

EXPERIMENTAL REPORT
RAPPORT D'EXPERIENCE

Programme Committee Proposal Number
N° Projet Comité de Programme

30.02.01/18

CRG : 034

PROJECT TITLE : TITRE DU PROJET :

Principe de la phytoremédiation dans une application réelle

LIGNE :

FAME

INSTRUMENT :	PETITS ANGLES	<input type="checkbox"/>	EXAFS	X
	7 CERCLES	<input type="checkbox"/>	GM	<input type="checkbox"/>
	FIP	<input type="checkbox"/>	SUV	<input type="checkbox"/>

NUMBER OF RUNS USED: 12 shifts
NOMBRE DE SESSIONS EFFECTUEES :

STARTING DATE: Novembre 2002
DATE DE DEMARRAGE :

AUTHORS : AUTEURS : Tatiana Kirpichtchikova, Alain Manceau, Bruno Lanson, Géraldine Sarret

EXPERIMENTAL REPORT
RAPPORT D'EXPERIENCE

Rappel des objectifs

Le projet en cours porte sur les mécanismes de mobilisation, de transfert et d'immobilisation du zinc et du cuivre dans le système sol-plante, et plus particulièrement dans la rhizosphère au cours d'un traitement par phytoremédiation d'un sol contaminé. L'étude est menée en collaboration avec la société *Site et Concept* et comporte deux volets. Le premier consiste à identifier et quantifier les formes initiales du zinc et du cuivre dans le sol avant phytoremédiation. Le second volet a pour objectif de caractériser les changements de spéciation induits, d'une part, par la présence de plante et, d'autre part, par l'application de traitements chimiques visant à accroître la mobilité et la biodisponibilité des métaux. La finalité du projet est d'évaluer le potentiel d'une phytoremédiation active, dans une application réelle, avec un temps de traitement beaucoup plus court (1 an) comparativement à la phytoremédiation traditionnelle (~5-10 ans).

Matériel et méthodes

Le sol étudié provient de la zone maraîchère de la plaine de Pierrelaye. Il est pollué en zinc (1103 ppm), cuivre (290 ppm) et plomb (535 ppm), consécutivement à son irrigation pendant une centaine d'années par des eaux usées brutes (non clarifiées) de la ville de Paris. Les métaux lourds sont concentrés majoritairement dans les fractions fines du sol, la fraction inférieure à 2 µm contenant 41% de Zn, 38% de Cu et 46% de Pb.

Le traitement est réalisé dans un site pilote où le sol a été déposé dans trois casiers à raison de 3 t par casier, chacun d'entre eux contenant trois plantes tolérantes à forte biomasse : *Iris pseudacorus*, *Salix viminalis* et *Phragmites australis*. Ce dispositif nous permet de tester en parallèle deux types de traitements physico-chimiques susceptibles d'accroître la mobilité et la biodisponibilité des métaux : ajout d'un chélatant (citrate), et alternance de périodes d'hydromorphie et d'assèchement, le troisième casier servant de témoin.

En raison de la forte hétérogénéité du substrat pédologique, les phases porteuses du zinc et du cuivre sont tout d'abord identifiées par μ XRF, μ XRD et μ EXAFS à l'ALS, puis leurs proportions dans le volume sont déterminées à partir de l'enregistrement des spectres EXAFS de poudre sur FAME.

Résultats

Spéciation initiale de Zn et de Cu dans le sol avant phytoremédiation

- **Le zinc**

Les analyses en μ EXAFS ont révélé que le zinc est présent, dans la majorité des points analysés, sous forme de mélanges d'espèces. La multiplicité des phases porteuses, même à l'échelle de quelques centaines de μm^3 , amplifiée ici par le fait que le sol a été labouré (exploitation agricole) pendant de nombreuses années, justifie pleinement l'utilisation de cette technique ponctuelle qui permet d'obtenir un grand nombre de spectres individuels dont l'analyse statistique permet d'identifier les espèces sans ambiguïté. Quatre espèces zincifères ont été fermement identifiées par analyse en composante principale de 15 spectres μ EXAFS: un phosphate (modélisé par la forme inorganique dihydratée $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), un oxyhydroxyde de fer (modélisé par Zn adsorbé sur la ferrihydrite), un phyllosilicate (modélisé par la kérolite zincifère $\text{Si}_4(\text{Mg}_{3-x}\text{Zn}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $x=1.35$) et un silicate de zinc anhydre Zn_2SiO_4 (willémitte).

La comparaison du spectre EXAFS du sol total avec l'ensemble des spectres μ EXAFS montre que celui-ci est intermédiaire entre un pôle riche en phosphate, où le zinc est tétracoordonné, et un pôle riche en phyllosilicate dans lequel le zinc est hexacoordonné (Fig. 1a). La figure 1a montre que le pôle $^{\text{IV}}\text{Zn}$ est prédominant dans le sol total. Le spectre de poudre a été reconstitué de manière satisfaisante par une combinaison linéaire de quatre espèces préalablement identifiées par μ EXAFS, ce qui démontre la justesse de notre approche croisée par μ EXAFS et EXAFS de poudre (Fig. 1b). Dans le sol initial, le zinc est reparti entre 34% d'oxyhydroxydes de fer (ZnFh), 28% de phosphate (ZnPh), 24% de phyllosilicate (ZnKer) et 11% de willémitte.

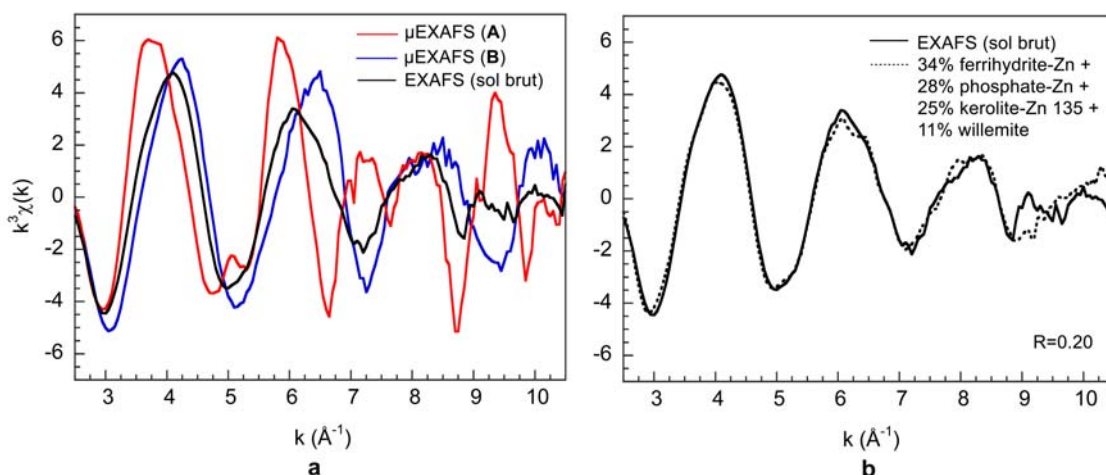


Fig. 1 a) Comparaison du spectre EXAFS au seuil K du zinc du sol brut avec deux spectres μ EXAFS, dont un est riche en phyllosilicate (A) et l'autre en phosphate (B). b) Reconstruction du spectre EXAFS du sol total par une combinaison linéaire de quatre espèces zincifères identifiées par μ EXAFS. La précision est estimée à $\pm 10\%$ du zinc total.

La solubilité du zinc dans chacune de ces formes a été évaluée en enregistrant les spectres EXAFS des fractions résiduelles obtenues par traitement chimique *ex situ* au citrate, à l'EDDS et à l'EDTA (Fig. 2). L'examen visuel des spectres montre que les trois traitements induisent des modifications spectrales similaires, notamment en ce qui concerne la symétrie de la troisième oscillation. La reconstruction de ces spectres avec les quatre espèces initialement présentes indique que le phosphate zincifère est absent dans les résidus, et donc qu'il a été extrait lors des traitements. Par ailleurs, les valeurs du rapport molaire Zn/P mesurées dans les solutions d'extraction (0.3 avec le citrate; 1.0 avec l'EDDS ; 1.5 avec l'EDTA) sont compatibles avec la composition des phosphates de zinc organiques et inorganiques, ce qui renforce notre hypothèse. La forme phosphatée du zinc est donc la plus labile.

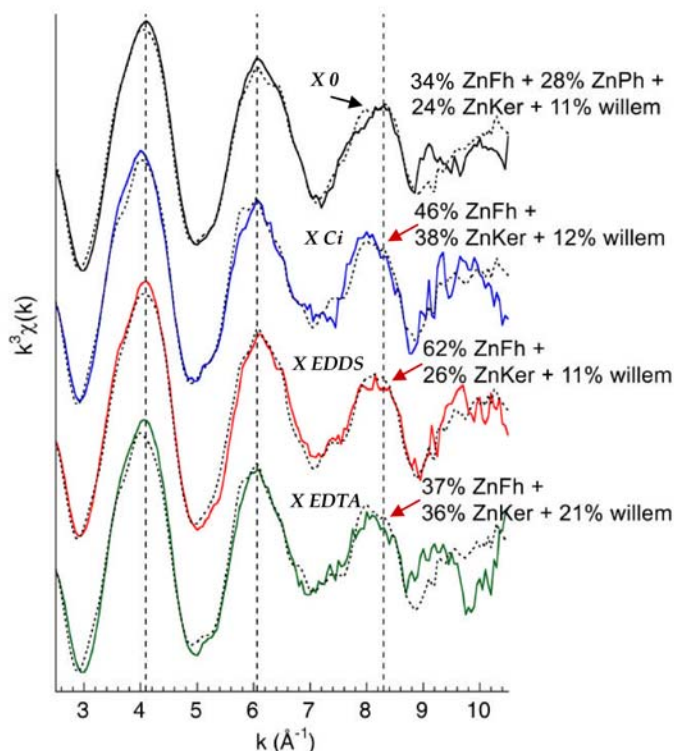


Fig. 2. Comparaison du spectre EXAFS du sol non traité (en noir) avec les spectres EXAFS des fractions traitées chimiquement avec du citrate (en bleu), de l'EDDS (en rouge) et de l'EDTA (en vert). Les spectres en pointillé sont des reconstructions.

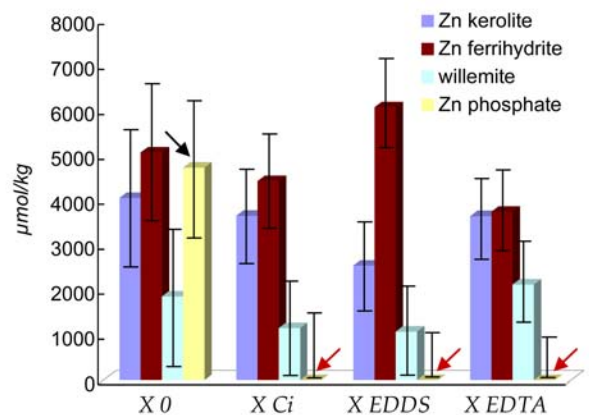


Fig. 3. Proportions des espèces de Zn dans le sol avant (*X 0*) et après traitements chimiques (*X Ci*, *X EDDS*, *X EDTA*). Les barres d'erreurs correspondent à l'incertitude estimée à $\pm 10\%$ de Zn total.

- Le cuivre

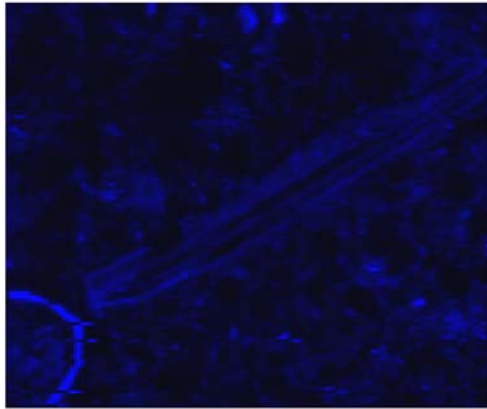


Fig. 4. Carte de fluorescence X du cuivre. L'objet au centre est un débris végétal. Les spectres μ EXAFS enregistrés sur plusieurs points de la carte correspondent à l'espèce photosensible (spectre en bleu sur la Fig. 5).

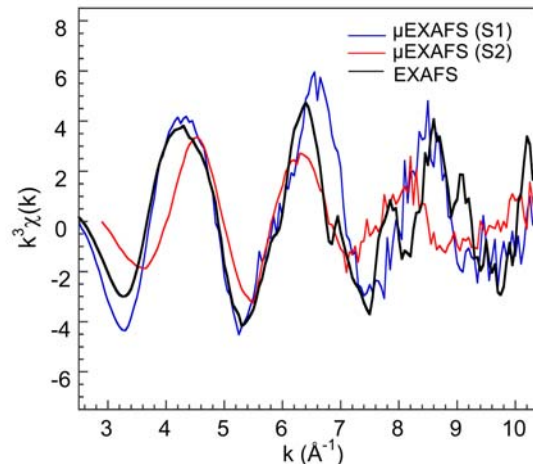


Fig. 5. Comparaison du spectre EXAFS (seuil K de Cu) du sol total avec les spectres de deux espèces cuprifères identifiées par μ EXAFS.

L'analyse des lames minces du sol par μ XRF a relevé que le cuivre est principalement associé à la matière organique (Fig. 4). Les spectres μ EXAFS au seuil du cuivre ont été enregistrés dans différentes régions de l'échantillon. Ils appartiennent à un système binaire dont les poles (S1 et S2) sont présentés sur la figure 5. La nature de ces deux espèces n'a pas encore été identifiée car nous manquons de standards pour les composés cuprifères. L'espèce majoritairement rencontrée dans l'ensemble des points analysés (S1 sur la Fig. 5) s'est avérée photosensible. Afin de contourner cette difficulté, les spectres μ EXAFS ont été enregistrés en déplaçant l'échantillon de quelques dizaines de microns entre deux enregistrements. La spéciation moyenne du cuivre a été mesurée à basse température (10 K) sur FAME. Le spectre EXAFS de poudre est très proche de celui de l'espèce S1, ce qui confirme que cette espèce est majoritaire et que l'abaissement de la température bloque sa transformation sous faisceau.

Evolution des teneurs en métaux dans le sol au bout d'un an de phytoremédiation

Au bout d'un an de traitement, la concentration des métaux lourds dans chacun des trois casiers du site pilote a fortement diminué par rapport à l'état initial (Fig.6). Le meilleur rendement épuratoire a été obtenu avec le citrate. Son application a extrait environ 60% du zinc, 30% du plomb et 20% du cuivre. Seul le traitement au citrate est efficace vis-à-vis de l'extraction de Cu, car sa concentration est inchangée dans les deux autres casiers.

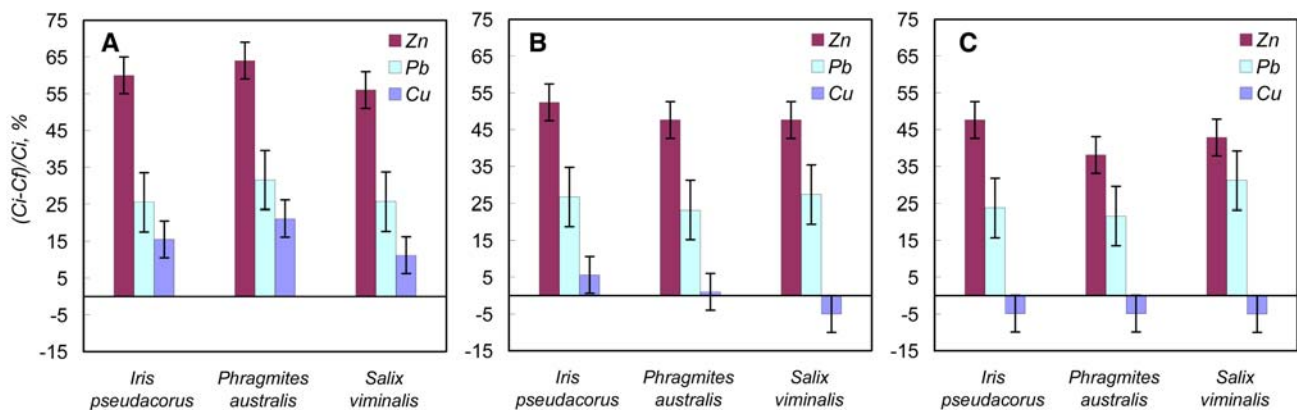


Fig. 6. Diminution relative des concentrations de Zn, Pb et Cu par rapport à l'état initial dans les trois casiers du site pilote au bout d'un an de fonctionnement : (A) casier traité au citrate, (B) casier avec alternance de périodes d'hydromorphie et d'assèchement (C) casier témoin arrosé périodiquement.

Perspectives

A ce jour nous avons caractérisé en détail le sol initial et évalué, au laboratoire, l'effet des traitements chimiques sur la spéciation du zinc et du cuivre. Durant ma dernière année de thèse (2004), nous étudierons les formes résiduelles du zinc et du cuivre dans les trois casiers du site pilote après un an et demi de traitement *in situ*. L'objectif de ce travail étant de définir un procédé de réhabilitation du site de Pierrelaye, sa réalisation nécessite de comparer les formes de ces deux éléments *avant* et *après* les différents essais de phytoremédiation.

En raison de la photosensibilité de certaines espèces cuprifères, les spectres EXAFS au seuil de Cu seront enregistrés à basse température, ce qui accroît la durée des expériences. Il faut noter également que les échantillons qui seront prélevés au printemps prochain dans les casiers seront bien plus dilués que leurs homologues de départ, comme le montre la figure 6. Nous envisageons également d'enregistrer des spectres de références dilués, notamment des complexes du cuivre avec des acides humiques et fulviques de compositions variables et à différents taux de complexation.

Nous estimons que 18 shifts sont nécessaires pour terminer ce travail.

Publication

Kirpichtchikova T., Manceau A., Lanson B., Marcus M.A., Jacquet T. (2003) Speciation and mobility of Zn, Cu and Pb in a truck farming soil contaminated by sewage irrigation. *Journal de Physique*, 107, 695-698.

Communication

Kirpichtchikova T., Manceau A., Lanson B., Sarret G., Marcus M.A., Jacquet T. (2003) Speciation and mobility of heavy metals (Zn, Cu and Pb) in soil contaminated by sewage irrigation. *XII International Conference on Heavy Metals in the Environment*, Grenoble, 26-30 Mai.

Panfili F., Manceau A., Sarret G., Kirpichtchikova T., Marcus M., Bert V., Laboudigue A., Libert M. (2003) Direct and quantitative Zn speciation in a phytostabilized sediment. *7th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*, Uppsala, June 14-19.