

## Rapport du projet 30-02-709

Comme cela est expliqué dans la demande de temps de faisceau qui accompagne ce rapport d'expérience, le projet 30-02-709 (2005) est l'extension du projet 30-02-656 (2004) réalisé par Tatiana Kirpichtchikova pendant sa thèse de 3<sup>ème</sup> cycle. La Phase I du projet a porté sur la caractérisation des formes chimiques et structurales du zinc et du cuivre dans un sol maraîcher de la plaine de Pierrelaye contaminé par irrigation avec des eaux usées non clarifiées de la ville de Paris. Cette première tranche du projet est achevée. Un article est sous presse à *Geochimica et Cosmochimica Acta*, un second a été soumis, et un troisième est en préparation. Le résumé du premier article est copié ci-dessous.

En 2005, nous avons démarré la Phase II, c'est-à-dire l'étude de la spéciation du zinc dans le casier collecteur contenant le mélange de limon et de tourbe brune et blonde (THP), qui est alimenté par les filtrats chargés en métaux lourds provenant du sol maraîcher. Du fait de la réduction de 50% du temps de faisceau attribué par rapport à notre demande, seul le zinc a été étudié en 2005, et sur une partie seulement des échantillons solides disponibles à l'issue des séparations physiques et des traitements chimiques.

Les spectres EXAFS moyens de trois rhizosphères sont comparés au spectre du mélange de référence THP sur la Figure 1a. Une première analyse visuelle permet de différencier les spectres des sols rhizosphériques de celui de THP. La forme de la première oscillation de ce dernier n'est observée sur aucun autre spectre. Son analyse a montré que le dédoublement de la première oscillation était la signature de phases lamellaires (argiles), probablement présentes dans la fraction limoneuse. En présence de végétation, le spectre est moins structuré et sa fréquence plus basse. Il ressemble aux références de zinc complexé par des acides organiques. On peut donc en conclure que l'activité racinaire a modifié la spéciation initiale du zinc, et que celui-ci est désormais en partie associé aux substances humiques.

En accord avec le changement de fréquence observé dans l'espace réciproque, les transformées de Fourier montrent que le zinc est dans un environnement majoritairement tétraédrique dans les échantillons de rhizosphères ( $R+\Delta R=1.6\text{\AA}$ ), alors qu'il est initialement octaédrique dans THP ( $R+\Delta R=1.7\text{\AA}$ ).

On remarque également que les phases et amplitudes des spectres des rhizosphères de l'Iris (*Iris pseudoacorus*, IP) et du roseau (*Phragmites australis*, PA) se superposent, ainsi que celles du saule (*Salix viminalis*, SV) et du témoin (T). L'échantillon T a été prélevé à l'écart des rhizosphères. L'espèce végétale la plus proche du point de prélèvement dans le casier étant le saule (SV), on comprend que les échantillons T et SV aient des spectres semblables, mais il est ici intéressant de noter que l'influence rhizosphérique du saule dépasse les 10-15 cm autour des racines. Autrement dit, l'échantillon témoin ne reflète pas la spéciation du zinc dans le casier de tourbe hors toute influence végétale.

En conclusion, la spéciation moyenne du zinc dans les trois sols rhizosphériques est différente de la spéciation originelle. Cela traduit une accumulation du zinc dans le casier, suite à une charge polluante, sous des formes différentes de celles initialement présentes. Cette différence ne peut être attribuée à une évolution de la spéciation du zinc dans la tourbe au cours du temps hors toute action végétale, car selon cette hypothèse la spéciation du zinc serait la même dans les trois rhizosphères. Les différences observées proviennent donc de l'activité racinaire. L'influence des roseaux a ainsi pu être rapprochée de celle des iris. Ces premiers

résultats seront approfondis, complétés, et confrontés à d'autres analyses dans l'année qui vient.

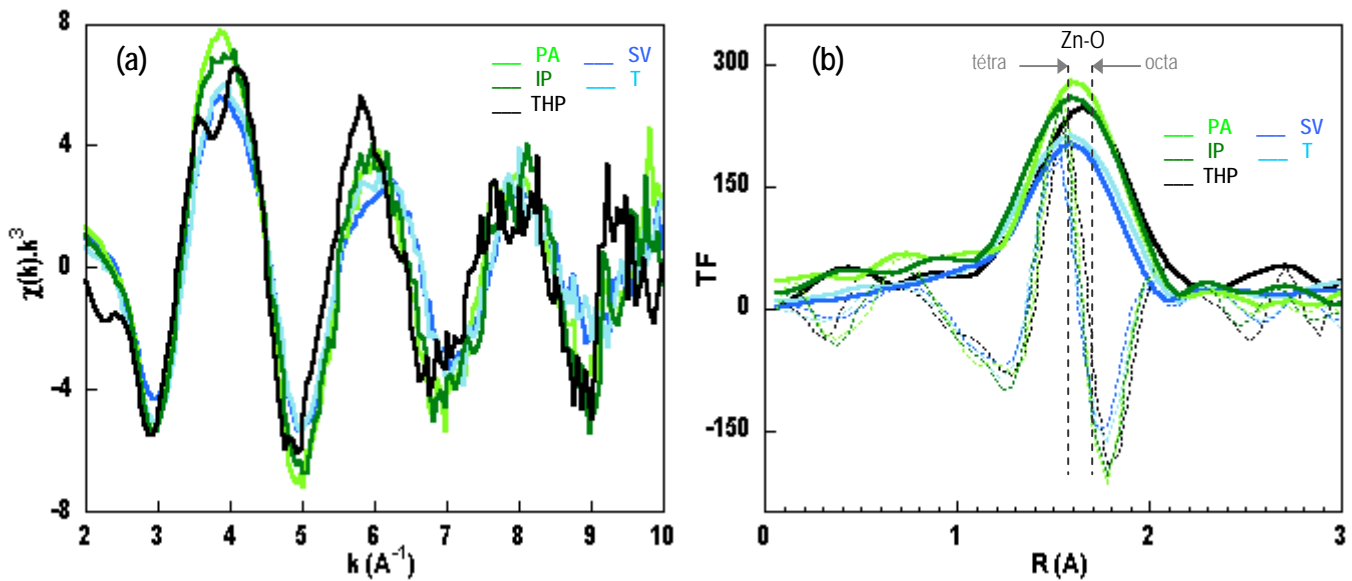


Figure 1: Spectres EXAFS moyens enregistrés au seuil K du zinc (a) et transformées de Fourier (b) - module en trait plein et partie imaginaire en pointillés - des rhizosphères (PA, IP, SV), du témoin (T), et du mélange initial THP.

*Résumé de l'article sous presse à Geochimica et Cosmochimica Acta*

### **Effects of phytoremediation on heavy metal speciation in a truck farming soil irrigated with sewage water. Part I. Zn in the untreated soil**

Tatiana A. Kirpichtchikova<sup>1,3</sup>, Alain Manceau<sup>1\*</sup>, Lorenzo Spadini<sup>1</sup>, Frédéric Panfili<sup>1</sup>, Matthew A. Marcus<sup>2</sup> and Thierry Jacquet<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Environmental Geochemistry Group, LGIT, Université J. Fourier and CNRS, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France

<sup>2</sup>Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720, USA

<sup>3</sup>Phytorestore – Site et Concept, Hôtel Vigée Le Brun, 8 rue du Sentier, 75002 Paris, France

Synchrotron-based X-ray radiation microfluorescence ( $\mu$ -SXRF) and micro-focused and powder extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy measurements, combined with desorption experiments and thermodynamic calculations, were used to evaluate the solubility of metal contaminants (Zn, Cu, Pb) and determine the nature and fractional amount of Zn species in a near-neutral pH (6.5-7.0) truck-farming soil contaminated by sewage irrigation for one hundred years. Zn is the most abundant metal contaminant in the soil (1,103 mg/kg), followed by Pb (535 mg/kg) and Cu (290 mg/kg). The extractability of Zn, Pb, and Cu with citrate, EDDS and EDTA was measured as a function of time (24 h, 72 h, 144 h), and also as a function of the number of applications of the chelant (5 applications each with 24 h of contact time). Fifty-three percent of the Zn was extracted after 144 h with citrate, 51 % with EDDS and 46 % with EDTA, compared to 69 %, 87 %, and 61 % for Cu, and 24 %, 40 % and 34 % for Pb. Renewing the extracting solution removed

more of the metals. Seventy-nine per cent, 65 %, and 57 % of the Zn was removed after five cycles with citrate, EDDS and EDTA, respectively, compared to 88 %, 100 %, and 72 % for Cu, and 91 %, 65 %, and 47 % for Pb. Application to the untreated soil of  $\mu$ -SXRF, laterally resolved  $\mu$ -EXAFS combined with principal component analysis, and bulk averaging powder EXAFS with linear least-squares combination fit of the data, identified five Zn species: Zn-sorbed ferrihydrite, Zn phosphate, Zn-containing trioctahedral phyllosilicate (modeled by the Zn kerolite,  $\text{Si}_4(\text{Mg}_{1.65}\text{Zn}_{1.35})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), willemite ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ), and gahnite ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ), in proportions of ~30 %, 28 %, 24 %, 11 %, and less than 10 %, respectively (precision: 10 % of total Zn). In contrast to Cu and Pb, the same fractional amount of Zn was extracted after 24 h contact time with the three chelants (40 - 43 % of the initial content), suggesting that one of the three predominant Zn species was highly soluble under the extraction conditions. Comparison of EXAFS data before and after chemical treatment revealed that the Zn phosphate component was entirely and selectively dissolved in the first 24 h of contact time. Preferential dissolution of the Zn phosphate component is supported by thermodynamic calculations. Despite the long-term contamination of this soil, about 79 % of Zn, 91 % of Pb, and 100 % of Cu can be solubilized in the laboratory on a time scale of a few days by chemical complexants. According to metal speciation results and thermodynamic calculations, the lower extraction level measured for Zn is due to the Zn phyllosilicate component, which is less soluble than Zn phosphate and Zn ferrihydrite.