solution.

Comparison of distribution and mobility of Ni and Cr with different origins provides notable information. However, we should remember that investigation of materials of lithogenic provenance represents the ultimate stages of long term processes while those of anthropogenic origin only show early stages after short term processes. In order to complete such kind of investigations, it may be useful to analyze the actual phytodisponibility of PTE in whole investigated area. To achieve this objective, identical plants from natural and anthropogenic environments could be analysed in order to investigate if PTE being of different origins have similar effects on vegetation and translocate in similar amounts in plants. Furthermore, complementary characterizations of the environmental risks related to the waste dump materials (slags and anthroposols) may be forecasted using leaching tests. This approach allows prediction of environmental hazard related to changes of conditions on the waste heap

surface or in surroundings. Similar leaching experiments can be applied for the natural soil next to the dump in order to verify how changes in pH or in fertilizer addition may influence the fate of PTE in the cultivated fields.

This study clearly demonstrates that a multidisciplinary approach gives concordant and complementary results which are useful to assess the potential mobility of PTE. The direct mineralogical approach consisting of characterization of primary and secondary mineral phases provides qualitative information about the PTE stability in minerals, while the chemical extractions specify the solid speciation of PTE in a quantitative way. The complementary mineralogical investigations of solid residues after extraction highlight undesirable phenomena (non-selectivity of reactants, PTE redistribution etc...) occurring during the indirect chemical approach and are useful to better understand effects of reactants. However, some limits of the microscopic approach have been evidenced. Complementary characterisation at the nanoscale is required for some authigenic phases from the natural material (smectites) as well as for some phases from the anthropogenic material (glass weathering products). These studies require very sensitive methods (X-ray micro diffraction, TEM and very fine separations of clay fractions $< 0.5 \mu\text{m}$) which would precise the weathering mechanisms at the crystal scale. Furthermore, they would improve the assessment of environmental risks since very small amounts of extremely toxic elements or nanometric bearing phases present hazardous impacts. Some highly toxic species such as Cr (VI), may only shortly and in very small amounts occur during weathering processes. Therefore use of additional tools such as spectroscopic methods (EXAFS, XANES) could help to answer the questions about changes in speciation of some elements of particular interest within intermediate stages of alteration.

The most important conclusion and long term perspective arising from this work is the necessity of detailed descriptions and examinations of similar sites submitted to different climatic conditions where PTE (particularly Ni and Cr) derive from different sources (lithogenic and antropogenic). Such kind of comparative studies will allow understanding and completing our knowledge about mechanisms governing PTE distribution depending on conditions in the study area. It also gives useful information helping to prevent negative effects related to PTE contamination.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- Abzalov, M.Z., 1998. Chrome-spinels in gabbro-wehrlite intrusions of the Pechenga area, Kola Peninsula, Russia: emphasis on alteration features. *Lithos*, 43(3): 109-134.
- Adamo, P., Denaix, L., Terribile, F. and Zampella, M., 2003. Characterization of heavy metals in contaminated volcanic soils of the Solofrana river valley (southern Italy). *Geoderma, Volcanic soils: properties and processes as a function of soil genesis and land use*, 117(3-4): 347-366.
- Adamo, P., Dudka, S., Wilson, M.J. and McHardy, W.J., 1996. Chemical and mineralogical forms of Cu and Ni in contaminated soils from the Sudbury mining and smelting region, Canada. *Environmental Pollution*, 91(1): 11-19.
- Alexander, E.B., 1988. Morphology, fertility and classification of productive soils on serpentinitized peridotite in California (U.S.A.). *Geoderma*, 41(3-4): 337-351.
- Alexander, E.B., 2004a. Serpentine Soil Redness, Differences among Peridotite and Serpentinite Materials, Klamath Mountains, California. *International Geology Review*, 46: 754-764.
- Alexander, E.B., 2004b. Varieties of ultramafic soil formation, plant cover and productivity. In: R.S. Boyd, A.J.M. Baker and J. Proctor (Editors), *Ultramafic rocks: Their soils, vegetation and fauna. Proceedings of the 4th international conference on serpentine ecology*. Science Reviews, St. Albans, Herts, UK, pp. 9-17.
- Alexander, E.B., Adamson, C., Zinke, P.J. and Graham, R.C., 1989. Soils and conifer forest productivity on serpentinitized peridotite of the Trinity Ophiolite, California. *Soil Science*, 148: 412-423.
- Amir, H. and Pineau, R., 2003. Relationships between extractable Ni, Co, and other metals and some microbiological characteristics of different ultramafic soils from New Caledonia. *Australian Journal of Soil Research*, 41(2): 215-228.
- Amir, S., Hafidi, M., Merlina, G. and Revel, J.-C., 2005. Sequential extraction of heavy metals during composting of sewage sludge. *Chemosphere*, 59(6): 801-810.
- Ashimov, U.B., Bolotov, Y.A., Arykbaev, R.K. and Shipkov, N.V., 1989. Thermal analysis of serpentinites. *Refractories and Industrial Ceramics*, 30(7): 491-494.
- Bachmann, H.G., 1982. The identification of slags from archeological sites. Occasional Publication No. 6, Institute of Archeology, London: 1-37.
- Badura, J. and Dziemianczuk, E., 1981. Geological map of the Sudetes 1:25000. Sheet Zabkowice Slaskie. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Baize, D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). *Références et stratégies d'interprétation*, Paris, 410 pp.

- Baker, D.E., 1990. Copper. In: B.J. Alloway (Editor), Heavy metals in soils. Blackie academic & professional, Glasgow, pp. 151-176.
- Banfield, J.F., Veblen, D.R. and Jones, B.F., 1990. Transmission electron microscopy of subsolidus oxidation and weathering of olivine. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 106: 110-123.
- Bard, J.-P., 1990. *Microtextures des roches magmatiques et métamorphiques.*, 208 pp.
- Becquer, T., Quantin, C., Rotte-Capet, S., Ghanbaja, J., Mustin, C. and Herbillon, A., J., 2006. Sources of trace metals in Ferralsols in New Caledonia. *European Journal of Soil Science*, 57(2): 200-213.
- Becquer, T., Quantin, C., Sicot, M. and Boudot, J.P., 2003. Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. *The Science of The Total Environment*, 301(1-3): 251-261.
- Belzile, N., Lecomte, P. and Tessier, A., 1989. Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments. *Environmental Science and Technology*, 23: 1015-1020.
- Benezeth, P., Palmer, D.A. and Wesolowski, D.J., 1999. The solubility of zinc oxide in 0.03 m NaTr as a function of temperature, with in situ pH measurement. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(10): 1571-1586.
- Benvenuti, M., Mascaro, I., Corsini, F., Ferrari, M., Lattanzi, P., Parrini, P., Costagliola, P. and Tanelli, G., 2000. Environmental mineralogy and geochemistry of waste dumps at the Pb(Zn)-Ag Bottino mine, Apuane Alps, Italy. *European Journal of Mineralogy*, 12: 441-453.
- Berre, A., Ducloux, J. and Dupuis, J., 1974. Pédogénèse sur roches ultrabasiqes en climat tempéré humide : les sols sur serpentinites du Limousin occidental. *Extrait de Science du sol - Bulletin de l'A.F.E.S.*, 3: 135-146.
- Berti, W.R. and Jacobs, L.W., 1996. Chemistry and phytotoxicity of soil trace elements from repeated sewage sludge applications. *Journal of Environmental Quality*, 25: 1025-1032.
- Bonifacio, E., Zanini, E., Boero, V. and Franchini-Angela, M., 1997. Pedogenesis in a soil catena on serpentinite in north-western Italy. *Geoderma*, 75(1-2): 33-51.
- Brooks, R.R., 1987. *Serpentine and Its Vegetation: A Multidisciplinary Approach.*, Portland, OR, 454 pp.
- Bulmer, C., E., Lavkulich, L., M. and Schreier, H., E., 1992. Morphology, chemistry, and mineralogy of soils derived from serpentinite and tephra in southwestern British Columbia. *Soil Science*, 154(1): 72-82.
- Burkhard, D.J.M., 1993. Accessory chromium spinels: their coexistence and alteration in serpentines. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 1297-1306.
- Burns, R.G., 1976. The uptake of cobalt into ferromanganese nodules, soils, and synthetic manganese (IV) oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(1): 95-102.
- Caillaud, J., 2003. *Localisation et distribution des Elements Traces Métalliques (ETM) naturels au cours de l'altération supergène d'une serpentinite : rôle des microsystèmes et des minéraux argileux associés.*, Thèse, université de Poitiers, 266 pp.

- Caillaud, J., Proust, D. and Righi, D., 2006. Weathering sequences of rock-forming minerals in a serpentinite: influence of microsystems on clay mineralogy. *Clays and Clay Minerals*, 54(1): 87 - 100.
- Caillaud, J., Proust, D., Righi, D. and Martin, F., 2004. Fe-rich clays in a weathering profile developed from serpentinite. *Clays and Clay Minerals*, 52: 779 - 791.
- Centre_D'Expertise_en_Analyse_Environnementale_du_Québec, 2004. Détermination du chrome hexavalent : méthode colorimétrique. MA. 200 - CrHEX 1.0. Ministère de l'environnement du Québec, 12 pp.
- Chardot, V., 2007. Réponse de Brassicacées hyperaccumulatrices à la disponibilité du nickel des sols ultramafiques, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 213 pp.
- Chardot, V., Echevarria, G., Gury, M., Massoura, S. and Morel, J., 2007. Nickel bioavailability in an ultramafic toposequence in the Vosges Mountains (France). *Plant and Soil*, 293(1): 7-21.
- Chaudhuri, J.N.B. and Newesely, H., 1993. Mineralogical characterization of old Harz Mountain slags. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 32: 1-12.
- Chayes, F., 1956. Petrographic Modal Analysis. An Elementary Statistical Appraisal. John Wiley & Sons, New York, 113 pp.
- Chlopecka, A., Bacon, J.R., Wilson, M.J. and Kay, J., 1996. Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soils from southwest Poland. *Journal of Environmental Quality*, 25: 69-79.
- Colin, F., Nahon, D., Trescases, J.J. and Melfi, A.J., 1997. Lateritic Weathering of Pyroxenites at Niquelandia, Goias, Brasil: The Supergene Behaviour of Nickel. *Economic Geology*, 85: 1010-1023.
- Colombo, C. and Violante, A., 1996. Effect of time and temperature on the chemical composition and crystallization of mixed iron and aluminum species. *Clays and Clay Minerals*, 44(1): 113-120.
- Cook, N. and Hendershot, W.H., 1996. The problem of establishing ecologically based soil quality criteria. The case of Lead. *Canadian Journal of Soil Science*, 76: 335-342.
- Cornu, S. and Clozel, B., 2000. Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels. *Analyse critique. Etude et Gestion des Sols*, 7(3): 179-189.
- Cornu, S., Salvador-Blanes, S., Hardy, M., Clozel, B., Crouzet, C., Proix, N. and Guerin, A., 2006. Location of Trace Elements in Unpolluted Soils by a Combined Method. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 37: 1077-1101.
- Costa, M., Salnikow, K., Cosentino, S., Klein, C.B., Huang, X. and Zhuang, Z., 1994. Molecular Mechanisms of Nickel Carcinogenesis. *Environmental Health Perspectives*, 102(3): 127-130.
- Craig, J.R. and Scott, S.D., 1982. Sulfide phase equilibria. *Sulfide mineralogy*, 1-110 pp.
- Crovisier, J.-L., Atassi, H., Daux, V. and Eberhart, J.P., 1990. Hydrolyse d'un verre basaltique tholéiitique à 60°C. Dissolution sélective puis congruente par élévation du pH. *C. R. Geoscience série II*, 310: 941-946.
- Crovisier, J.-L., Honnorez, L., Fritz, B. and Petit, J.C., 1992. Dissolution of subglacial volcanic glasses from Iceland: laboratory study and modelling. *Applied Geochemistry*, suppl. 1: 55-81.

- Dalvi, A.D., Bacon, W.G. and Osborne, R.C., 2004. The past and the future of nickel laterites, PDAC 2004 International Convention, Trade Show & Investors Exchange.
- Daux, V., Guy, C., Advocat, T., Crovisier, J.-L. and Stille, P., 1997. Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90[degree sign]C: role of aqueous silicon and aluminium. *Chemical Geology*, 142(1-2): 109-126.
- Davis, L.L. and Smith, D., 1993. Ni-rich olivine in minettes from Two Buttes, Colorado: A connection between potassic melts from the mantle and low Ni partition coefficients. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(1): 123-129.
- Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J., 1967. *Rock Forming Minerals* vol. 1 Ortho- and Ring Silicates, 327 pp.
- Delvigne, J., Bisdom, E.B.A., Sleeman, J. and Stoops, G., 1979. Olivines, their pseudomorphs and secondary products. *Pedologie*, 29: 247-309.
- Deneele, D., 2002. Caractérisation, simulations expérimentales et thermodynamiques de l'altération de déchets vitreux. Les scories de première fusion de plomb et de zinc., Thèse, université des Sciences et Technologies de Lille I, 193 pp.
- Dere, C., Lamy, I., Jaulin, A. and Cornu, S., 2007. Long-term fate of exogenous metals in a sandy Luvisol subjected to intensive irrigation with raw wastewater. *Environmental Pollution*, 145(1): 31-40.
- Dubinska, E., 1981. Weathering of chlorite-amphibole rocks from Szklary near Zabkowice Slaskie, SW Poland. *Archiwum Mineralogiczne*, 37(1): 73-82.
- Dubinska, E., 1982. Nickel-bearing minerals with chlorite-vermiculite intermediate structure from Szklary near Zabkowice Slaskie (Lower Silesia). *Archiwum Mineralogiczne*, 38(1): 27-51.
- Dubinska, E., 1984a. Interstratified minerals with chlorite layers from Szklary near Zabkowice Slaskie (Lower Silesia). *Archiwum Mineralogiczne*, 39(2): 7-25.
- Dubinska, E., 1984b. Sepiolites and talc-like minerals from Szklary near Zabkowice Slaskie (Lower Silesia). *Archiwum Mineralogiczne*, 39(2): 53-96.
- Dubinska, E., 1986. Nickel-bearing ferric analogue of montmorillonite from weathering crust at Szklary near Zabkowice Slaskie (Lower Silesia). *Archiwum Mineralogiczne*, 41(2): 35-47.
- Dubinska, E., 1995. Zróznicowanie materialu wyjsciowego zwietrzliny a rozwój laterytowych rud niklu, Ofiolity z obrzezenia bloku sowiogórskiego i towarzysząca im mineralizacja. *Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego*, wyd. specjalne - Geologia i Ochrona Środowiska Bloku Przedzudeckiego: 207-212.
- Dubinska, E. and Gunia, P., 1997. The Sudetic ophiolite: current view on its geodynamic model. *Geological Quarterly*, 41(1): 1-20.
- Dubinska, E., Sakharov, B., A., Kapron, G., Bylina, P. and Kozubowski, J., A., 2000. Layer silicates from Szklary (Lower Silesia): from ocean floor metamorphism to continental chemical weathering. *Geologia Sudetica*, 33(2): 85-105.
- Dubinska, E., Wiewiora, A. and Szczyrba, J., 1986. Schuchardites from Szklary near Zabkowice Slaskie (Lower Silesia, Poland). *Archiwum Mineralogiczne*, 40(2): 5-20.

- Ducloux, J., Meunier, A. and Velde, B., 1976. Smectite, chlorite and a regular interlayered chlorite-vermiculite in soils developed on a small serpentinite body Massif Central, France. *Clay Minerals*, 11: 121-135.
- Eggleton, R.A., 1984. Formation of iddingsite rims on olivine: a transmission electron microscope study. *Clays and Clay Minerals*, 32: 1-11.
- Eick, M.J., Grossl, P.R., Golden, D.C., Sparks, D.L. and Ming, D.W., 1996. Dissolution kinetics of a lunar glass simulant at 25°C: The effect of pH and organic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(1): 157-170.
- Ettler, V., 2000. Etude du potentiel polluant de rejets anciens et actuels de la métallurgie du plomb dans le district de Příbram (République tchèque). Thèse, université d'Orléans, 341 pp.
- Ettler, V., Jehlicka, J., Masek, V. and Hruska, J., 2005. The leaching behaviour of lead metallurgical slag in high-molecular-weight (HMW) organic solutions. *Mineralogical Magazine*, 69(5): 737-747.
- Ettler, V. and Johan, Z., 2003. Mineralogy of metallic phases in sulphide mattes from primary lead smelting. *Comptes Rendus Geosciences*, 335(14): 1005-1012.
- Ettler, V., Johan, Z. and Hradil, D., 2003. Natural alteration products of sulphide mattes from primary lead smelting. *Comptes Rendus Geosciences*, 335(14): 1013-1020.
- Ettler, V., Komarkova, M., Jehlicka, J., Coufal, P., Hradil, D., Machovic, V. and Delorme, F., 2004. Leaching of lead metallurgical slag in citric solutions--implications for disposal and weathering in soil environments. *Chemosphere*, 57(7): 567-577.
- Ettler, V., Legendre, O., Bodéan, F. and Touray, J.-C., 2001. Primary phases and natural weathering of old lead-zinc pyrometallurgical slag from Příbram, Czech Republic. *Canadian Mineralogist*, 39(3): 873-888.
- Ettler, V., Mihaljevic, M., Touray, J.-C. and Piantone, P., 2002. Leaching of polished sections: an integrated approach for studying the liberation of heavy metals from lead-zinc metallurgical slags. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 173(2): 161-169.
- Eusden, J.D., Eighmy, T.T., Hockert, K., Holland, E. and Marsella, K., 1999. Petrogenesis of municipal solid waste combustion bottom ash. *Applied Geochemistry*, 14(8): 1073-1091.
- Ewing, R.C., 1979. Natural glasses: Analogues for Radioactive Waste Forms. In: G. McCarthy (Editor), *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*. Plenum Press, pp. 57-68.
- Farahat, E.S., 2005. Chrome-spinels in serpentinites and talc carbonates of the El Ideid-El Sodmein District, central Eastern Desert, Egypt: their metamorphism and petrogenetic implications. *Chemie der Erde - Geochemistry*, In Press, Corrected Proof.
- Fay, M., Wilbur, S., Abadin, H., Ingerman, L. and Swartz, S.G., 2005. Toxicological Profile for Nickel, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR).
- Fendorf, S.E., 1995. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*, 67(1-2): 55-71.
- Fialin, M., Rémy, H., Richard, C. and Wagner, C., 1999. Trace element analysis with the electron microprobe: New data and perspectives. *American Mineralogist*, 84: 70 - 77.

- Fleischer, M., Cabri, L.J., Chao, G.Y. and Pabst, A., 1978. New mineral names. *American Mineralogist*, 63: 424-427.
- Garnier, J., Quantin, C., Martins, E.S. and Becquer, T., 2006. Solid speciation and availability of chromium in ultramafic soils from Niquelandia, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration. Extended Abstracts presented at the 7th Symp. on the Geochemistry of the Earth's Surface (GES-7)*, 88(1-3): 206-209.
- Gasser, U.G., Juchler, S.J., Hobson, W.A. and Sticher, H., 1995. The fate of chromium and nickel in subalpine soils derived from serpentinite. *Canadian Journal of Soil Science*, 75(2): 187-195.
- Gee, C., Ramsey, M.H., Maskall, J. and Thornton, I., 1997. Mineralogy and weathering processes in historical smelting slags and their effect on the mobilisation of lead. *Journal of Geochemical Exploration*, 58(2-3): 249-257.
- Gislason, S.R., Verblen, D.R. and Livi, K.J.T., 1993. Experimental meteoric water-basalt interactions: Characterization and interpretation of alteration products. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 1459-1471.
- Graham, R.C., Diallo, M.M. and Lund, L.J., 1990. Soils and mineral weathering on phyllite colluvium and serpentinites in northwestern California. *Soil Science Society of America Journal*, 54: 1682 - 1690.
- Gross, S., 1977. The mineralogy of the Hatrurium Formation, Israel. *Geological Survey of Israel Bulletin*, 70: 11-13.
- Gunia, P., 2000. The petrology and geochemistry of mantle-derived basic and ultrabasic rocks from the Szklary massif in the Fore-Sudetic Block (SW Poland). *Geologia Sudetica*, 33(2): 71-83.
- Helios Rybicka, E., Adamiec, E. and Aleksander-Kwaterczak, U., 2005. Distribution of trace metals in the Odra River system: Water-suspended matter-sediments. *Limnologica - Ecology and Management of Inland Waters. 11th Magdeburg Seminar, October 2004 on Waters in Central and Eastern Europe: Assessment, Protection, Management*, 35(3): 185-198.
- Helios Rybicka, E., Wilson, M.J. and McHardy, W.J., 1994. Chemical and mineralogical forms and mobilization of copper and lead in soils from a Cu-smelting area in Poland. *Journal of Environmental Science and Health*, 29: 531-546.
- Hughes, K., Meek, M.E., Chan, P., Shedden, J., Bartlett, S. and Seed, L.J., 1994. Nickel and its Compounds : Evaluation of Risks to Health from Environmental Exposure in Canada. *Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews.*, 12(2): 237-255.
- Istok, J.D. and Harward, M.D., 1982. Influence of soil moisture on smectite formation in soils derived from serpentinite. *Soils Science Society of America Journal*, 46: 1106-1108.
- Kaasalainen, M. and Yli-Halla, M., 2003. Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils. *Environmental Pollution*, 126(2): 225-233.
- Karamanov, A. and Pelino, M., 2001. Crystallization phenomena in iron-rich glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 281(1-3): 139-151.
- Karczewska, A., 1996. Metal species distribution in top- and sub-soil in an area affected by copper smelter emissions. *Applied Geochemistry. Environmental Geochemistry*, 11(1-2): 35-42.

- Karup-Moller, S., 1968. Secondary violarite and bravoite, English Lake, Manitoba. *Canadian Mineralogist*, 9: 629-643.
- Kersten, M. and Förstner, U., 1986. Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Water Science and Technology*, 18: 121-130.
- Kheboian, C. and Bauer, C.F., 1987. Accuracy of Selective Extraction Procedures for Metal Speciation in Model Aquatic Sediments. *Analytical Chemistry*, 59: 1417-1423.
- Kierczak, J., Néel, C., Bril, H. and Puziewicz, J., 2007a. Effect of mineralogy and pedoclimatic variations on Ni and Cr distribution in serpentine soils under temperate climate. *Geoderma*, 142: 165-177.
- Kierczak, J., Néel, C. and Puziewicz, J., 2004. Ni and Cr distribution in the dump and soils on the neighbourhood of the Szklary nickel mine and smelter (Lower Silesia, Poland): preliminary data. *Mineralogical Society of Poland, Special Papers.*, 24: 219-222.
- Kierczak, J., Néel, C., Puziewicz, J. and Bril, H., 2007b. Mineralogy and natural weathering of slag produced by the smelting of Ni - ores (Szklary, SW Poland). *Canadian Mineralogist*, submitted.
- Kim, B. and McBride, M.B., 2006. A test of sequential extractions for determining metal speciation in sewage sludge-amended soils. *Environmental Pollution. Passive Air Sampling of Persistent Organic Pollutants - Passive Air Sampling of Persistent Organic Pollutants*, 144(2): 475-482.
- Kim, N.D. and Fergusson, J.E., 1991. Effectiveness of a commonly used sequential extraction technique in determining the speciation of cadmium in soils. *The Science of The Total Environment*, 105: 191-209.
- Kozuh, N., Stupar, J. and Gorenc, B., 2000. Reduction and Oxidation Processes of Chromium in Soils. *Environ. Sci. Technol.*, 34(1): 112-119.
- Kucha, H. and Jedrzejczyk, B., 1995. Primary minerals of mining and metallurgical Zn-Pb dumps at Bukowno, Poland, and their stability during weathering. *Mineralogia Polonica*, 26(2): 75-99.
- Kucha, H., Martens, A., Ottenburgs, R., W., D.V. and W., V., 1996. Primary minerals of Zn-Pb mining and metallurgical dumps and their environmental behavior at Plombières, Belgium. *Environmental Geology*, V27(1): 1-15.
- Lasamis, R. and Norman, D.K., 1997. Preliminary study of minerals in Tacoma smelter slags. *Washington Geology*, 25: 19-25.
- Lastra, R. and Carson, D., 1996. Mineralogical characterization of deleterious elements in ten slags from Canadian non-ferroussulfide smelters, Part II., Canada Centre for Mineral and Energy Technology, Mining and Mineral Sciences Laboratories Report.
- Latham, M., 1974. Les sols d'un massif de roches ultrabasiques de la Côte ouest de Nouvelle Calédonie Le Boulinda. *Cahiers ORSTOM ser. Pedol.*, 13(2): 159-172.
- Lee, B.D., Graham, R.C., Laurent, T.E. and Amrhein, C., 2004. Pedogenesis in a wetland meadow and surrounding serpentinitic landslide terrain, northern California, USA. *Geoderma*, 118(3-4): 303-320.

- Lee, B.D., Graham, R.C., Laurent, T.E., Amrhein, C. and Creasy, R.M., 2001. Spatial Distributions of Soil Chemical Conditions in a Serpentinic Wetland and Surrounding Landscape. *Soil Sci Soc Am J*, 65(4): 1183-1196.
- Lee, B.D., Sears, S.K., Graham, R.C., Amrhein, C. and Vali, H., 2003. Secondary Mineral Genesis from Chlorite and Serpentine in an Ultramafic Soil Toposequence. *Soil Sci Soc Am J*, 67(4): 1309-1317.
- Li, X. and Thornton, I., 2001. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Applied Geochemistry*, 16(15): 1693-1706.
- Lottermoser, B.G., 2002. Mobilization of heavy metals from historical smelting slag dumps, north Queensland, Australia. *Mineral Mag*, 66(4): 475-490.
- Lottermoser, B.G. and Cairns, 2005. Evaporative mineral precipitates from a historical smelting slag dump, Rio Tinto, Spain. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen*, 181(2): 183-190.
- Mahé-Le Carlier, C., Le Carlier de Veslud, C., Ploquin, A. and Royer, J.-J., 1999. L'altération naturelle des scories de la métallurgie ancienne : une analogue de déchets vitrifiés. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de Paris, Earth and Planetary Science*, 330: 179-184.
- Manasse, A. and Mellini, M., 2002. Chemical and textural characterisation of medieval slags from the Massa Marittima smelting sites (Tuscany, Italy). *Journal of Cultural Heritage*, 3(3): 187-198.
- Manz, M. and Castro, L.J., 1997. The environmental hazard caused by smelter slags from the Sta. Maria de la Paz mining district in Mexico. *Environmental Pollution*, 98(1): 7-13.
- Maskall, J., Whitehead, K., Gee, C. and Thornton, I., 1996. Long-term migration of metals at historical smelting sites. *Applied Geochemistry. Environmental Geochemistry*, 11(1-2): 43-51.
- Massoura, S.T., Echevarria, G., Becquer, T., Ghanbaja, J., Leclerc-Cessac, E. and Morel, J.-L., 2006. Control of nickel availability by nickel bearing minerals in natural and anthropogenic soils. *Geoderma*, 136(1-2): 28-37.
- Mazur, S. and Jozefiak, D., 1999. Structural record of Variscan thrusting and subsequent extensional collapse in the mica schists from the vicinities of Kamieniec Zabkowicki, Sudetic Foreland, SW Poland. *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, 69: 1-26.
- Mazur, S. and Puziewicz, J., 1995. Mylonites of the Niemcza Zone. *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, 69: 1-26.
- McBride, M.B., 1994. *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press, New-York, 406 p. pp.
- McKenzie, R.M., 1980. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Australian Journal of Soil Research*, 18: 61-73.
- Meunier, A., 2003. *Argiles*. GB Science Publisher, 433 pp.
- Neel, C., Soubrand-Colin, M., Piquet-Pissaloux, A. and Bril, H., 2007. Mobility and bioavailability of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a basaltic grassland: Comparison of selective extractions with quantitative approaches at different scales. *Applied Geochemistry*, 22(4): 724-735.
- Nickel, E., 1995. The definition of a mineral. *Canadian Mineralogist*, 33: 689-690.

- Niskiewicz, J., 1963. Exploitation of the nickel ores in Lower Silesia (in polish). *Przegląd Geologiczny*, 8: 393-394.
- Niskiewicz, J., 1967. Geological structure of the Szklary Massif (Lower Silesia). *Annales de la Société Géologique de Pologne*, 37(3): 387-417.
- Niskiewicz, J., 2000. Pokrywa zwietrzelinowa masywu Szklar i jej niklonosnosc. [The Szklary massif nickel-bearing weathering cover]. *Geologia Sudetica*, 33(2): 107-130.
- Niskiewicz, J., Sachanbinski, M. and Serafinski, M., 1979. The Szklary serpentinite Massif and its ore deposits. In: W. University (Editor), *Wybrane zagadnienia stratygrafii, petrografii i tektoniki wschodniego obrzezenia gnejsow sowiogórskich i metamorfiku kłodzkiego*, Materiały Konferencji terenowej, Nowa Ruda., pp. 87-104.
- Oze, C., Fendorf, S., Bird, D.K. and Coleman, R.G., 2004. Chromium geochemistry in serpentinized ultramafic rocks and serpentine soils from the Franciscan complex of California. *American Journal of Science*, 304: 67-101.
- Palache, C., Berman, H. and Frondel, C., 1944. Dana's system of mineralogy,(7th edition). I: 500–501.
- Parsons, M.B., Bird, D.K., Einaudi, M.T. and Alpers, C.N., 2001. Geochemical and mineralogical controls on trace element release from the Penn Mine base-metal slag dump, California. *Applied Geochemistry*, 16(14): 1567-1593.
- Piatak, N.M., Seal, I., Robert R. and Hammarstrom, J.M., 2004. Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and precious-metal smelting at abandoned mine sites. *Applied Geochemistry, A Tribute to Gunter Faure*, 19(7): 1039-1064.
- Pin, C., Majerowicz, A. and Wojciechowska, I., 1988. Upper Paleozoic oceanic crust in the Polish Sudetes: Nd--Sr isotope and trace element evidence. *Lithos*, 21(3): 195-209.
- Pisciella, P., Crisucci, S., Karamanov, A. and Pelino, M., 2001. Chemical durability of glasses obtained by vitrification of industrial wastes. *Waste Management*, 21(1): 1-9.
- Puziewicz, J., Zainoun, K. and Bril, H., 2007. Primary phases in pyrometallurgical slags from a zinc smelting waste dump, Swietochlowice, Upper Silesia, Poland. *Canadian Mineralogist*, accepted.
- Rabenhorst, M.C., Foss, J.E. and Fanning, D.S., 1982. Genesis of Maryland soils formed from serpentine. *Soil Science Society of America Journal*, 46: 607 - 616.
- Rai, D., Eary, L.E. and Zachara, J.M., 1989. Environmental chemistry of chromium. *The Science of The Total Environment*, 86(1-2): 15-23.
- Romero, M. and Rincon, J.M., 1998. Preparation and properties of high iron oxide content glasses obtained from industrial waste. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(153-160).
- Rudnick, R.L. and Gao, S., 2003. Composition of the Continental Crust. In: H.D. Holland and K.K. Turekian (Editors), *Treatise on Geochemistry*. Pergamon, Oxford, pp. 64.
- Sáez, R., Nocete, F., Nieto, J.M., Capitán, Á.M. and Rovira, S., 2003. The extractive metallurgy of copper from Cabezo Juré, Huelva, Spain: chemical and mineralogical study of slags dated to the third millenium B.C. *The Canadian Mineralogist*, 41(3): 627-638.

- Sakharov, B.A., Dubinska, E., Bylina, P., Kozubowski, J.A., Kapron, G. and Frontczak-Baniewicz, M., 2004. Serpentine-smectite interstratified minerals from Lower Silesia (SW Poland). *Clays and Clay Minerals*, 52(1): 55-65.
- Schwertmann, U. and Fischer, W.R., 1973. Natural "amorphous" ferric hydroxide. *Geoderma*, 10: 237-247.
- Seigneur, N., 2006. Nano-structures et mécanismes d'altération d'un vitrifié issu de la métallurgie du plomb : similitudes et spécificités vis-à-vis de matériaux vitreux d'origine industrielle et naturelle., Thèse, université des Sciences et Technologies de Lille I, 401 pp.
- Seigneur, N., Bulteel, D., Damidot, D., Gauthier, A. and Potdevin, J.-L., 2006. Weathering of metallurgical slag heaps: multi-experimental approach of the chemical behaviours of lead and zinc. *Transactions on Ecology and the Environment*, 92: 31-41.
- Shallari, S., Schwartz, C., Hasko, A. and Morel, J.L., 1998. Heavy metals in soils and plants of serpentine and industrial sites of Albania. *The Science of The Total Environment*, 209(2-3): 133-142.
- Shtiza, A., Swennen, R. and Tashko, A., 2005. Chromium and nickel distribution in soils, active river, overbank sediments and dust around the Burrel chromium smelter (Albania). *Journal of Geochemical Exploration*, 87(3): 92-108.
- Smith, K.L., Milnes, A.R. and Eggleton, R.A., 1987. Weathering of basalt, formation of iddingsite. *Clays and Clay Minerals*, 36: 418-428.
- Sobanska, S., Ledesert, B., Deneele, D. and Laboudigue, A., 2000. Alteration in soils of slag particles resulting from lead smelting. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 331(4): 271-278.
- Song, Y., Wilson, M.J., Moon, H.-S., Bacon, J.R. and Bain, D.C., 1999. Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particle size fractions of some wastes, sediments and soils in Korea. *Applied Geochemistry*, 14(5): 621-633.
- Soubrand-Colin, M., Bril, H., Néel, C., Courtin-Nomade, A. and Martin, F., 2005. Weathering of basaltic rocks from the French Massif Central: origin and fate of Ni, Cr, Zn and Cu. *The Canadian Mineralogist*, 43(3): 1077-1091.
- Stegmann, R., Brunner, G., Calmano, W. and Matz, G., 2001. *Treatment of Contaminated Soil.*, 659 pp.
- Techer, I., Advocat, T., Lancelot, J. and Liotard, J.-M., 2001. Dissolution kinetics of basaltic glasses: control by solution chemistry and protective effect of the alteration film. *Chemical Geology*, 176(1-4): 235-263.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844-851.
- Tipping, E., Thompson, D.W., Ohnstad, M. and Hetherington, N.B., 1986. Effects of pH on the release of metals from naturally-occurring oxides of Mn and Fe. *Environmental Technology Letters*, 7: 109-114.

- Trolard, F., Bourrie, G., Jeanroy, E., Herbillon, A.J. and Martin, H., 1995. Trace metals in natural iron oxides from laterites: A study using selective kinetic extraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7): 1285-1297.
- Tumiati, S., Casartelli, P., Mambretti, A., Martin, S., Frizzo, P. and Rottoli, M., 2005. The ancient mine of Servette (Saint-Marcel, Val d'Aosta, Western Italian Alps): a mineralogical and charcoal analysis of furnace slags. *Archaeometry*, 47(2): 317-340.
- Usero, J., Gamero, M., Morillo, J. and Gracia, I., 1998. Comparative study of three sequential extraction procedures for metals in marine sediments. *Environment International*, 24(4): 487-496.
- Weber, J., 1980a. Genesis and properties of soils derived from serpentinites in Lower Silesia. Part I. Characteristics of parent rock. *Roczniki Gleboznawcze (in Polish)*, 31(1): 143-161.
- Weber, J., 1980b. Genesis and properties of soils derived from serpentinites in Lower Silesia. Part II. Micromorphological Features. *Roczniki Gleboznawcze (in Polish)*, 31(2): 77-100.
- Weber, J., 1981. Genesis and properties of soils derived from serpentinites in Lower Silesia. Part III. Physico-chemical properties. *Roczniki Gleboznawcze (in Polish)*, 32(2): 145-162.
- Weber, J., 1982. Genesis and properties of soils derived from serpentinites in Lower Silesia. Part IV. Characteristics of colloidal fraction. *Roczniki Gleboznawcze (in Polish)*, 33(2): 73 - 84.
- Welch, S.A. and Banfield, J.F., 2002. Modification of olivine surface morphology and reactivity by microbial activity during chemical weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(2): 213-221.
- Wicks, F.J. and Whittaker, E.J.W., 1977. Serpentine textures and serpentinization. *Canadian Mineralogist*, 15: 459 - 488.
- Wildmann, W.E., Jackson, M.L. and Whittig, L.D., 1968. Iron rich montmorillonite formation in soils derived from serpentinite. *Soil Science Society of America Proceedings*, 32: 787-794.
- Wilson, M.J., 2004. Weathering of the primary rock-forming minerals: processes, products and rates. *Clay Minerals*, 39(3): 233-266.
- Wilson, M.J., Jones, D. and McHardy, W.J., 1981. The weathering of serpentine by *Lecanora atra*. *Lichenologist*, 13: 167-176.
- Wilson, M.J., Jones, D. and Russel, J.D., 1980. Glushinskite, a naturally occurring magnesium oxalate. *Mineral Magazine*, 43: 837-840.
- Yongue-Fouateu, R., Ghogomu, R.T., Penaye, J., Ekodeck, G.E., Stendal, H. and Colin, F., 2006. Nickel and cobalt distribution in the laterites of the Lomie region, south-east Cameroon. *Journal of African Earth Sciences*, 45(1): 33-47.

ANNEXES

Annexe I – Traitement des minerais latéritiques du Ni.

Les minerais de nickel sont de deux types : sulfures ou oxydes (latéritiques). Ils sont riches en fer et pauvres en nickel (quelques %). La faible teneur en Ni des minerais impose de traiter des quantités énormes de minerai (de l'ordre de 100 millions de tonnes). Quelle que soit la variété des minerais à traiter, la teneur réelle en Ni est toujours très faible, de telle sorte que le métal ne peut être extrait directement par fusion, d'autant plus que la présence d'autres métaux, celle notamment du fer, risquerait d'aboutir à un alliage d'où de nickel devrait encore être isolé. On doit donc procéder à une série d'enrichissements successifs.

Le principe du traitement des minerais latéritiques est d'utiliser l'affinité du nickel pour le soufre. Comme le minerai ne contient pas ce corps, la première opération, après la préparation mécanique et le broyage, consistera à incorporer au minerai une certaine proportion de gypse, en même temps d'ailleurs que le calcaire destiné à servir de fondant à la gangue. Une première fusion de ce mélange aura lieu au four à cuve. Pendant cette fusion le sulfate de calcium du gypse est d'abord réduit à l'état de sulfure. Ce sulfure de calcium réagira sur les oxydes de nickel qui seront transformés en sulfures. Entre-temps une scorie se sera formée, composée de silicate de chaux. Cette première opération produit une matte sulfureuse contenant encore du fer à côté du nickel et analogue dans sa composition aux minerais sulfures. Il procédera ensuite à un grillage partiel au four à réverbère, ceci ayant pour résultat d'oxyder partiellement le sulfure de fer. La troisième opération consiste à fondre la matte grillée avec de la silice, afin de réduire en scorie l'oxyde de fer qu'elle renferme. La matte est ensuite fondue au convertisseur sous pression d'air. Le sulfure de fer s'oxyde. On introduit de la silice destinée à scorifier ce nouvel oxyde. Il ne subsiste plus en fin de compte que le sulfure de nickel. Un grillage « à mort » au four à réverbère fera brûler le soufre. Il ne restera plus qu'à réduire l'oxyde restant en présence de charbon.

Annexe II – Concentrations en éléments traces dans les différents échantillons étudiés.

| ppm | Site 1 | | | | | Site 2 | | | | | Site 3 | | |
|-----------|--------|-------------------|-----------------|------|------|----------------|----------------|----------------|------|------|----------------|----------------|----------------|
| | R | EG _{A/C} | EG _A | A/C | A | T ₁ | T ₂ | T ₃ | A/B | A | B ₂ | B ₁ | L ₁ |
| As | 5.45 | 3.99 | 3.03 | 9.6 | 16.9 | 37.9 | <l.d. | 3.62 | 64.6 | 32.3 | 6.54 | 7.91 | 11.8 |
| Ba | 14.3 | 40.0 | 52.2 | 194 | 267 | 179 | 1245 | 118 | 330 | 328 | 433 | 418 | 390 |
| Be | <l.d. | <l.d. | 0.84 | 2.56 | 0.79 | 5.18 | 6.59 | 0.96 | 5.51 | 3.35 | 1.63 | 1.28 | 1.42 |
| Bi | 0.2 | <l.d. | 0.14 | 0.31 | 0.44 | 0.17 | <l.d. | <l.d. | 1.45 | 2 | 0.22 | 0.24 | 0.3 |
| Cd | <l.d. | <l.d. | <l.d. | 0.4 | 1.14 | <l.d. | <l.d. | <l.d. | 6.42 | 14.7 | 0.38 | 0.45 | 1.54 |
| Ce | 0.17 | 2.8 | 6.12 | 24.2 | 34.8 | 59 | 64 | 26.1 | 60.1 | 37.5 | 75.8 | 72.8 | 60.7 |
| Co | 128 | 136 | 101 | 146 | 97.3 | 380 | 11.9 | 5.52 | 270 | 389 | 20.3 | 35.5 | 48 |
| Cr | 3918 | 3730 | 3137 | 3082 | 2837 | 9822 | 1282 | 3171 | 3656 | 2117 | 233 | 1009 | 1021 |
| Cs | <l.d. | 0.29 | 0.66 | 1.7 | 1.89 | 3.57 | 3.23 | <l.d. | 8.06 | 4.79 | 3.45 | 3.26 | 2.58 |
| Cu | 13.1 | 4.9 | 3.5 | 15.2 | 21.1 | 30.8 | 2025 | 29.3 | 3593 | 5021 | 21 | 20.2 | 36.3 |
| Dy | 0.04 | 0.236 | 0.541 | 1.59 | 2.52 | 12.2 | 5.93 | 2 | 8.39 | 4.09 | 5.4 | 4.68 | 4.03 |
| Er | 0.02 | 0.137 | 0.293 | 0.99 | 1.5 | 7.33 | 3.39 | 1.03 | 4.8 | 2.38 | 3.38 | 3.05 | 2.53 |
| Eu | <l.d. | 0.05 | 0.135 | 0.38 | 0.56 | 3.02 | 1.49 | 0.537 | 1.92 | 0.93 | 1.09 | 0.95 | 0.84 |
| Ga | 1.43 | 2.19 | 3.47 | 5.64 | 7.29 | 16.9 | 3.93 | 10 | 20.3 | 7.8 | 12.2 | 11.7 | 9.8 |
| Gd | 0.03 | 0.244 | 0.61 | 1.67 | 2.68 | 13.1 | 6.26 | 2.23 | 8.44 | 4.24 | 5.37 | 4.61 | 4.15 |
| Ge | 1.01 | 1.11 | 1.13 | 1.75 | 1.45 | 1.77 | 0.23 | 0.26 | 2.94 | 2.46 | 1.66 | 1.48 | 1.56 |
| Hf | 0.04 | 0.39 | 0.98 | 4.26 | 6.94 | 2.72 | 3.49 | 1.02 | 2.99 | 2.22 | 14.5 | 14.2 | 12.6 |
| Ho | <l.d. | 0.042 | 0.102 | 0.34 | 0.51 | 2.61 | 1.18 | 0.389 | 1.7 | 0.83 | 1.11 | 0.99 | 0.82 |
| In | 0.08 | <l.d. | <l.d. | 0.08 | 0.1 | 0.35 | <l.d. | <l.d. | 0.2 | 0.21 | 0.07 | 0.07 | 0.07 |
| La | 0.11 | 1.48 | 2.61 | 11.1 | 16.6 | 82 | 31.2 | 13.4 | 41.1 | 20.3 | 33.9 | 31.2 | 28.7 |
| Lu | 0.01 | 0.023 | 0.049 | 0.18 | 0.27 | 1.04 | 0.486 | 0.11 | 0.7 | 0.35 | 0.58 | 0.52 | 0.43 |
| Mo | <l.d. | <l.d. | <l.d. | 0.75 | 0.84 | 23.8 | 4.83 | 0.75 | 26.1 | 15.6 | 0.76 | 0.66 | 0.8 |
| Nb | 0.17 | 0.9 | 1.91 | 5.02 | 7.47 | 10.1 | 9.39 | 2.2 | 9.3 | 7.08 | 14.2 | 14 | 12.5 |
| Nd | 0.12 | 1.24 | 3.07 | 10 | 14.5 | 61.3 | 30.2 | 12.7 | 36.4 | 18.9 | 31 | 27.3 | 24.7 |

| <i>ppm</i> | R | EG_{A/C} | EG_A | A/C | A | T₁ | T₂ | T₃ | A/B | A | B₂ | B₁ | L₁ |
|------------|----------|-------------------------|-----------------------|------------|----------|----------------------|----------------------|----------------------|------------|----------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Ni | 2477 | 2835 | 1917 | 2234 | 1362 | 6907 | 74.1 | 82.1 | 23200 | 58640 | 133 | 272 | 866 |
| Pb | 1.59 | 1.68 | 4.37 | 14.8 | 38.2 | 8.17 | 501 | < d.l. | 1397 | 2182 | 19.4 | 20.9 | 43.8 |
| Pr | 0.03 | 0.334 | 0.761 | 2.71 | 3.95 | 15.5 | 7.54 | 3.23 | 9.11 | 4.89 | 8.23 | 7.4 | 6.7 |
| Rb | < l.d. | 3.12 | 5.53 | 31.7 | 42.8 | 38.2 | 36.9 | 0.73 | 49 | 32.5 | 85.8 | 80.9 | 69.5 |
| Sb | 0.4 | 0.60 | 0.52 | 1 | 1.41 | 2.75 | 7.5 | < l.d. | 40.9 | 39.5 | 0.69 | 0.59 | 1.09 |
| Sm | 0.02 | 0.26 | 0.718 | 1.95 | 2.86 | 12.4 | 6.61 | 2.54 | 8.1 | 4.24 | 6.21 | 5.38 | 4.78 |
| Sn | 0.96 | 0.31 | 0.48 | 1.83 | 2.25 | 3.14 | 598 | 0.79 | 209 | 2.81 | 2.35 | 2.30 | 2.99 |
| Sr | 3.4 | 10.8 | 15.5 | 35.1 | 51.4 | 2228 | 526 | 261 | 553 | 139 | 87.2 | 82.3 | 86.2 |
| Ta | 0.01 | 0.08 | 0.29 | 0.45 | 0.7 | 0.82 | 1.89 | 0.18 | 0.85 | 0.62 | 1.3 | 1.23 | 1.04 |
| Tb | < l.d. | 0.037 | 0.094 | 0.27 | 0.41 | 2.04 | 1.01 | 0.347 | 1.35 | 0.68 | 0.88 | 0.78 | 0.68 |
| Th | < l.d. | 0.48 | 1.41 | 3.65 | 5.51 | 7.68 | 11 | 2.04 | 11.6 | 7.71 | 11.4 | 10.7 | 9.07 |
| Tm | 0.005 | 0.02 | 0.047 | 0.15 | 0.24 | 1.02 | 0.502 | 0.14 | 0.69 | 0.33 | 0.51 | 0.48 | 0.39 |
| U | 0.12 | 0.5 | 0.79 | 1.25 | 1.78 | 5.03 | 8.03 | 2.03 | 7.88 | 4.89 | 3.09 | 2.82 | 2.68 |
| V | 44 | 56.7 | 57.4 | 63.5 | 65.5 | 208 | 148 | 71.6 | 168 | 114 | 57.7 | 65.4 | 60 |
| W | 0.95 | 1.52 | 0.60 | 1.72 | 1.57 | 4.55 | 53.1 | 10.8 | 10.9 | 17.1 | 1.58 | 1.48 | 1.79 |
| Y | 0.24 | 1.36 | 3.18 | 10.2 | 15.5 | 107 | 37.1 | 22.7 | 58.2 | 26.9 | 31.9 | 28.1 | 24.8 |
| Yb | 0.03 | 0.144 | 0.319 | 1.09 | 1.71 | 6.64 | 3.22 | 0.844 | 4.56 | 2.28 | 3.57 | 3.21 | 2.73 |
| Zn | 68.7 | 68 | 70.6 | 90.8 | 146 | 352 | 2088 | 13.6 | 22970 | 37240 | 47.3 | 64.8 | 253 |
| Zr | 1.64 | 15.5 | 35.6 | 171 | 267 | 99.4 | 138 | 37.7 | 112 | 88.7 | 590 | 564 | 515 |

Site 1 : **R** – roche non altérée, **EG_A** – fraction > 2mm de l’horizon A, **EG_{A/C}** – fraction > 2 mm de l’horizon A/C, **A** – sol de l’horizon A, **A/C** – sol de l’horizon A/C.

Site 2 : **T** – scories (**T₁** – type 1, **T₂** – type 2, **T₃** – type 3) **A/B** – anthroposol horizon A/B, **A** – anthroposol horizon A.

Site 3 : **B₂** – horizon B₂, **B₁** – horizon B₁, **L₁** – horizon L₁.

Streszczenie

W obrębie masywu Szklar (Dolny Śląsk), Ni i Cr występują w podwyższonych koncentracjach zarówno w środowisku naturalnym (serpentynty i gleby z nimi związane) jak i antropogenicznym (hałdy odpadów poprodukcyjnych powstałe w wyniku eksploatacji oraz przeróbki rud Ni). Gleby występujące na powierzchni hałdy posiadają wysokie stężenia innych potencjalnie toksycznych pierwiastków (Cu, Pb, Zn). Zwiększone zawartości tych pierwiastków odnotowano również w glebach uprawnych usytuowanych w pobliżu hałdy odpadów w Szklarach. Celem niniejszej pracy jest rozpoznanie faz mineralnych będących nośnikami pierwiastków potencjalnie toksycznych, a w szczególności niklu i chromu, zarówno w środowisku naturalnym jak i zanieczyszczonym. Opis składu mineralnego i chemicznego gleb występujących na hałdzie oraz naturalnych niezanieczyszczonych gleb serpentynitowych pozwala porównać mobilność niklu i chromu w dwóch środowiskach: (1) anomalnych ze względu na zawartość niklu i chromu glebach serpentynitowych oraz (2) zanieczyszczonych glebach antropogenicznych. Wykonane badania obrazują w jaki sposób obecne w Szklarach hałdy odpadów wpływają na gleby uprawne usytuowane w sąsiedztwie tychże składowisk.

Charakterystyka mineralogiczna i chemiczna badanych materiałów pozwoliła zidentyfikować fazy mineralne, w których występują nikiel i chrom. W środowisku naturalnym Ni jest związany w sieci krystalicznej krzemianów (serpentyt, smektyt, forsteryt) oraz tlenków (magnetyt), natomiast w odpadach przemysłowych głównymi nośnikami tego pierwiastka są siarczki (pentlandyt, heazlewoodyt), fazy metaliczne (nikiel metaliczny, stopy Ni-Fe, NiO) a także forsteryt. Głównymi minerałami chromonośnymi w obu badanych środowiskach są spinele (Cr-magnetyt, chromit oraz Mg-chromit). Klinochlor, występujący w środowisku naturalnym zawiera niewielkie ilości chromu. Porównanie minerałów pierwotnych oraz produktów ich wietrzenia wskazuje na niewielką mobilność Ni i Cr. Nikiel jest trwale związany, w glebach serpentynitowych, w fazach wtórnych zawierających nikiel (smektyt) powstałych w efekcie wietrzenia faz pierwotnych (serpentytu). Fazy nikłonośne w odpadach poprzemysłowych występują w postaci niewielkich inkluzji w obrębie szkliwa bądź krzemianów. Tylko sporadycznie obserwuje się ślady wietrzenia szkliwa oraz siarczków, co pozwala stwierdzić, że warunki panujące w Szklarach nie sprzyjają wietrzeniu odpadów poprzemysłowych (żużli), a ryzyko środowiskowe związane z uwolnieniem niklu jest niewielkie. W obu analizowanych środowiskach chrom jest obecny w minerałach bardzo odpornych na wietrzenie (spinele), dlatego jego mobilność jest zdecydowanie mniejsza od mobilności niklu.

Ekstrakcje chemiczne (sekwencyjne oraz selektywne) pozwoliły na porównanie potencjalnej mobilności Ni, Cr oraz innych metali występujących na opisywanym obszarze. Ekstrakcje sekwencyjne, wraz z dodatkowymi analizami residuum poekstrakcyjnego, potwierdziły stabilność chromu względem niklu. Dodatkowo zaobserwowano, że w środowisku naturalnym procentowy udział Ni we frakcjach biodostępnych jest większy niż w środowisku antropogenicznym, w którym koncentruje się on głównie we frakcji rezydualnej.

Oba rodzaje metod zastosowane w niniejszej pracy umożliwiły otrzymanie spójnych oraz wzajemnie się uzupełniających wyników. Charakterystyka mineralogiczna badanych materiałów pozwoliła na jakościowe określenie rzeczywistej mobilności metali w warunkach panujących na obszarze masywu Szklar. Metody chemiczne (ekstrakcje) dostarczyły informacji ilościowych na temat rozmieszczenia metali w obrębie poszczególnych składników analizowanych gleb oraz pozwoliły na bezpośrednie porównanie środowiska naturalnego i antropogenicznego.

Wyniki otrzymanych badań jasno wskazują na zanieczyszczenie środowiska w Szklarach związane z eksploatacją złóż Ni. Mimo, iż aktywność przemysłowa ustała wiele lat temu, gleby uprawne pozostają w dalszym ciągu obiektem kontaminacji przez odpady pochodzące z hałdy. Stwierdzono, że inne metale potencjalnie toksyczne występują obok niklu i chromu w obrębie składowiska odpadów. Metale te koncentrują się we frakcjach biodostępnych, co potwierdza negatywny wpływ hałdy w Szklarach na otoczenie, związany nie tylko z podwyższoną koncentracją Ni i Cr ale także innymi metalami niebezpiecznymi dla środowiska (Cu, Zn, Pb). W celu dokładniejszej analizy ryzyka środowiskowego w Szklarach należy przeprowadzić dodatkowe badania roślin, które pozwolą na określenie rzeczywistych ilości metali przyswojonych przez rośliny.

Résumé

Dans le site étudié du Massif de Szklary (Pologne), Ni et Cr sont présents à des concentrations élevées dans deux environnements d'origine distincte : naturelle (sols développés sur serpentinites) et industrielle (haldes de déchets pyrométallurgiques issus de l'exploitation du Ni).

L'objectif de cette étude est de localiser les minéraux porteurs d'éléments potentiellement toxiques (EPT), principalement de Ni et Cr, dans ces divers environnements et de comparer leur mobilité dans les conditions actuelles d'altération (climat tempéré transitionnel de Pologne). Ces travaux s'intéressent également à l'évaluation du risque environnemental causé par l'abondance du Cr, du Ni, et par la présence d'autres EPT (Co, Cu, Pb et Zn) à Szklary. Ces éléments se retrouvent notamment dans les sols cultivés dans l'environnement immédiat des haldes de déchets.

L'identification des formes solides porteuses de Ni et Cr a été réalisée par approche minéralogique (DRX, MEB-EDS, EPMA, micro Raman, MET) et par analyses chimiques (ICP-MS, extractions sélectives et séquentielles). Ces deux approches complémentaires ont donné des résultats concordants. Alors que les observations minéralogiques fournissent une indication qualitative de la stabilité effective des métaux dans les conditions superficielles actuelles (sols drainants, oxydés, riches en matière organique, de pH neutre à légèrement basique), les analyses chimiques précisent la spéciation solide des métaux en termes quantitatifs et mettent en évidence l'implication des phases organiques et amorphes dans l'immobilisation actuelles des EPT. De plus, l'analyse minéralogique des résidus d'extractions séquentielles a permis de contrôler l'effet des solvants chimiques sur les différents matériaux étudiés.

L'ensemble des analyses minéralogiques et chimiques révèlent la stabilité relative du Cr par rapport au Ni dans le site étudié. Ils confirment en outre la contamination du sol cultivé près des haldes par les déchets industriels. Bien qu'apportés en moindre quantité par l'activité industrielle, Zn et Cu présentent un risque environnemental, car ils se retrouvent actuellement immobilisés dans des fractions plus biodisponibles que les fractions contenant Ni et Cr.

Abstract

“Solid speciation of Ni and Cr in industrial site for agricultural purpose (Szklary, Poland).”

The geological unit called Szklary Massif comprises two environments containing Ni and Cr from diverse origins: lithogenic (serpentine soils) and anthropogenic (pyrometallurgical waste) origins. The study was dedicated to investigate the distribution and mobility of Ni and Cr occurring within this small area. The approach is first based on mineralogical characterization of the Ni and Cr bearing minerals using analytical instrumental methods (XRD, SEM-EDS, EPMA, micro Raman, TEM, ICP-MS). Later complementary chemical extractions not only provide information about the actual solid speciation of Cr, Ni. They also allow discussing about potential mobility and forthcoming environmental impact induced by the abundance of Ni and Cr and by the presence of other elements (Co, Cu, Pb and Zn), especially in soils cultivated in the dump vicinity.

The multidisciplinary approach gives concordant and complementary results. The direct mineralogical approach, consisting in characterization of primary and secondary mineral phases, provides qualitative information about the stability of potentially toxic elements (PTE) in minerals in the present weathering conditions (well drained soils, enriched in organic matter, within neutral to basic pH, submitted to transitional temperate climatic conditions). The chemical extractions specify the solid speciation of PTE in a quantitative way and evidence implication of organic and amorphous phases in the PTE immobilization. In addition, mineralogical investigations of the solid residues after sequential extractions allow assessment of the real effect of the chemical extractants used on the studied materials.

The use of combined approach evidenced relative stability of Cr compared to Ni. Moreover, the study confirms contamination of the cultivated soils located next to the waste dump. The environmental risk is related not only with Ni and Cr but also with other PTE such as Zn and Cu, which are present in significant proportions within biodisponible fractions.