

**CONFIDENTIEL**

**RAPPORT D'ETUDE**

**Application de techniques analytiques convergentes pour  
l'identification des sources de poussières enrichies en plomb et zinc  
sur le hameau de la papeterie aux Avinières, St Laurent le Minier.**



**Jean MARTINS, Gaëlle UZU, Lorenzo SPADINI, Aline NAVEL.**

LTHE UMR 5564

CNRS – Univ. Grenoble Alpes





## I. Rappel des objectifs

Afin d'identifier l'origine des poussières potentiellement responsables de problèmes sanitaires sur le hameau de la papeterie près du site des Avinières, l'équipe TransPore du LTHE a développé une étude physico-chimique des matériaux et des retombées atmosphériques récoltés sur différentes zones du site et des zones d'habitation.

Devant la difficulté à prédire l'efficacité de chaque technique pour atteindre l'objectif principal de l'étude, nous avons combiné des techniques de microscopie électronique, diffractométrie et spectroscopie, dont les résultats croisés ont permis de discriminer l'origine des poussières de plomb au niveau de la zone du Hameau de la papeterie.

Ces techniques sont :

- L'ICP-AES pour la caractérisation quantitative en concentration des métaux lourds présents dans les différents échantillons récoltés.
- La diffraction X pour la détermination de la signature spectrale globale des phases minérales cristallisées majoritaires dans les poussières et matériaux collectés (présence > 0.5%).
- La microscopie électronique à balayage (MEB) de haute résolution à émission de champs (FEG) combiné à de la spectroscopie aux rayons X (EDX) afin de réaliser une analyse morphologique des particules couplée à une analyse chimique.
- La spectroscopie Raman pour définir la spéciation des métaux contenus dans les retombées atmosphériques récoltées (à l'échelle de la particule individuelle) afin d'obtenir la signature chimique et minéralogique des particules remarquables identifiées en MEB-FEG-EDX.

## II. Echantillonnage

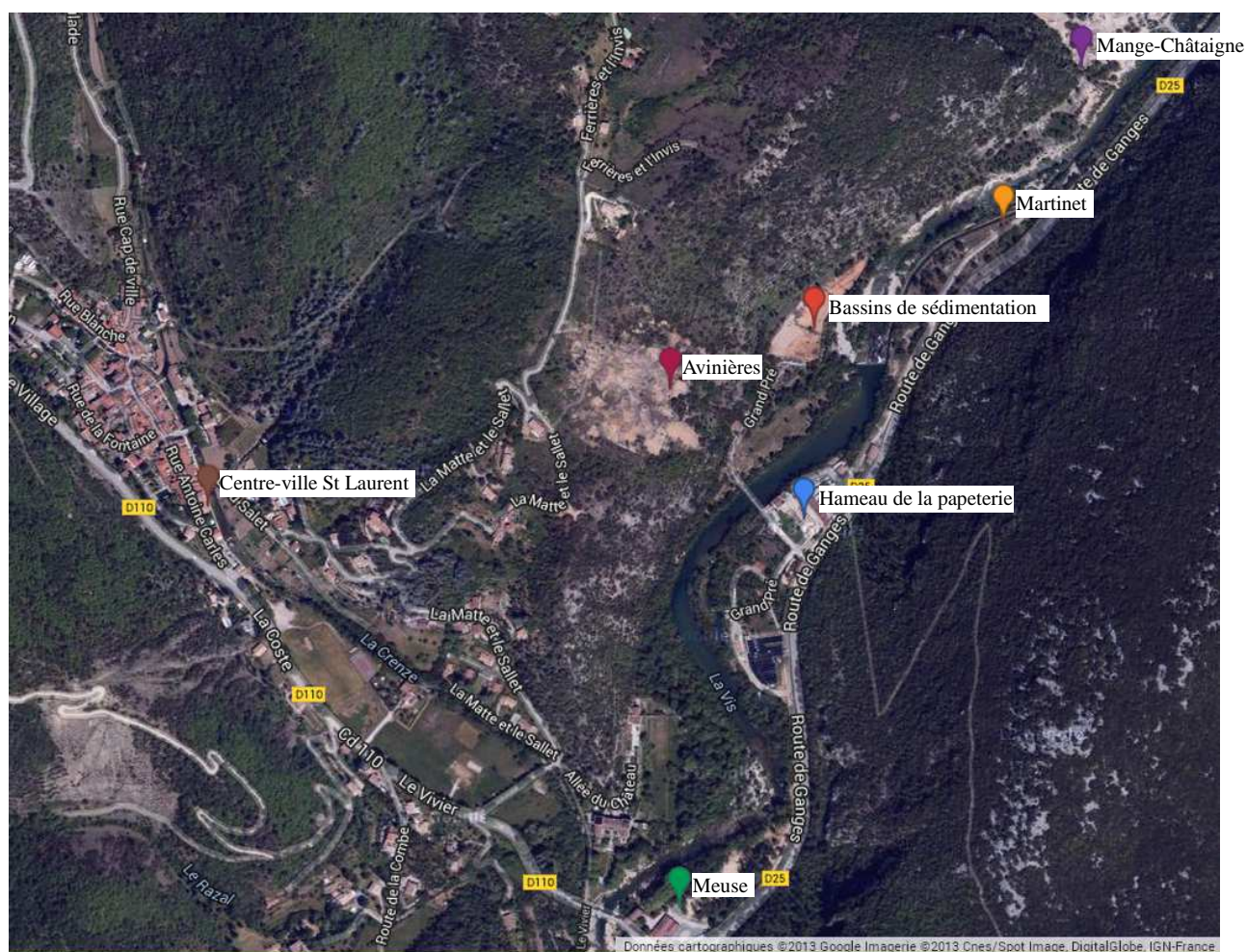
### *A. Contexte historique et topographique des sites d'échantillonnages*

La commune de Saint-Laurent le minier a hébergé plusieurs sites d'extraction et de transformation minières. La pollution laissée par ces activités anthropiques affecte très inégalement plusieurs sites de la commune. Cette étude se focalise le long de la vallée de la Vis à cause de problèmes sanitaires révélés sur le hameau de la Papeterie. Nous avons choisi de réaliser un échantillonnage sur des sites « source de pollution » et des sites « cibles » (zones d'habitations) présenté ci-dessous (**Figure 1, Tableau 1**) :

Le site des '**Avinières**' est un ancien site d'extraction minier où l'on peut s'attendre à identifier le minerai brut. Ce site en forte pente a été très faiblement végétalisé depuis l'arrêt de la mine et fait face aux habitations du hameau de la papeterie.

Les sites '**Bassins de Sédimentation**', '**Mange-Châtaigne**' et '**Martinet**' sont des sites d'activités minières où l'on transformait le minerai (NB : historiquement le site 'Martinet' abritait une papeterie avant d'être investi par les activités minières), ces sites dénommés 'sources de transformation' sont analysés en vue d'en déceler des traces correspondantes à l'échelle de la morphologie et de la composition des éléments analysés. Tous les autres sites sont considérés comme sites de déposition atmosphérique en provenance des sites sources. Ils sont cités par la suite par convenance comme sites 'non-source', ils sont au nombre de trois. Le '**Hameau de la papeterie**' est situé à l'aval direct la source d'extraction des Avinières sur l'autre rive et à relative proximité des bassins de sédimentation. Par comparaison, le site de la '**Meuse**' est plus éloigné au sud-ouest, il est toutefois plus proche des sources Avinières et Bassins que des sources Martinet et Mange-Châtaigne. Le site du '**centre-ville**' de Saint-Laurent-le-Minier finalement est le plus

éloigné des sources mais il est important de savoir si le centre-ville est impacté par les retombées atmosphériques métalliques.



**Figure 1 :** Localisation des sites de prélèvements de retombées atmosphériques (Jauges OWEN) et matériaux sur le site d'étude.

**Tableau 1 :** Données GPS des localisations de l'ensemble des jauges OWEN.

Nom	Latitude (°)	Longitude (°)
Avinières	43,931981	3,663969
Mange-Châtaigne	43,935814	3,670768
Martinet	43,933919	3,669473
Bassins de Sédimentation	43,93271	3,666336
Centre-Ville St Laurent le Minier	43,930585	3,656328
Meuse	43,925789	3,664104
Hameau de la Papeterie	43,930436	3,6661695

## ***B. Site d'échantillonnage***

Les techniques d'analyses choisies pour cette étude ont été appliquées sur des échantillons de matériaux récoltés, directement avec des échantillonneurs de poussières en phase sèche, en triplicats sur 47 zones spécifiques dites « source de pollution » : Avinières, Mange-Châtaigne, Martinet et Bassins de sédimentation positionnées sur la carte du site des Avinières (Figure 1). Nous avons aussi caractérisé les poussières collectées sur ces 7 zones différentes zones du site, à la fois avec des jauges OWEN (définition ci-dessous).

Les prélèvements de poussières ont été réalisés par l'installation de jauges de type « OWEN » permettant de récolter les retombées atmosphériques en différents lieux autour de l'ancienne mine des Avinières, Saint-Laurent-le-Minier, Gard. Ces jauges se composent d'un entonnoir de 33 cm de diamètre fixé sur un bidon de 20L, le tout en polypropylène. Normalement, ces jauges s'installent en hauteur, mais en raison de délais de livraison incompatibles avec la réalisation de l'étude, nous n'avons pas pu installer de trépieds. Ces jauges ont donc été placées à même le sol et stabilisées pour ne pas se renverser durant la période de prélèvement (Photos des jauges en annexes 1 à 7). Les jauges ont été déposées aux mêmes endroits que celles du bureau d'étude TESORA qui étudie les retombées de poussières depuis un an sur la commune, ceci afin de pouvoir comparer les résultats de la quantification de la teneur en métaux dans les poussières. Seule la jauge du site de Mange-Châtaigne a été décalée afin d'améliorer son exposition aux particules car la jauge du bureau d'étude était placée sous des arbres. De même, au hameau de la Papeterie, la jauge est installée sur le site de pisciculture qui jouxte le hameau (noté 'Site papeterie') et qui est mieux exposée aux retombées par rapport au centre du hameau où les habitations, hangars et arbres perturbent localement les retombées.

*Les retombées atmosphériques ont été récoltées entre le 11 Juillet 2013 et le 29 Août 2013 soit 49 jours d'exposition. Les localisations précises des jauges OWEN (coordonnées GPS) ont été reportées sur la carte (Figure 1) et dans le Tableau 1.*

## ***C. Préparation des filtres utilisés pour les différentes analyses.***

Les retombées atmosphériques totales (précipitations et matières particulaires) ont été récoltées dans les jauges OWEN. Afin de réaliser les différentes analyses sur les poussières, elles ont été séparées de l'eau par filtration sous vide. La méthode consiste à séparer les poussières de l'eau par une filtration à l'aide de pompe à vide sur des filtres en acétate de cellulose de 0.45 et 0.8  $\mu\text{m}$ . Les quantités d'eau de pluie ainsi que la masse totale moyenne de poussières récoltées durant l'étude ont pu être calculées. Pour chaque jauge, une quantité d'eau connue a été filtrée, et la masse de poussières a été déterminée après les avoir séchées à l'étuve à 50°C. Les volumes d'eau de pluie et masses de poussières correspondantes sont présentés dans le Tableau 2, ci-dessous.

Les volumes d'eau récupérés sont relativement homogènes entre les différents lieux de prélèvement, d'environ 8.5L. Ces volumes d'eau correspondent à un cumul de pluie d'environ 100mm. Au contraire, les quantités de poussières récupérées sont variables entre les jauges, allant de 48.9 à 631.1 mg. Cette variabilité est liée à la localisation des jauges, qui induit une hétérogénéité dans l'orientation et la force des vents et de la distance par rapport aux envolements des particules depuis les sources.

Tableau 2 : Correspondance du numéro de la jauge assigné à son nom, volume de solution récupérée, et masse totale de poussières présentes dans la jauge.

Nom de la Jauge	Volume de solution (L)	Quantité d'eau (mm)	Masse totale de poussières (mg)
Avinières	8,22	96.15	48,9
Mange-Châtaigne	8,71	101.84	631,1
Martinet	8,50	99.33	176,8
Bassins de Sédimentation	8,39	98.03	168,3
Centre-ville Saint Laurent-le-Minier	7,27	84.97	192,4
Meuse	9,07	106.02	484,0
Hameau de la Papeterie	8,84	103.37	458,2

### III. Méthodes analytiques

Les méthodes analytiques sont présentées en **Annexe 8**.

### IV. Résultats :

#### A. Teneur en métaux dans les retombées atmosphériques.

Les concentrations totales des métaux dans les retombées atmosphériques de l'été 2013 sur les sept sites d'études sont représentées sous forme de graphique dans la Figure 2 ci-dessous. Les concentrations sont similaires à celles mesurées à l'été 2012 par le bureau d'étude TESORA pour les différents sites, excepté pour la jauge Mange-Châtaigne, ce qui est probablement lié à la plus grande exposition de notre jauge par rapport aux ruines de l'ancienne usine d'extraction. La signature chimique est spécifique à la localisation de chaque jauge. Globalement, les concentrations des éléments mesurées au niveau des quatre sources identifiées sont très supérieures aux zones habitables. On classe les sources ainsi : Mange-Châtaigne > Bassins > Martinet ~ Avinières. Pour les zones d'habitations ciblées, des concentrations significatives sont relevées au niveau du Hameau de la Papeterie, et les valeurs trouvées sur le Centre-ville et la Meuse sont faibles, se situant pour certains éléments, en dessous de la limite de détection.

- Analyse des flux de retombées atmosphériques :

Le plus fort flux en arsenic est observée au niveau de Mange-Châtaigne ( $1000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ ) alors que les flux de métaux dans les retombées atmosphériques sur les sites des Bassins de sédimentation et des Avinières sont équivalentes ( $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ ).

Pour le baryum, on note que les bassins présentent le flux le plus élevé de  $1032 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ . Toutefois on trouve des flux quantifiables dans tous les autres lieux sources, mais aussi dans les retombées atmosphériques récupérées au Hameau de la Papeterie ( $125 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ ). Ceci nous indique qu'il y a transport de baryum probablement depuis les Bassins de sédimentations qui sont beaucoup plus proche que Mange-Châtaigne. Le flux en baryum des Avinières est inférieur à celui du Hameau de la Papeterie. Sur le site des Avinières, le baryum pourrait être d'origine naturelle, car Saint-Laurent-le-Minier est un site connu pour la présence de barytine ( $\text{BaSO}_4$  avec des traces de

Sr, Ca et Pb). Sur les 3 autres sites sources, plutôt dédiés à la transformation du minerais, le baryum est plus probablement d'origine anthropique, en relation avec le processus d'extraction du zinc.

Pour le fer, la répartition est relativement identique (environ  $950 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ ) dans toutes les jauges, sauf pour Mange-Châtaigne ( $9940 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ ).

Pour le cadmium, les flux sont inférieurs à  $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$  pour tous les sites sauf pour Mange-Châtaigne à  $152 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ , et les Bassins de sédimentation à  $4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ .

Pour le Zn et le Pb, les flux mesurés sont trop faibles pour être quantifiés au niveau des habitations sauf du Hameau de la Papeterie. Pour les lieux sources de pollution, les flux sont classés dans le même ordre que pour les autres métaux : Mange-Châtaigne > Bassins de sédimentation > Martinet > Avinières. Le flux en Zn au niveau du Hameau de la Papeterie est d'environ 100 fois moins élevé qu'aux Avinières et 1000 fois moins que celui de Mange-Châtaigne. Pour les flux de Pb, on retrouve à peu près les mêmes ratios entre les sources et le site Papeterie. A partir de ces données nous ne pouvons pas identifier l'origine de l'apport de Zn et Pb sur les sites cibles. Ce qu'il est intéressant de noter est que contrairement au Zn les retombées atmosphériques du centre-ville de Saint Laurent le Minier ne sont pas enrichies en Pb car les flux sont inférieurs au seuil de détection, ainsi que pour la jauge du site de la Meuse.

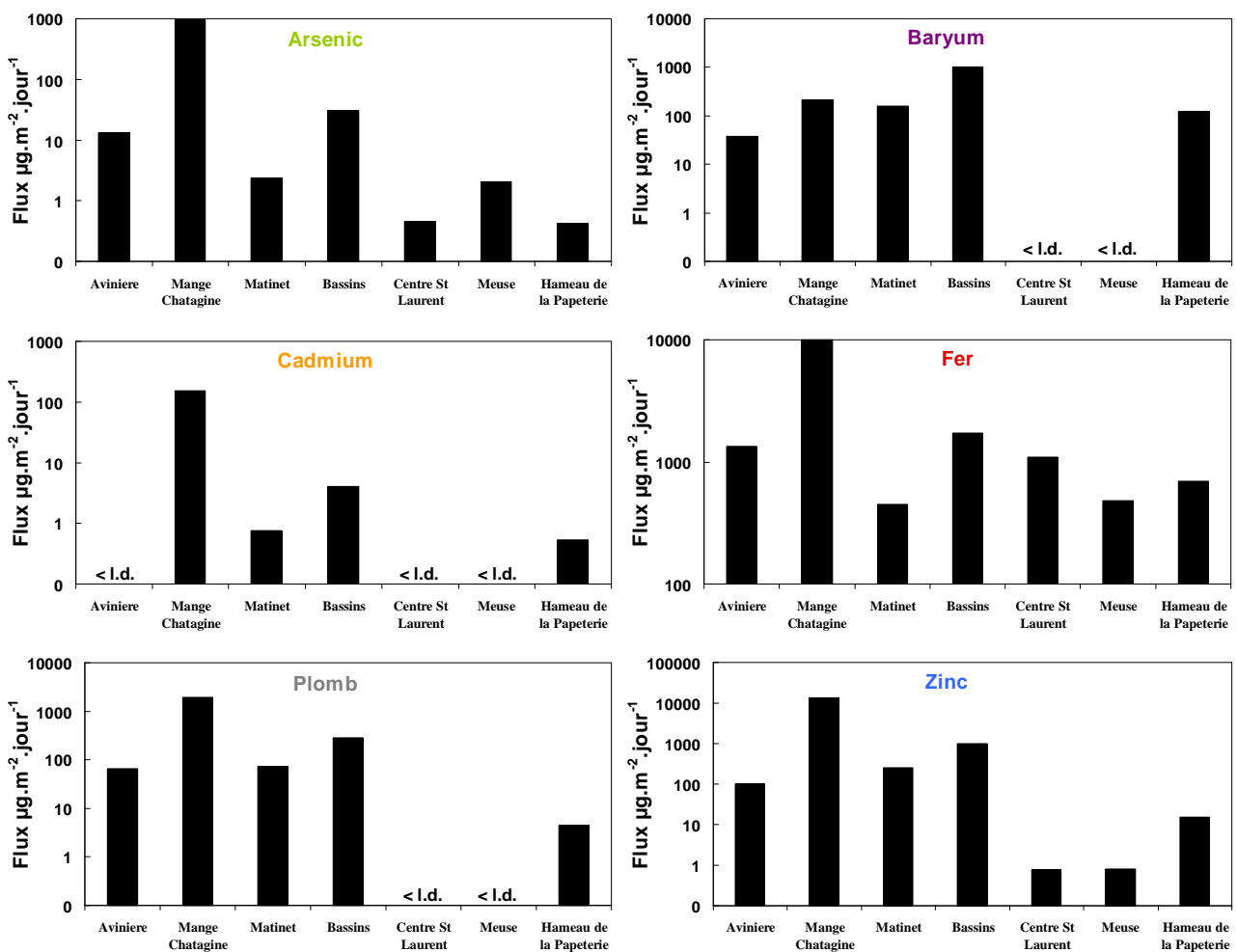


Figure 2: Flux ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ , échelle logarithmique) en métaux issu des retombées atmosphériques collectées dans les jauges OWEN des lieux sources (Avinières, Mange-Chataigne, Martinet et Bassins) et cibles (Centre-Ville St Laurent, Meuse, Hameau de la Papeterie).

- **Analyses des prélèvements au sol des sites sources :**

Le Tableau 3 et la Figure 3 présentent les concentrations en métaux retrouvés dans les matériaux prélevés au sol sur les 4 sites identifiés comme sources potentielles de pollution métallique.

Globalement, les trois sites les plus contaminés sont les « Bassins de sédimentation », « les Avinières » et surtout « Mange-châtaigne ». Le site Martinet est le moins riche en métaux, mais

présente la plus forte concentration en Baryum des 4 sources (0.1%). Les rapports entre les différents métaux ne sont pas les mêmes sur les 3 sites les plus pollués. Ainsi, le site de la mine des Avinières présente des concentrations importantes de Pb (1.6%) et Zn (4.3%).

Le site de Mange-Châtaigne est le plus riche au niveau du Zn (7.6%) et présente de fortes teneurs en Pb (1.3%), baryum (0.07%) et cadmium (0.06%).

Le site Bassins présente de fortes concentrations de Pb (1.1%) et Zn (3.9%).

**Tableau 3 :** Concentrations en métaux ( $mg_{\text{métaux}} \cdot kg_{\text{sol}}^{-1}$ ) dans les matériaux (poussières, sols) prélevés sur les sites identifiés comme sources potentielles de pollution pour les zones habitables.

Eléments ( $mg_{\text{métal}} \cdot kg_{\text{sol}}^{-1}$ )	Bassins de Sédimentation	Mine des Avinières	Ancienne usine de Mange-Châtaigne	Martinet
Arsenic	8111 ± 1302	430 ± 5	681 ± 168	190 ± 8
Baryum	83 ± 37	294 ± 40	753 ± 389	978 ± 123
Cadmium	392 ± 99	328 ± 4	620 ± 149	20 ± 0,7
Fer	43391 ± 4973	24205 ± 446	35372 ± 8362	17985 ± 974
Plomb	11314 ± 804	16195 ± 349	13098 ± 3266	2670 ± 111
Zinc	39872 ± 6948	43516 ± 1285	76572 ± 18209	8665 ± 347

- **Signatures chimiques des sites étudiés :**

La présentation de ces mêmes résultats par sites et non plus par éléments permet d'obtenir une signature intégrée de la composition en métaux des poussières de chaque site étudié (Figure 4), en considérant que les rapports élémentaires stables entre sources et cibles des poussières peuvent être utilisés pour la détection de l'origine des poussières sur les lieux cibles. On considère aussi que les rapports élémentaires sont préservés en cours du transfert éolien.

La Figure 4 montre que la signature élémentaire des poussières récoltées sur les sites « Centre-ville de St Laurent le Minier » et « Meuse », sont très différentes des autres sites avec des flux de métaux très faibles et représentatifs du fond géochimique de la région. La concentration élevée du Fer par rapport aux autres éléments indique à elle seule qu'il y a un impact faible des sites miniers puisque c'est l'élément le moins enrichi dans les minerais par rapport aux roches et sols environnants. Ceci est une bonne nouvelle et indique que ces deux zones d'habitation ne sont pas impactées significativement par le site minier, contrairement au site de la Papeterie qui présente des flux de plomb et zinc de  $4.6$  et  $15.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{J}^{-1}$  ( $42$  et  $142 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) qui dépassent donc celles du fond géochimique (environ 10 fois supérieures, valeurs recalculées à partir des flux présentés Figure 4). Seuls les flux d'arsenic semblent préoccupants et pourraient s'expliquer par les très forts taux d'Arsenic mesurés dans les poussières de Mange-Châtaigne, 100 fois plus élevés que dans les 3 autres sites sources. Toutefois, aucune signature spécifique n'a été observée permettant de valider cette hypothèse.

Par rapport à la signature élémentaire du site Papeterie, parmi les 4 sites sources, seuls trois d'entre eux présentent des signatures élémentaires comparables : Avinières, Martinet et Bassins. A Mange-Châtaigne, le niveau d'arsenic observé est en effet incompatible avec celui observé sur le site de la Papeterie indiquant que Mange-Châtaigne ne contribue pas significativement à l'apport de poussières à la Papeterie. Ceci sera vérifié par les analyses de spéciation en spectroscopie RAMAN et diffraction X. Concernant les trois autres sites, les signatures observées ne permettent pas de trancher en faveur de l'un ou l'autre site en fonction des hypothèses émises.

Un résultat à part mais intéressant concerne l'arsenic, qui est présent en très forte concentration dans les matériaux du site Bassins, et assez peu dans les poussières de ce site, indiquant que cet élément se trouve sur ce site sous une forme peu sujette au ré-envol dans des particules enrichies. Au contraire, sur le site Mange-Châtaigne, le matériau est moyennement riche en As, alors que les particules récoltées sur ce site sont, elles, extrêmement enrichies en As.



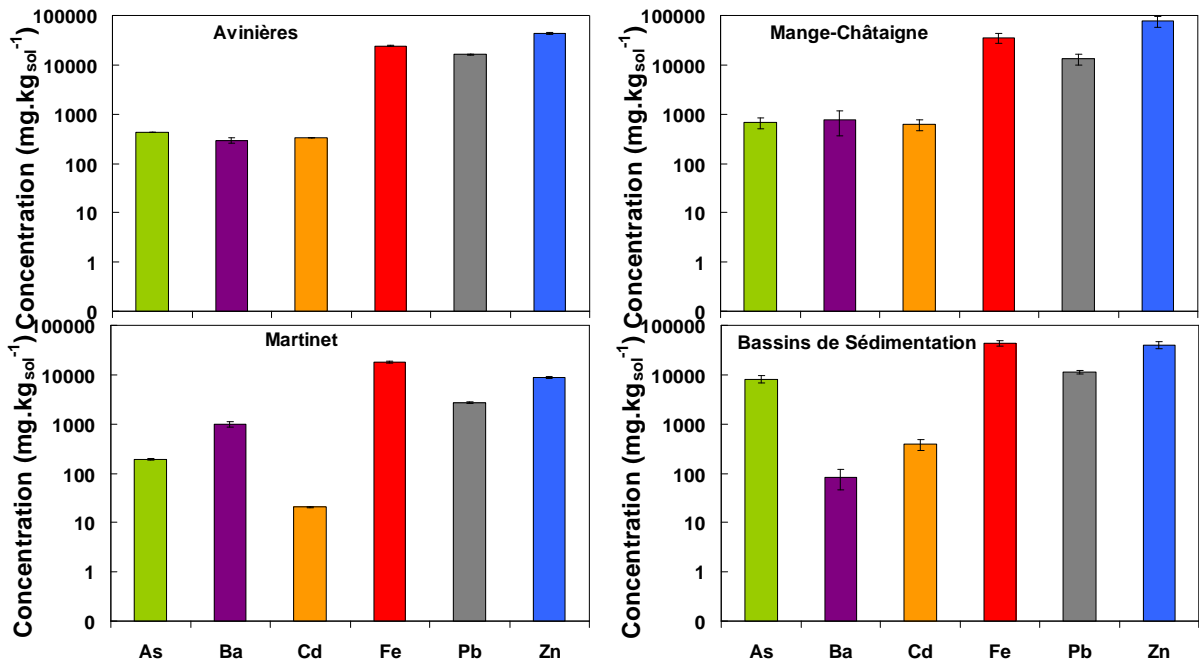


Figure 3 : Concentrations en métaux ( $\text{mg.métaux.kg}_{\text{sol}}^{-1}$ ) dans les matériaux prélevés au sol sur les sites identifiés comme sources potentielles de pollution pour les zones habitables présentées par site d'étude.

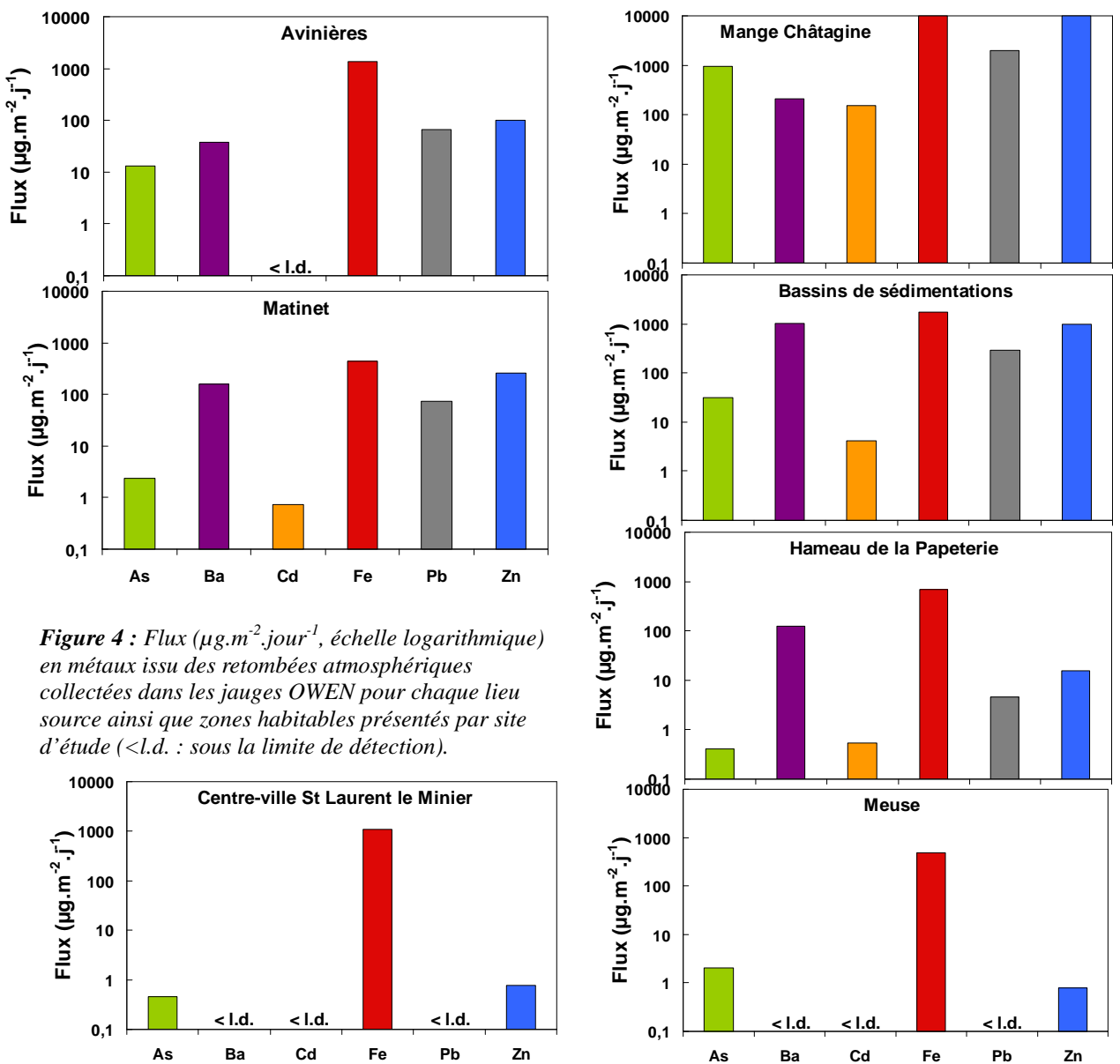


Figure 4 : Flux ( $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ , échelle logarithmique) en métaux issu des retombées atmosphériques collectées dans les jauges OWEN pour chaque lieu source ainsi que zones habitables présentés par site d'étude (<l.d. : sous la limite de détection).

## B. Analyses Diffractométriques X des échantillons des sols

Les échantillons de retombées atmosphériques n'étaient pas suffisants en quantité pour produire des signaux diffractométriques probants, à l'exception de l'échantillon de poussière Mange-Chataigne. Nous présentons donc cet échantillon, ainsi que les quatre échantillons de matériaux prélevés au sol des quatre sources. Les diffractogrammes et les phases minérales constatées sont donnés dans les annexes 1 à 7.

Phases déterminées par comparaisons des pics principaux avec les références diffractométriques :

### a) Dans les échantillons de sols :

- 1) Avinières : Dolomite et Goethite en phases majeures, et Smithsonite et Chalcopryrite en phases secondaires.
- 2) Bassins : Dolomite, Barytine, Cérusite, Sphalérite et Magnésite en phases majeures, et Kaolinite en phase mineure
- 3) Mange Chataigne : Quartz, Barytine, Kintoreite devenue en analyse poussée (Rietveld) la Beudantite, Sphalérite et Gypse en phases majeures
- 4) Martinet : Dolomite, Baryte, Smithsonite  $ZnCO_3$ , Cérusite, Chalcopryrite, Kaolinite, Sphalérite en phase majeures et Gypse, Muscovite et Clinochlore en phase mineure.

### b) Dans l'échantillon de trtombée atmosphérique de Mange-Chataigne :

Gypse, Sphalerite, Quartz en phases majeures et Muscovite, Kaolinite en phases secondaires.

Avinières		Martinet		Mange-Châtaigne	
Dolomite	89.01 ± 0.49	Dolomite	48.31 ± 0.76	Barytine	16.97 ± 0.48
Albite	3.21 ± 0.21	Quartz	12.87 ± 0.33	Smectite	15.4 ± 2.0
Cérusite	0.105 ± 0.019	Mica	7.89 ± 0.71	Beudantite	13.22 ± 0.56
Smithsonite	0.826 ± 0.064	Barytine	7.70 ± 0.20	Sphalerite	11.13 ± 0.39
MgCalcite (7.7%Mg)	3.20 ± 0.35	Kaolinite	7.38 ± 0.50	Quartz	9.82 ± 0.61
Goethite	3.65 ± 0.22	Smithsonite	4.77 ± 0.16	Gypsum	5.24 ± 0.69
chi <sup>2</sup>	4.04%	MgCalcite (1% Mg)	4.74 ± 0.35	Jarosite	5.54 ± 0.63
<b>Bassin sédimentation</b>		Gypsum	2.36 ± 0.22	Kaolinite_tb	5.40 ± 0.97
Barytine	44.96 ± 0.99	Cérusite	2.137 ± 0.064	Pyrite	4.53 ± 0.56
Kaolinite	15.0 ± 1.2	Pyrite	1.56 ± 0.22	Dolomite	4.41 ± 0.58
Dolomite	14.3 ± 1.3	Sphalerite	0.275 ± 0.099	Anglesite	4.07 ± 0.21
Smithsonite	12.48 ± 0.43	chi <sup>2</sup>	4.42%	Goethite	3.40 ± 0.91
Cérusite	10.60 ± 0.27			Cérusite	0.87 ± 0.11
Sphalerite	2.69 ± 0.18			chi <sup>2</sup>	3.77%
chi <sup>2</sup>	4.34%				

**Tableau 4** Proportions massiques des phases minérales des échantillons sols des quatre sources obtenues par modélisation Rietveld. L'occurrence des phases est rangé en abondance relative. Phases carbonatées : Dolomite ( $Ca_{1-x}Mg_xCO_3$ ), Calcite ( $CaCO_3$ ), Smithsonite ( $ZnCO_3$ ), Cérusite ( $PbCO_3$ ). Phases sulfatées : Baryte ( $BaSO_4$ ), Gypse ( $CaSO_4$ ), Anglesite ( $PbSO_4$ ). Jarosite  $K^+Fe^{3+}_3(OH)_6(SO_4)_2$ , Beudantite ( $PbFe_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$ ). Phases sulfuryles : Pyrite ( $FeS_2$ ), Sphalerite ( $ZnS$ ), Phases oxydes : Goethite ( $FeOOH$ ). Mica, Kaolinite, Clinochlore et Smectite sont des argiles, et l'Albite est un minéral primaire.

Les résultats de modélisation Rietveld (Tableau 4) concordent avec les résultats de comparaison qualitative des diffractogrammes sur les points essentiels.

- 1) On obtient des concentrations très élevées en phases carbonatées de Ca, Mg, Zn, Pb (Dolomite, Cérusite et Smithsonite) dans les sols des sites Bassins et Martinet. Pour le site Avinières on constate une très forte dominance de Dolomite, mais la Cérusite et Smithsonite, restent néanmoins les phases Pb et Zn dominantes – il s’agit donc toujours d’une signature carbonatée pour ces métaux. Ces trois échantillons tranchent fortement avec l’échantillon de Mange-Châtaigne qui se caractérise par des concentrations très élevée de phases soufre sous forme sulfate (Gypse, Beudantite, Jarosite, Anglesite) et sulfuryl (Sphalérite, Pyrite). L’analyse  $\mu$ Raman concorde avec ce constat puisqu’on n’observe que des liaisons soufrées avec Ca, Pb, Zn sur Mange-Châtaigne, contrairement aux analyses des autres sites.

La spéciation est donc principalement soufrée sur Mange-Châtaigne, et carbonatée sur les trois autres sites. L’échantillon de poussière de Mange-Châtaigne, seul échantillon de poussière analysable, est, comme l’échantillon sol correspondant, constitué de phases Pb, Zn, Ca soufrées. Ces données indiquent une extraction des métaux exercée par ajout d’acide sulfurique. Cette méthode aurait été appliquée de façon conséquente sur Mange-Châtaigne au point de dissoudre la quasi-totalité de la matrice carbonatée.

- 2) La Sphalérite est trouvée en concentration importante à Mange-Châtaigne, et en concentration plus faible (après la Smithsonite) dans les bassins. La présence de Sphalérite signifie présence de minerais soufrés dans la forme sulfuryl (forme réduite su soufre) sur le site. Ces minerais produisent (si chauffés) du  $\text{SO}_2$  gazeux qui, en s’hydrolysant et s’oxydant deviennent l’acide sulfurique utilisé vraisemblablement dans le processus d’extraction.
- 3) On note la présence remarquée de la Beudantite, une phase Arséniée sulfatée à Mange-Châtaigne. La présence de phases As en diffractométrie n’est pas vraiment commune dans des échantillons de poudre de sites miniers, et laisserait prévoir des concentrations massiques importantes (Table 3).
- 4) La concentration calculée en Barytine ( $\text{BaSO}_4$ ) décroît dans l’ordre Bassin >Mange-Chataigne >Martinet), tandis qu’elle n’a pas été détectée dans le site Avinières. Il est connu qu’il s’agit d’une phase accompagnant les formations géologiques des lieux, et elle peut précipiter le sulfate même en régime relativement acide, ce qui la prédestine à la capture du sulfate en processus minier. Au niveau géologique, cette phase sulfatée est la seule qui coexiste avec les phases carbonatées dans la formation géologique d’origine. Les autres phases sulfates sur ces lieux (en incluant le Gypse) sont vraisemblablement générée par les transformations des minerais.

L’analyse quantitative du soufre dans les différents sites (non prévue initialement) permettra ultérieurement de mieux discriminer la nature des particules entre les différents sites étudiés. Une plus longue exposition des jauges OWEN aurait permis de capter des quantités de poussières analysables en RX.

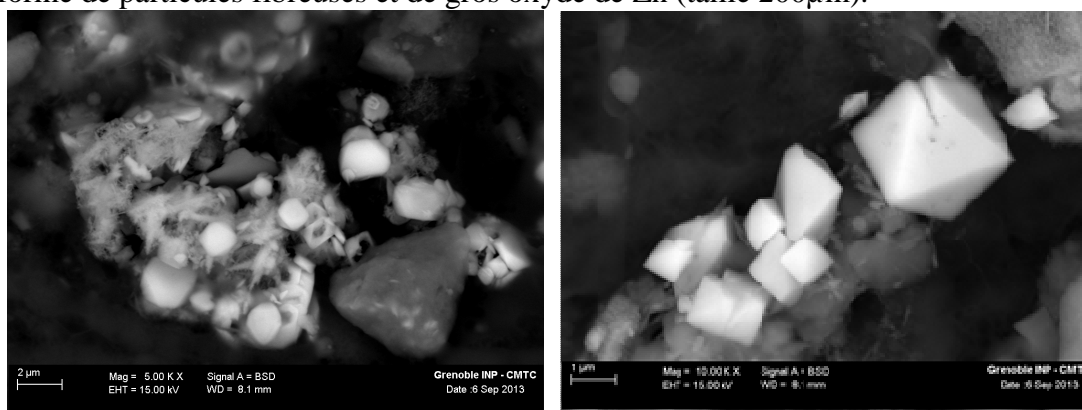
### ***C. Caractérisation de la composition chimique des matériaux et des retombées atmosphériques collectés sur chaque site.***

Dans cette partie du rapport, un descriptif des phases et formes caractéristiques des particules retrouvées sur les sites « sources de pollution » est présenté avant de les comparer aux résultats des retombées atmosphériques sur les zones d’habitation afin d’émettre des hypothèses de dissémination depuis les sources de pollution.

## a) Site des Avinières

Sur le site de l'ancienne mine, les retombées atmosphériques se composent de particules fines sous forme de paillettes  $\sim 1\mu\text{m}$  (**Annexe 1**). Les spéciations identifiées en MEB-FEG et  $\mu\text{Raman}$  sont les suivantes : La Dolomite, le carbonate de Zinc, sulfures de Zn, Fe, gypse ( $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ), des oxydes associant zinc, plomb et fer. En MEB-FEG, on observe des paillettes de minéraux sulfatés contenant du plomb avec des traces de Zn, des cristaux pyramidaux (type kintoreite) contenant Fe, Pb, O, S, des associations Fe-S de forme cubique qui contiennent possiblement le soufre à l'état sulfate, des sulfures de forme pyramidale et les oxydes sont sous forme de chardon. On retrouve aussi des oxydes combinant zinc, plomb et fer et des sulfures associant plomb et fer (spinelles  $(\text{Pb,Fe})\text{S}$ ).

Des prélèvements de poussières et de sol des Avinières ont montré que les phases majoritaires cristallines trouvées dans ce site sont la dolomite ( $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$ ) correspondant au socle de la mine, des hydroxydes de Fer ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), carbonates de Zinc ( $\text{ZnCO}_3$ ) ainsi que éventuellement Chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ). En moindre quantité, sont retrouvées du  $\text{BaSO}_4$ , et  $(\text{Zn, Fe})\text{S}$ ,  $\text{PbO}$  (altérés),  $\text{ZnO}$  et calcite ( $\text{CaCO}_3$ ). D'un point de vue morphologique, les oxydes de Fer sont aisément repérables sous forme de chardon et de billes. Le Zn a été retrouvé soit sous forme de traces dans les billes d'oxyde de Fe, soit sous forme de veine dans des gangues argilo-calcaires, ainsi que seul sous forme de particules fibreuses et de gros oxyde de Zn (taille  $200\mu\text{m}$ ).



**Figure 5 :** Observation en MEB-FEG de particules caractéristiques du site Avinières (Gauche). Particules d'oxyde de Pb avec du Fe sous forme pyramidale bien cristallisée et caractéristique de ces retombées atmosphériques, avec une matrice argileuse autour (Droite).

→ Signature des AVINIÈRES : base argilo-calcaire, présence de cristaux individualisés, oxydes de Fer sous forme de « chardons » et billes, cristaux pyramidaux ou plats contenant métaux et sulfures, et des oxydes grossiers,  $\text{ZnO}$  et  $\text{PbO}$  (altérés par dissolution).

## b) Site de Mange-Châtaigne

Le site de l'ancienne usine d'extraction de minerai présente les plus fortes concentrations de métaux dans les retombées atmosphériques parmi les 7 sites étudiés.

Les phases identifiées associées à leur morphologie sont les suivantes (**Annexe 2**) :

Du sulfate de baryum est fortement présent avec des particules de tailles très diverses (particules de quelques  $\mu\text{m}$  à  $200\mu\text{m}$ ). Les autres composés majoritaires sont  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{PbFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH,H}_2\text{O})_6$ . Les oxydes de plomb sont retrouvés sous forme de plaquettes hexagonales ou d'aiguilles en amas ou grosses pépites. Les sulfures de zinc ont des structures hexagonales ou de petites billes ou des fibres. Les phases secondaires sont  $\text{TiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnSO}_4$ , sulfates et sulfures de Fer. Enfin on note la présence de Sr, As, Pb, Zn dans les amas argileux.

→ Signature de MANGE-CHATAIGNE :  $\text{BaSO}_4$  en grande quantité, oxydes et sulfures de Pb et Zn sous formes d'aiguilles ou grains, nombreux composés avec du fer. Les métaux retrouvés sont essentiellement liés à des argiles.

### c) Site de Martinet

Les flux en métaux des retombées atmosphériques du site de Martinet sont légèrement supérieurs à ceux de la mine des Avinières et inférieurs à ceux des Bassins de sédimentation.

Les analyses DRX et  $\mu$ Raman des retombées atmosphériques n'ont pas permis d'identifier clairement de spéciation (**Annexe 3**). Les analyses par pointé MEB-FEG ont révélé la présence d'argiles, dolomite et sulfate de baryum. Des oxydes de fer sont présents sous forme d'aiguilles et de « chardons » avec des traces de Zn, sulfures de Fe (cube ou billes) et de zinc, ainsi que des aiguilles de TiO<sub>2</sub>.

Les prélèvements in situ de poussières de sol ont mis en évidence : Ca, Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, PbCO<sub>3</sub>, ZnS, et gypse (CaSO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>). De manière minoritaire on a identifié des hydroxydes de Fer ( $\alpha$ -FeOOH), PbO, FeS<sub>2</sub>, de la calcite avec du Phosphore, spinelle ((Fe, Zn)S → forme triangulaire pyramidale). Les oxydes de Pb ont des formes d'aiguilles ou de gros cristaux striés et altérés (dissolution préférentielle). Quelques oxydes de Fe sont sous forme de « chardons » probablement liés à la dissolution des sulfures de fer.

→ Signature de MARTINET : Cristaux de taille 1-20  $\mu$ m sous forme d'agrégats (présence argiles) plutôt que de particules seules. Oxydes de Plomb attaqués, spinelle ((Fe, Zn)S

### d) Site des Bassins de sédimentation

Le site des bassins de sédimentation (**Annexe 4**) présente les flux les plus concentrés pour les retombées atmosphériques après le site de Mange-Châtaigne (sauf pour le baryum qui présente les flux les plus forts de tous les sites confondus).

Nous retrouvons du sulfate de baryum (BaSO<sub>4</sub>) qui correspond à un minéral nouvellement formé sur le site suite à l'ajout de ce composé pour éliminer le soufre lors de l'extraction du Zn et du Pb, de la Dolomite (Ca, Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), du quartz (SiO<sub>2</sub>), kaolinite (Al<sub>2</sub>(SiO<sub>5</sub>)(OH)<sub>4</sub>), carbonate de plomb (PbCO<sub>3</sub>), PbO (petite taille, automorphe et sous forme de paillettes ou grains attaqués indiquant une dissolution préférentielle), sulfures et oxydes de Zn (ZnS), magnésite (MgCO<sub>3</sub>). Pour les composés minoritaires, on a retrouvé des hydroxydes de Fe (Fe(OH)<sub>2</sub> ; très soluble et sensible au redox), des sulfates de plomb (PbSO<sub>4</sub>), carbonate de Zn (ZnCO<sub>3</sub>), ainsi que des traces de Pb et Zn dans de l'argile. Le Pb présente diverses morphologies telles que des formes d'aiguilles, de cubes et des billes.

→ Signature des BASSINS DE SEDIMENTATION : Gros cristaux en général (> 100 $\mu$ m), résultants des résidus d'extraction minière. Concentration très élevée de Barytine par rapport à d'autres sources (gros grains de barytine). Composés plombés (carbonates, sulfates, oxydes) de petite taille (qq  $\mu$ m) et de formes très variables d'aiguilles, de cubes et des billes. Composé zincifère sous forme d'oxydes et de sulfures (10 à 100  $\mu$ m).

### e) Centre-ville Saint-Laurent-Le-Minier

Les concentrations en métaux dans les retombées atmosphériques du centre-ville sont les plus basses parmi les 7 sites étudiés (**Annexe 5**). L'analyse des phases majeures cristallisées n'a pas été possible en diffraction X car la quantité de matière était insuffisante sur le filtre. Parmi les composés identifiés par pointé sur le filtre en micro-spectrométrie Raman et MEB-FEG, on note la présence de dioxyde de titane (pourrait provenir des peintures des façades), des oxydes de Fer (morphologie unique non retrouvée parmi les sites sources) et de zirconium, des sulfures de Fer, de la calcite (CaCO<sub>3</sub>), des argiles et quelques particules de zinc sous forme de pépites. Hormis les

quelques rares pépites de zinc, les composés identifiés sont de nature terrigènes qui se sont ré-  
envolées.

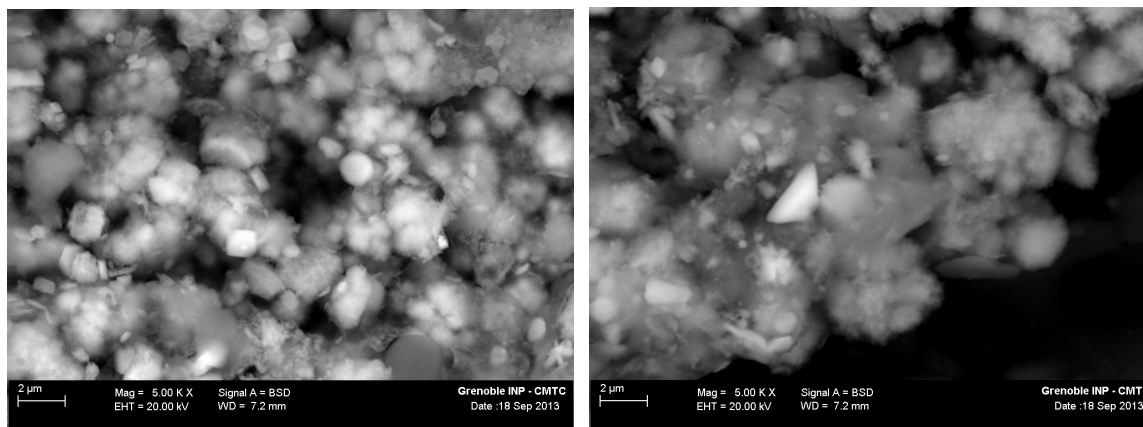
#### f) Lieu-dit 'la Meuse'

Les concentrations métalliques dans les retombées atmosphériques sur le site de la Meuse sont les plus faibles après celles du centre-ville (**Annexe 6**).

Les spéciations identifiées par microspectrométrie Raman et MEB-FEG sont composées de gypse, sulfate de baryum, quartz, argiles, calcite. Ces composés du sol sont agrégés entre eux et contiennent des particules d'oxydes de fer, titane et zirconium. De même qu'au centre-ville, on a identifié principalement des composés terrigènes, sans métaux lourds.

#### g) Hameau de la Papeterie

Les spéciations retrouvées par pointé en MEB ou en  $\mu$ Raman sont les suivantes (**Annexe 7**) : argiles, dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ),  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  avec présence d'oxydes de Fe en forme de « chardons » et billes d'oxyde de Fer, des spinelles ( $\text{Fe, Zn, Pb}$ )S) de formes pyramidales, des sulfures de fer,  $\text{SiO}_2$ , Phosphate-carbonate de Plomb,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  et quelques particules de zirconium. Sur ce site, contrairement aux sites Centre-Ville St Laurent et Meuse, en plus des composés d'origine terrigène, on observe souvent des composés métalliques (Pb ou Zn) en quantité significative à identifier parmi les phases caractéristiques des sources (Figure 6).



**Figure 6 :** Observation en MEB-FEG de particules caractéristiques du site Hameau de la papeterie. (Gauche). Présence d'oxydes de fer (forme de chardon) et de particules de plomb anguleuses retrouvées uniquement sur le site source Avinières.

Les retombées atmosphériques identifiées au Hameau de la Papeterie présentent une correspondance indiscutable avec les particules riches en plomb caractéristiques du site source des Avinières. En effet, on retrouve en abondance dans ces deux sites la présence d'oxyde de Fe sous forme de « chardon » (Figures 5 et 6) mais aussi de carbonates de Pb et Zn. Au contraire, la signature des trois autres sites sources (Mange-Châtaigne, Martinet, et Bassins) est caractérisée par de fortes concentrations en sulfate de baryum et d'oxydes de plomb sous formes d'aiguilles. Ces deux composés ne sont pas (aiguilles) ou très peu ( $\text{BaSO}_4$ ) présents sur le site du Hameau de la papeterie, éliminant ainsi ces sites comme source majeures de contamination. On retrouve cependant sur ce site quelques composés de ces trois sources : sulfates et quelques carbonates de Zn et Pb qui sont présents dans tous les sites sources, bien qu'ils soient plus abondants dans le site Mange-Châtaigne.

→ **Signature du HAMEAU DE LA PAPETERIE :** Divers types de poussières de différentes natures. Les poussières enrichies en plomb sont toujours des agrégats d'oxydes de fer présentant une forme en «chardon» et contenant des microparticules de plomb anguleuses très claires.

## V. Synthèse générale des spéciations métalliques observées

SOURCES	Phases majoritaires (>1%) obtenues par DRX	Phases obtenues par RAMAN par ordre d'abondance relative	MEB-FEG
Bassins de sédimentation	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , BaSO <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> (SiO <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub> , PbCO <sub>3</sub> , ZnS, MgCO <sub>3</sub>	BaSO <sub>4</sub> , MgCO <sub>3</sub> , PbSO <sub>4</sub> , ZnS (vu comme ZnSO <sub>4</sub> sous le faisceau laser), CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Fe(OH) <sub>2</sub> ,	BaSO <sub>4</sub> (très gros cristaux 200 µm), Pb (aiguilles ou cubes ou billes), PbO, oxydes de fer, Pb et Zn liés via argiles, CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ZnCO <sub>3</sub> , ZnO
Martinet	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , BaSO <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> (SiO <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub> , PbCO <sub>3</sub> , ZnS, CaSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	BaSO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> , α-FeOOH, PbO, FeS <sub>2</sub> , PbCO <sub>3</sub> , ZnS (vu comme ZnSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O sous le faisceau laser),	BaSO <sub>4</sub> , PbO (aiguilles ou gros oxydes), CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Pb strié ou rongé (dissolution préférentielle), CaCO <sub>3</sub> avec Phosphore, éléments organiques, (Fe, Zn)S de forme triangulaire, ZnS, oxydes de fer (forme chardon),
Mange Châtaigne	SiO <sub>2</sub> , BaSO <sub>4</sub> , ZnS, PbFe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH,H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> , CaSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	BaSO <sub>4</sub> , Fe(OH) <sub>2</sub> , CaSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> , PbO.PbSO <sub>4</sub> , α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , PbO,	BaSO <sub>4</sub> , FeSO <sub>4</sub> , PbO (aiguilles ou grosse pépite), ZnS (tailles variables), ZnO, Sulfates de Fer, Présence Sr, As, Pb, Zn dans les amas argileux
Sol Avinières	α-FeOOH, CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ZnCO <sub>3</sub> , CuFeS <sub>2</sub>	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ZnCO <sub>3</sub> , Fe(OH) <sub>2</sub> , (Zn, Fe)S, BaSO <sub>4</sub> ,	Très gros cristaux (~100µm) BaSO <sub>4</sub> , oxydes fer sous forme de chardons et billes. Traces de Zn dans billes de Fer, CaCO <sub>3</sub> , PbO, Particules fibreuse de Zn, Veine de Zn dans mélange argiles-carbonates, gros ZnO.
FILTRES	Phases majoritaires (>1%) obtenues par DRX	Phases obtenues par RAMAN par ordre d'abondance relative	MEB-FEG
Centre Saint Laurent le Minier		TiO <sub>2</sub> Spectre non identifié à 130-950-996-1147-1183 cm-1	TiO <sub>2</sub> , Sulfures de Fe, Pépite de Zn, oxyde de zirconium, CaCO <sub>3</sub> , Argiles. Oxyde de Fe sous forme différente des autres sources
Hameau de la papeterie		BaSO <sub>4</sub> , PbSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub> , Argiles, TiO <sub>2</sub> , Fe dans CaCO <sub>3</sub> , aiguilles et billes d'oxyde de Fer, Pyramide (Fe, Zn, Pb) S, CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; sulfure de fer, PbCO <sub>3</sub> avec un de Zn et Phosphates, SiO <sub>2</sub> , qq particules Zr, ZnSO <sub>4</sub> ,
Mange Châtaigne		BaSO <sub>4</sub> , PbO, ZnS, TiO <sub>2</sub> , ZnSO <sub>4</sub> , FeS <sub>2</sub> + spectres non identifiés (pics 170, 986 cm-1)	BaSO <sub>4</sub> (taille très variable), ZnS (structure hexagonale ou petites billes ou fibreuse), Argiles, Sulfates de Fer, Paillettes Plomb lié avec du zinc, ZnSO <sub>4</sub> , PbO (plaquettes hexagonales ou aiguilles en amas), Présence Cd et As

<b>Avinières</b>		CaSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> , PbO, BaSO <sub>4</sub> ,	Particules fines, sous forme paillettes ~1µm, Sulfates de Fer cubiques avec un de phosphore, PbO, cristaux pyramidaux, avec Fe, Pb, O, S, typique Kintoreite, BaSO <sub>4</sub> ; paillettes sulfates Pb avec traces Zn, Oxydes de Fer sous forme de chardons et aiguilles, Sulfures de fer sous forme pyramidale, PbCO <sub>3</sub> , plaquettes hexagonales d'Argile, fer, et plomb, agglomérats aiguilles (Pb, Fe)S, oxyde de( Zn, Pb, Fe),
<b>Bassins</b>		BaSO <sub>4</sub> ,CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , PbO,	SiO <sub>2</sub> , BaSO <sub>4</sub> , Carbonates, argiles, PbO (petite taille et cristallisé ou paillettes), oxydes de fer, Argiles avec présence Ti, ZnO et PbO (présence dissolution préférentielle) ZnS, CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .
<b>Martinet</b>		Rien de détectable	Argiles, oxydes de fer, aiguilles et chardon d'oxyde de Fe souvent lié à du Zn, ZnS, CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , sulfures de Fe (cube ou billes) ; aiguilles de TiO <sub>2</sub> , BaSO <sub>4</sub> ,
<b>Meuse</b>		Rien de détectable	SiO <sub>2</sub> , oxydes de Fer agglomérés avec argiles et calcites, TiO <sub>2</sub> , grains Fe et Ti (particules arrondies), grain de Zr, BaSO <sub>4</sub> ,

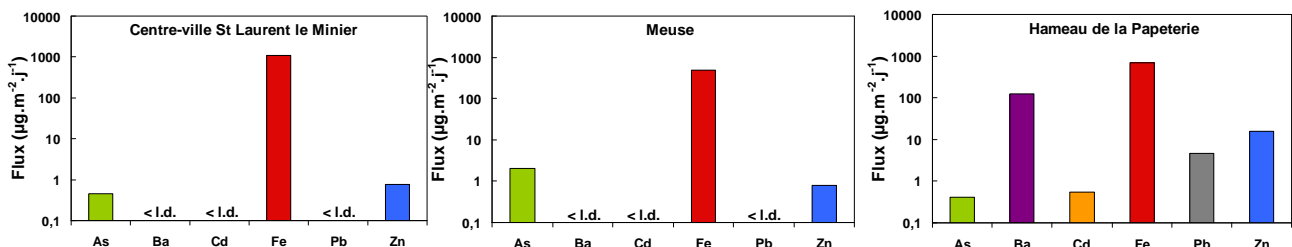


## VI. Conclusions

Cette étude a permis de caractériser la variabilité chimique, minéralogique et morphologique des 4 sources potentielles de pollution métallique sur le site de la mine Avinières et leur dispersion éolienne vers 3 zones d'habitations. La combinaison de plusieurs techniques d'analyse a permis de bien discriminer les caractéristiques des matériaux et des poussières émises par ces 4 sources potentielles, qui présentent des signatures assez caractéristiques. Les résultats sont intégrateurs d'une période de 49 jours, il faut donc relativiser ces résultats par rapport à une intégration sur une durée plus longue.

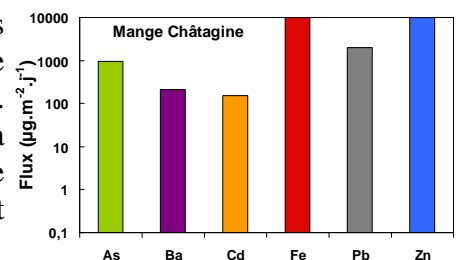
### On peut tirer plusieurs conclusions de ces travaux :

- De manière rassurante, il a été montré que les sites Centre-Ville St Laurent et Meuse reçoivent des quantités non quantifiables des éléments étudiés, en proportions proches de celles observées dans le fond géochimique des sols. Seul le zinc et l'arsenic sont observés en flux quantifiables, mais à des valeurs très basses et en relation avec le fond géochimique élevé dans cette zone minière pour le zinc. Les niveaux d'arsenic observés un peu partout semblent liés à l'envol de poussières du site Mange Châtaigne bien qu'aucune relation directe n'a pu être mise en évidence dans cette étude.



- Parmi les 3 sites d'habitations ciblés, seul le site du Hameau de la Papeterie est impacté significativement par les sites sources, avec des flux significatifs de Cd, Pb, Zn, As. On y retrouve également du baryum très utilisé dans le processus d'extraction minière. Plus précisément, sur le site Hameau Papeterie, des signatures morphologiques, minéralogiques et chimiques des retombées atmosphériques ont été clairement identifiées. L'analyse couplée morphologie-spéciation EDX (MEB-FEG) a montré une forte contribution du site Avinières au flux de particules du site Papeterie. Les poussières riches en plomb récoltées sur le site Papeterie présentent une forme et spéciation retrouvée uniquement sur le site des Avinières (particules caractéristiques en forme de chardons). Les formes principales de plomb (aiguilles de Cérusite) observées sur le matériau du site Bassins n'ont jamais été observées dans les poussières récoltées sur le site Papeterie. Ceci tendrait à exclure les bassins des sources de plomb comme source significative de poussières plombifères pour le site Papeterie. Toutefois, les signatures élémentaires mesurées sur chaque site (à l'exception de Mange-Châtaigne) présentent une bonne correspondance avec celle des poussières du Hameau de la papeterie, indiquant que ces sites contribuent sans doute, de manière secondaire, comme source de particules pour ce site. Le site papeterie est donc clairement impacté par le ré-envol de poussières issues principalement du site des Avinières et de façon plus secondaire par le site des Bassins de sédimentation et/ou Martinet. Ces résultats sont cohérents avec la topographie des lieux d'étude, le Hameau de la Papeterie se trouvant directement en contrebas du site Avinières et plutôt décalé par rapport aux Bassins de sédimentation et Martinet situés plus en aval de la vallée de la Vis.

- Enfin, les particules du site Mange-Chataigne présentent des signatures géochimiques très spécifiques avec beaucoup de formes soufrées qui n'ont pas été retrouvées sur les autres sites. Ce site ne semble pas contribuer significativement à la contamination du site Papeterie. En revanche, c'est de loin le site le plus contaminé et il induit clairement un problème important de contamination à l'arsenic (près de 100 fois plus élevée qu'ailleurs) et qu'il convient de prendre en considération rapidement.



CONFIDENTIEL

# ANNEXES

**Application de techniques analytiques convergentes pour  
l'identification des sources de poussières enrichies en plomb et  
zinc sur le hameau de la papeterie aux Avinières, St Laurent le  
Minier.**



**Jean MARTINS, Gaëlle UZU, Lorenzo SPADINI, Aline NAVEL.**

LTHE UMR 5564

CNRS – Univ. Grenoble Alpes





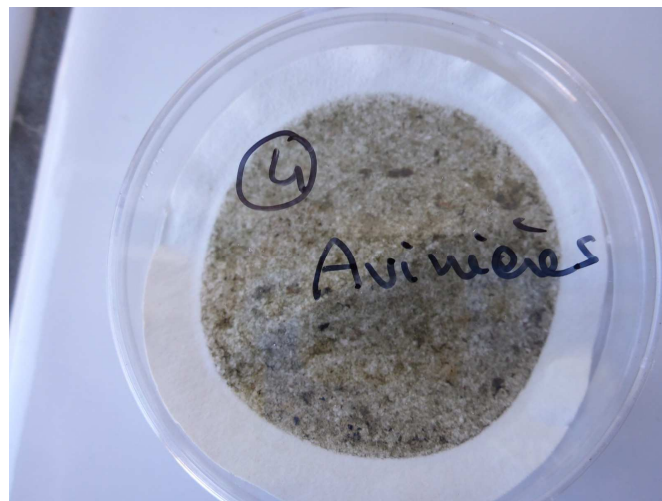
# Annexe 1 : Site d'extraction : la mine des Avinières

## A-Echantillonnage

### *a. Jauge OWEN*

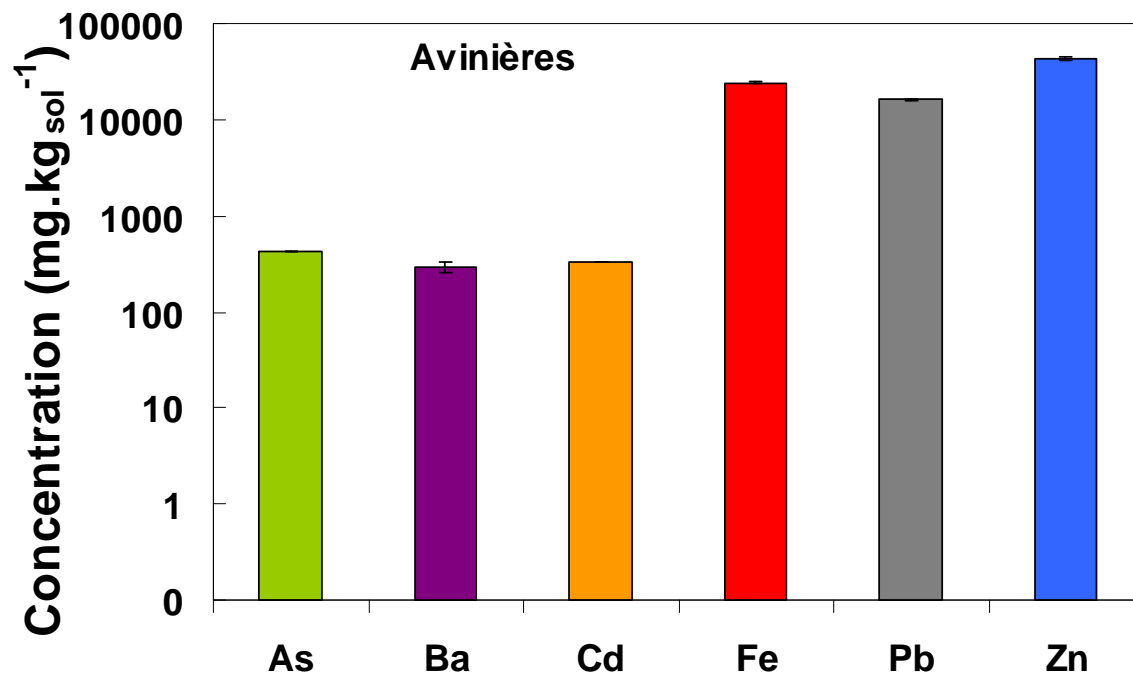


### *b. Filtre de récupération des retombées atmosphériques*

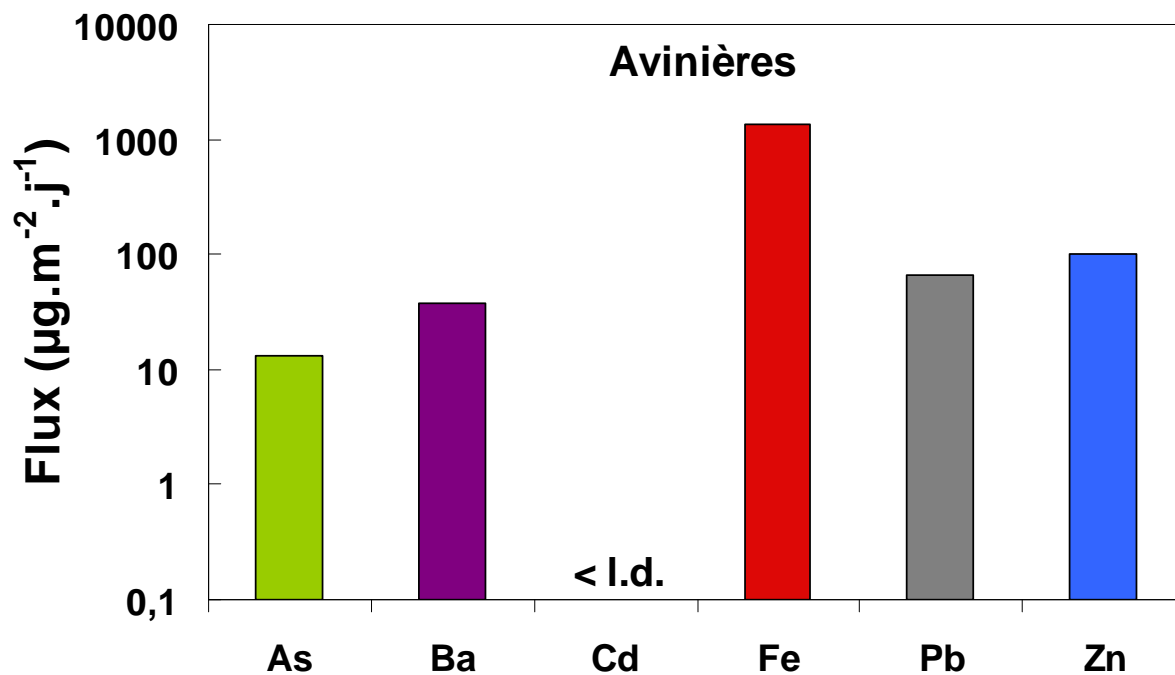


## B-Analyse chimique

*a. Particules issues des poudres prélevées.*



*b. Retombées atmosphériques du site des Avinières*



# C-Analyse MEB-FEG

## a. Particules issues des poudres prélevées

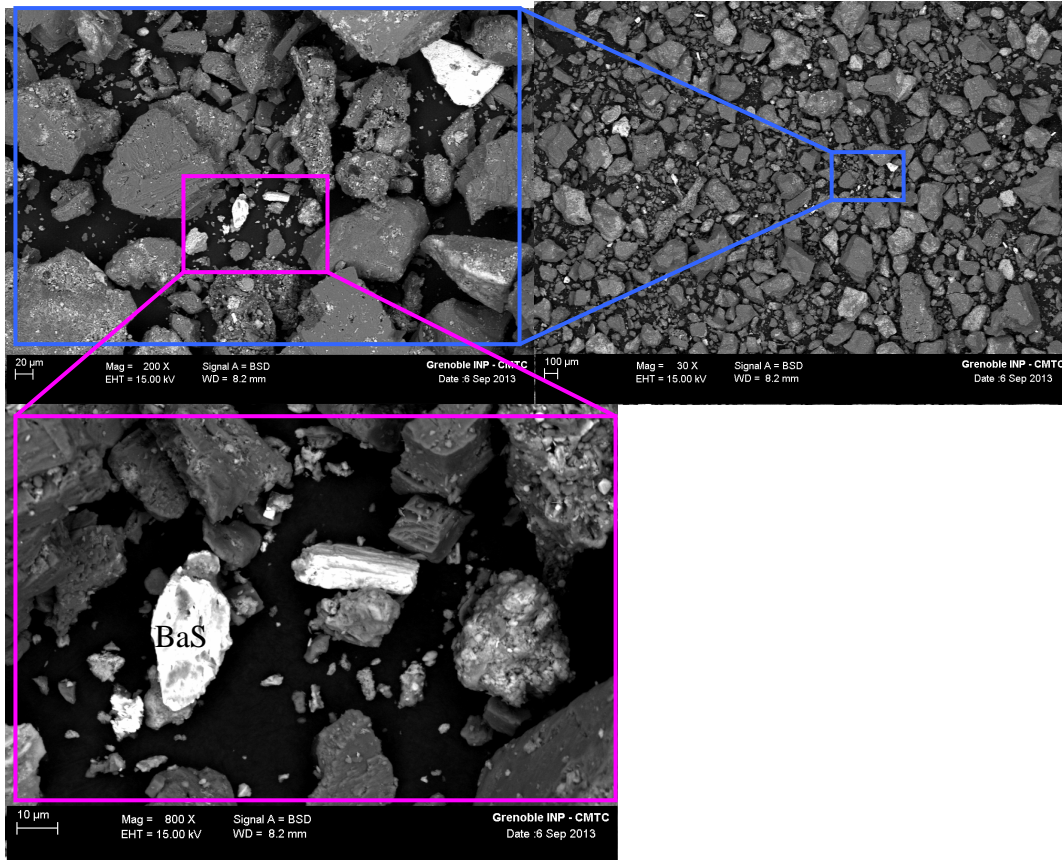


Figure 1 Vue globale des particules du lieu source des Avinières. Présence de grains de particules très variables (cristaux de quelques  $\mu\text{m}$  à plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ ). Dans cette zone, les grains brillants correspondent à des cristaux de sulfate de Ba ( $\sim 20\mu\text{m}$ ).

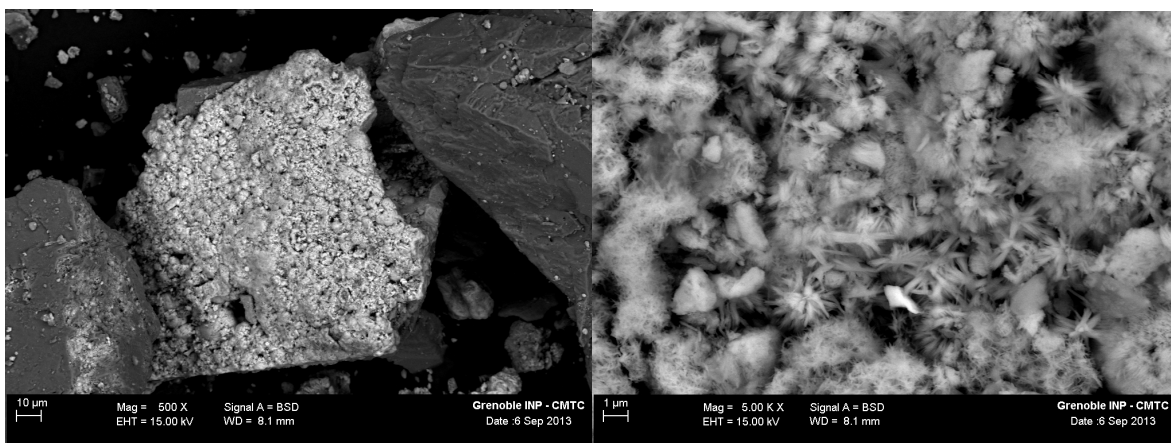
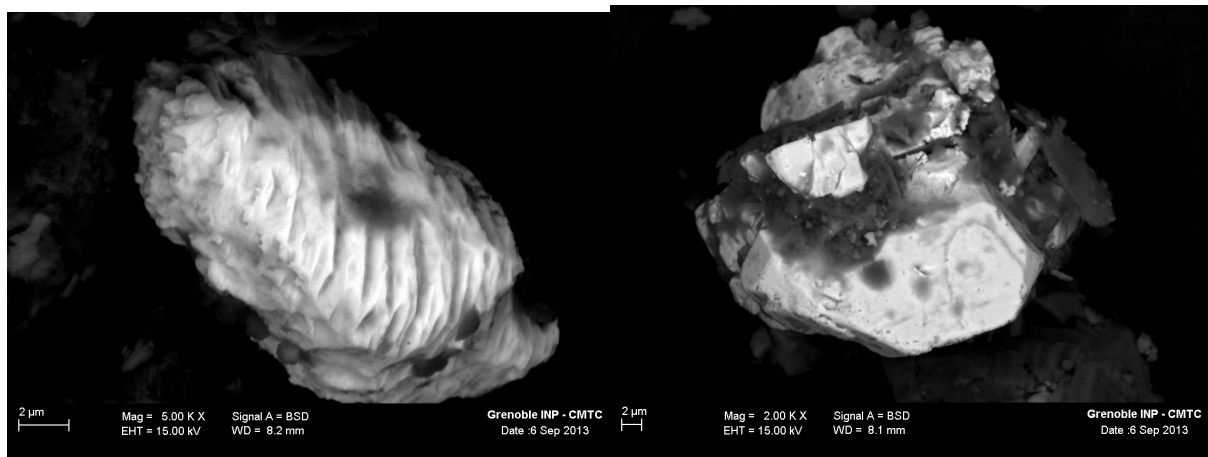
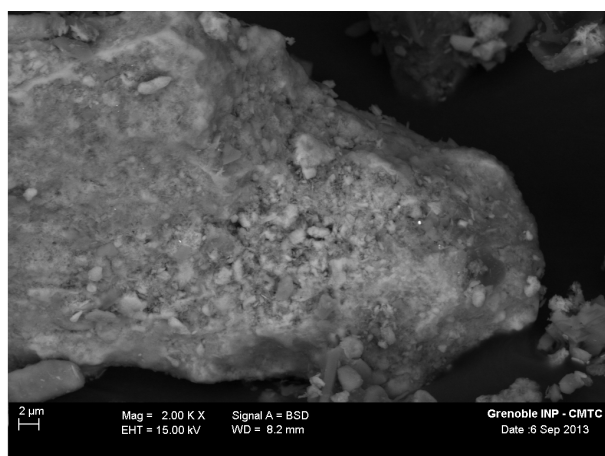


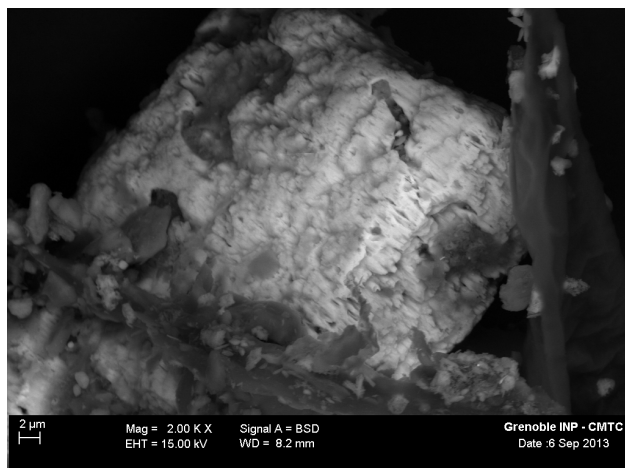
Figure 2 Agrégats brillants d'oxyde de Fe. Le zoom montre que ces oxydes de Fe sont présents sous forme de bille mais aussi de « petit chardons ». L'analyse chimique indique la présence de Zn dans ces structures.



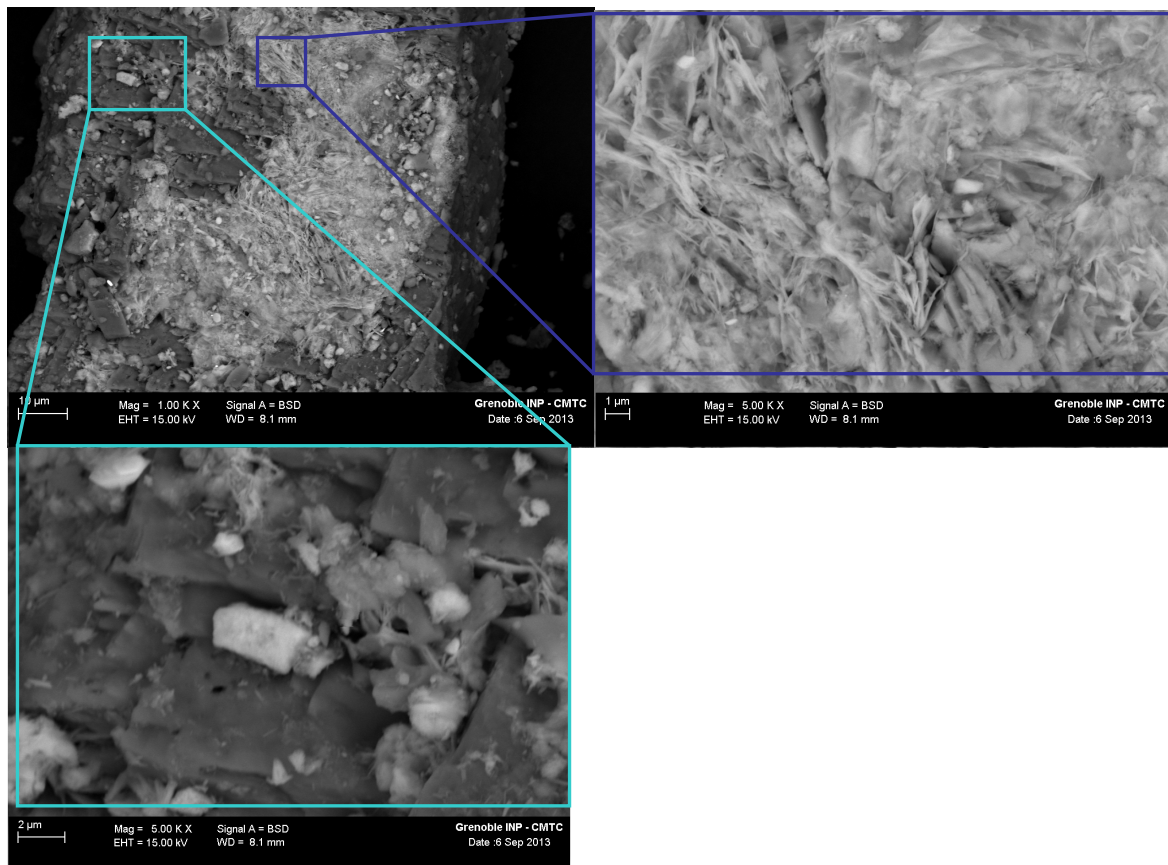
**Figure 3** Oxyde de Pb attaqué (~10 $\mu$ m, gauche) et bien cristallisé sous forme hexagonale (~20 $\mu$ m, droite).



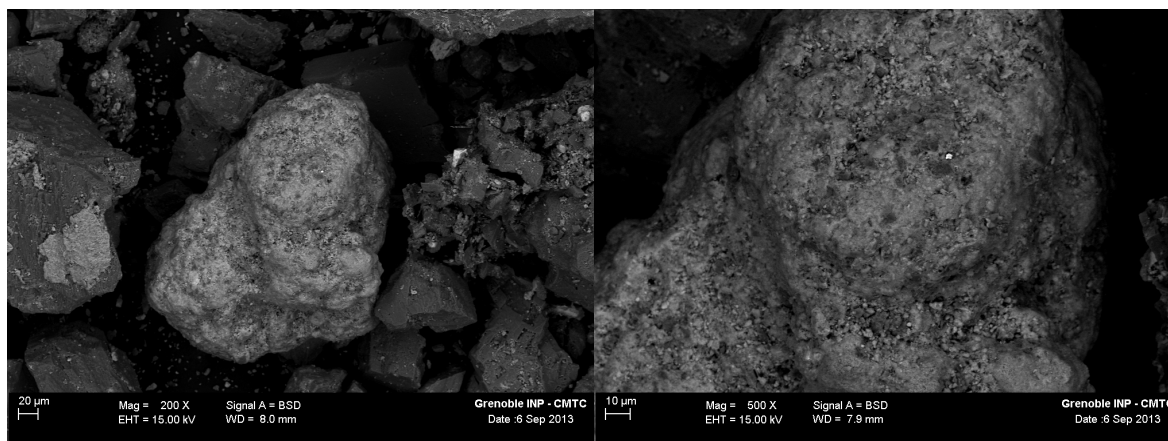
**Figure 4** Oxyde de Fe de plusieurs centaines de  $\mu$ m contenant du Zn diffus.



**Figure 5** Agrégats de carbonate de calcium de plusieurs dizaines de  $\mu$ m.



**Figure 6** Agrégats d'un mélange de carbonates et argiles présentant une veine d'oxyde de Zn (gauche). A droite, zoom sur la veine de Zn présentant des particules très fibreuses. En dessous, présence d'oxyde de Fe au niveau de cette zone très riche en Zn.



**Figure 7** Particule d'environ 200μm, de forme relativement homogène, d'un mélange de Fe, Zn et O. Ce milieu est caractérisé par des grosses particules (>100μm) d'oxydes de Zn et Fe.



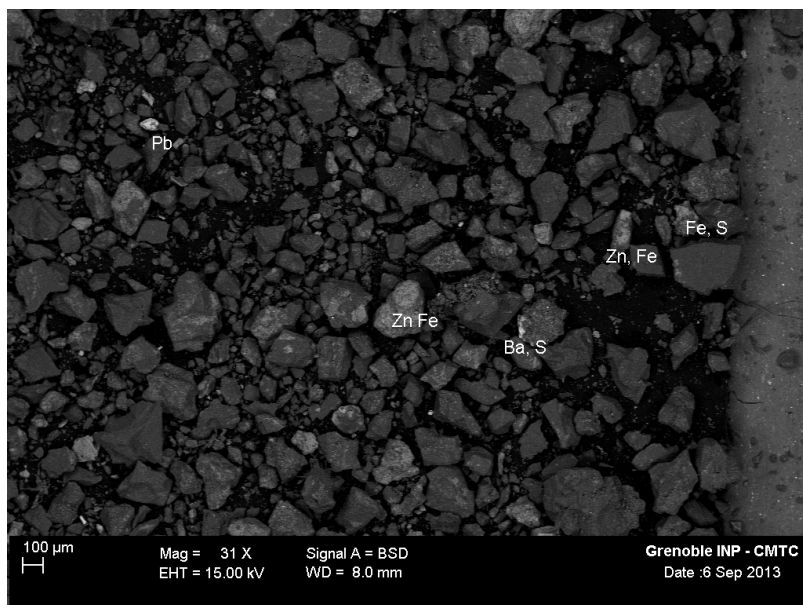


Figure 8 Récapitulatif des différents composés que l'on peut observer pour cette zone d'étude des particules de la zone des Avinières.

### *b. Retombées atmosphériques du site des Avinières*

Ce filtre est beaucoup moins chargé en particules. On n'observe pas de grosses particules mais des particules de taille d'environ 1µm, essentiellement sous forme de paillettes.

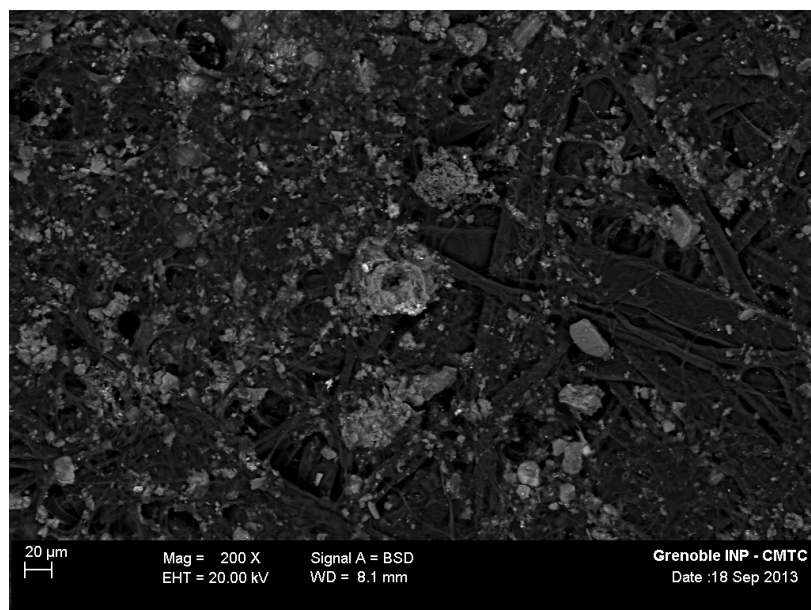
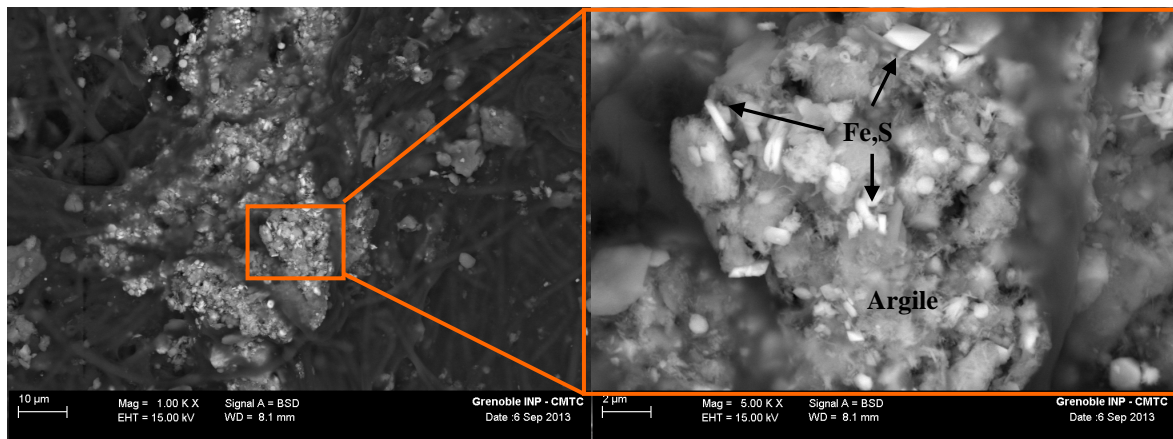
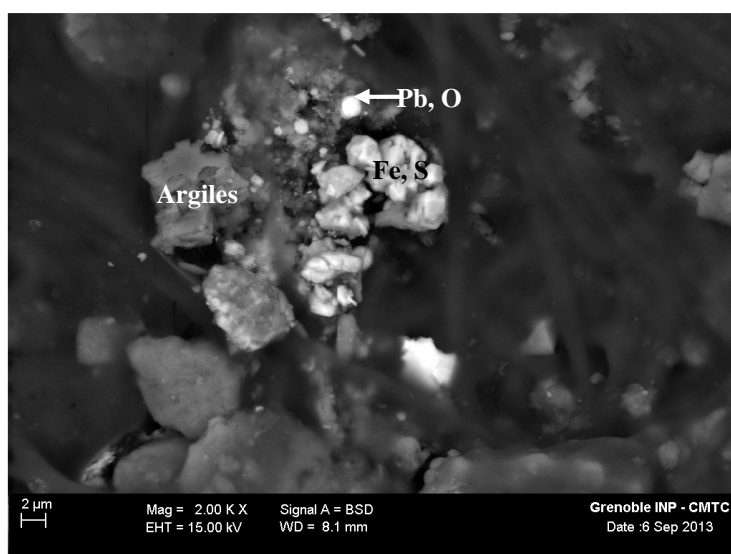


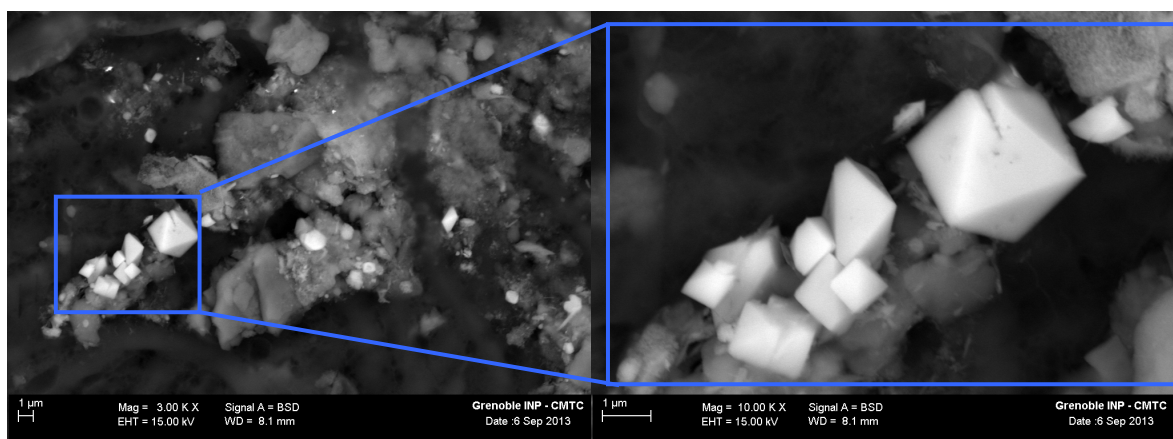
Figure 9 Image caractéristique du filtre de particules de taille relativement homogènes d'environ 1 µm et essentiellement sous forme de paillette.



**Figure 10** Image globale du filtre. Les fibres noires correspondent aux fibres du filtre qui a été utilisé. Les particules sont regroupées sous forme d'amas très lumineux. Les particules brillantes sont un mélange de Fe et de soufre sous forme cubique dans une matrice argileuse.



**Figure 11** Dans une autre zone du filtre, présence de particules de sulfate de Fe, d'oxyde de Pb et d'argiles (~5µm).



**Figure 12** Observation de particules d'oxyde de Pb avec du Fe sous forme pyramidale bien cristallisé et caractéristique de ces retombées atmosphériques, avec une matrice argileuse autour.

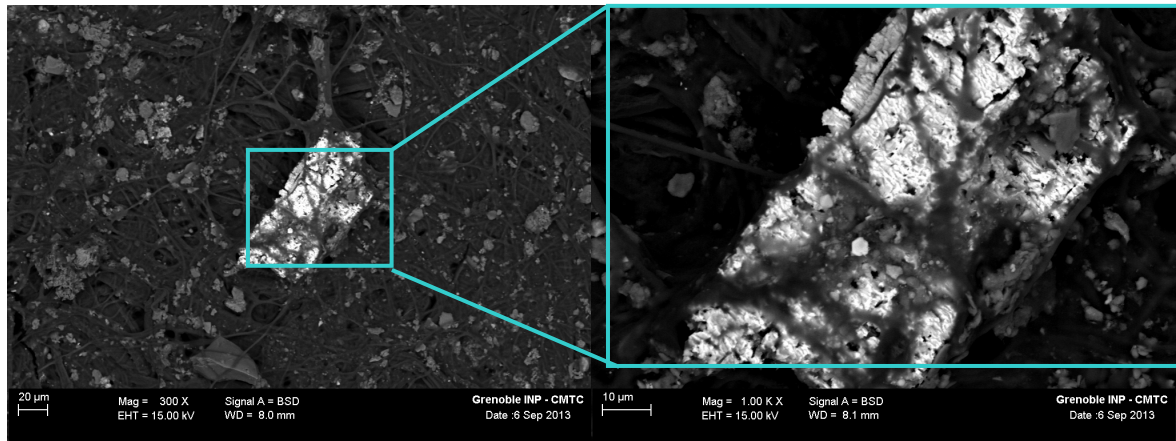


Figure 13 Particule de sulfate de Ba d'environ 50 µm emprisonné dans les fibres du filtre.

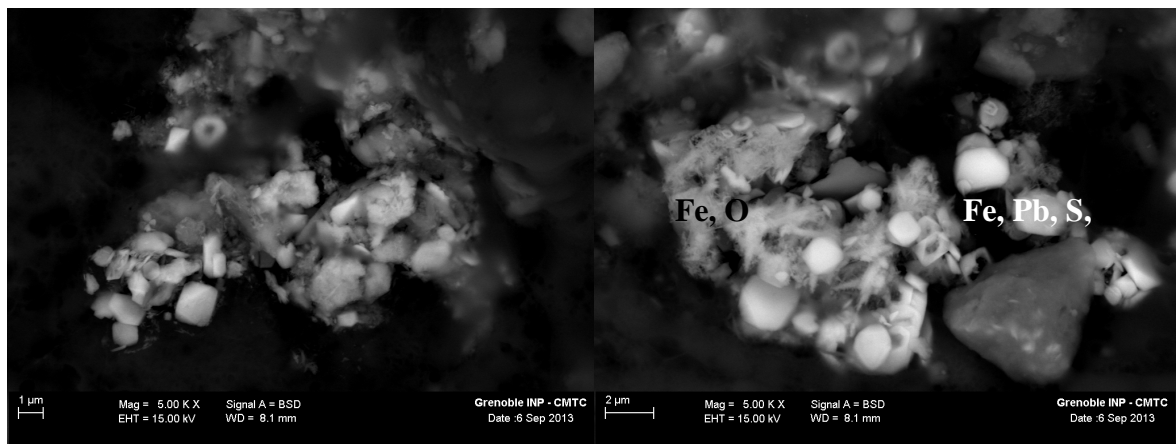


Figure 14 Petites paillettes (2µm) bien brillantes qui correspondent à des sulfates de Pb avec des traces de Zn, oxyde de fer sous forme de chardon et oxyde de Pb avec du Fe et S sous forme pyramidale. On peut supposer une composition chimique de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

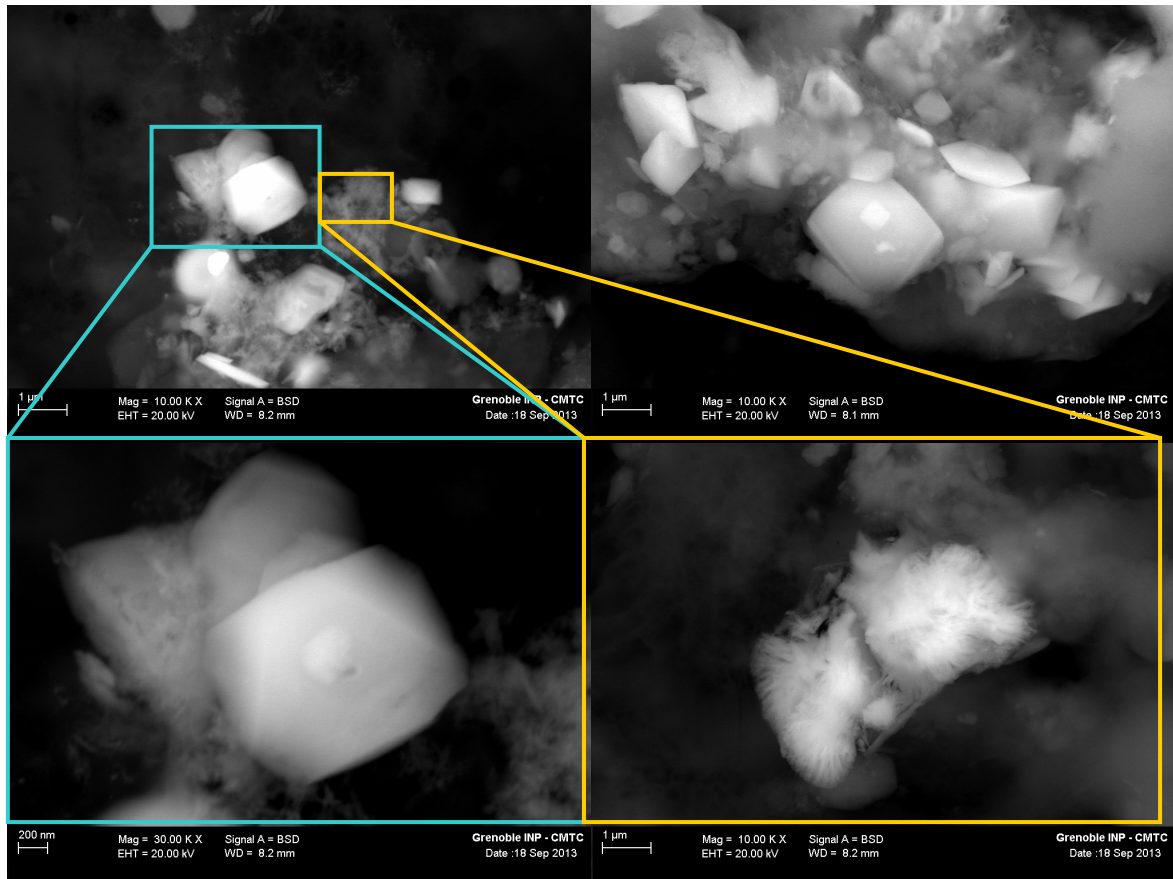


Figure 15 Sulfate de Fe automorphe avec un peu de P (Gauche) et oxyde de Fe (droite) en forme d'aiguille (chardon) enrichie en Zn et Pb. Aggloméré (haut droite) contenant des éléments autotrophes avec des plaquettes contenant argiles, Fe et Pb. Un peu au dessus oxyde de Fe avec moins de Zn et Pb. Automorphe carré avec S Fe et Pb. Grain automorphe à gauche de Pb Fe et C.

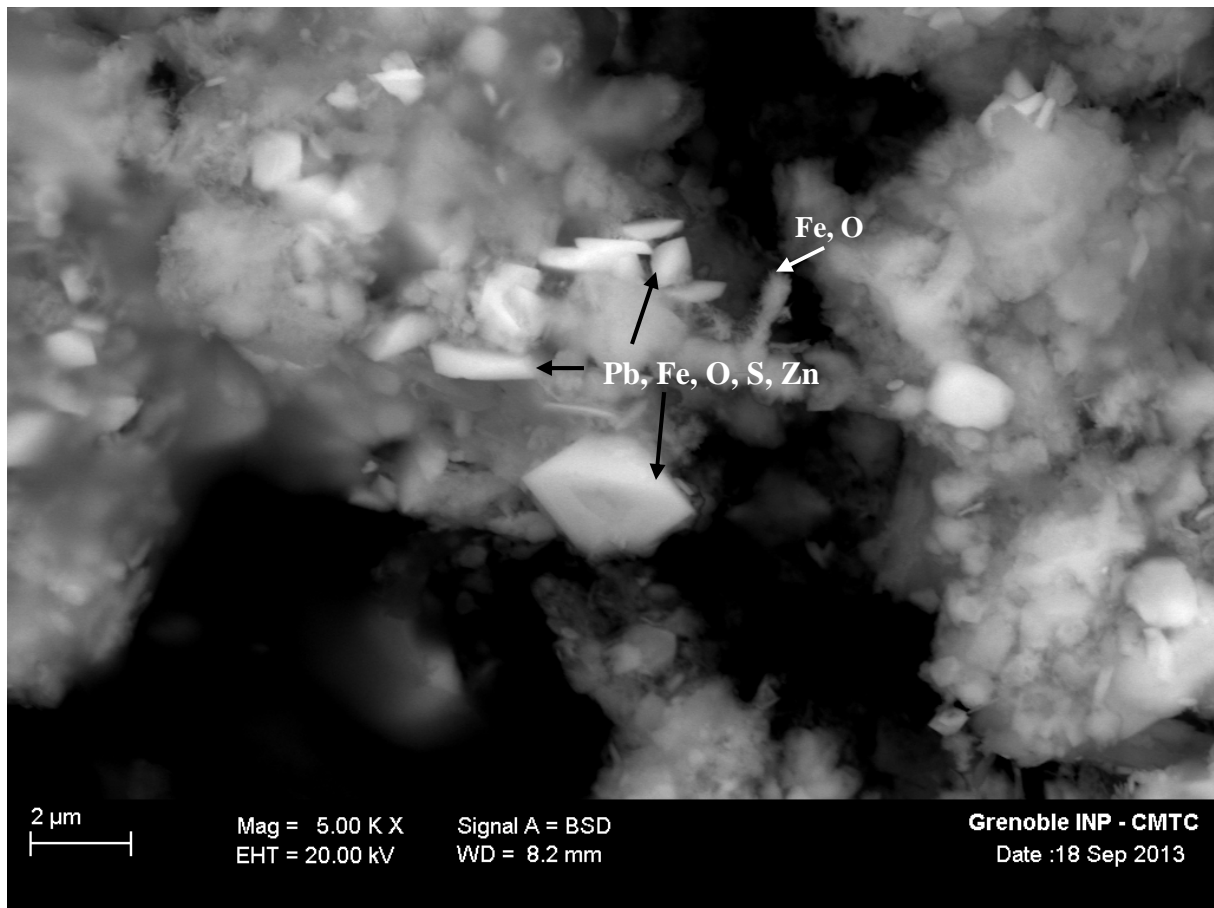


Figure 16 Agrégats de particules de différentes compositions. Des oxydes de Zn (grain carré) de Pb et sulfate de Fe (plaquettes hexagonales) et des oxyde de Fe sont observés.

➔ **Conclusions :** Sur ces poussières nous avons beaucoup observé de petits cristaux. On a pu voir des cristaux sous formes pyramidales d'oxyde de Pb lié à du Fe, ainsi que la présence de très grands cristaux de sulfate de Ba.

# D-Analyse $\mu$ -RAMAN

## *a. Particules issues des poudres prélevées*

### Phases identifiées par Raman

BaSO<sub>4</sub>

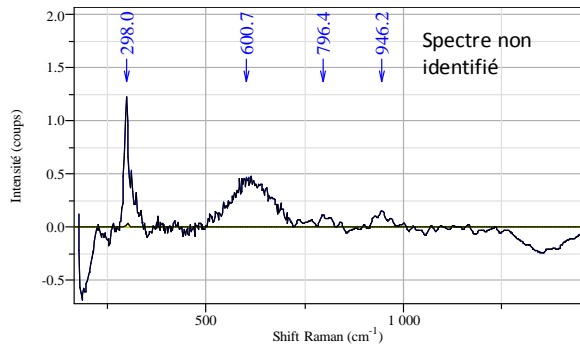
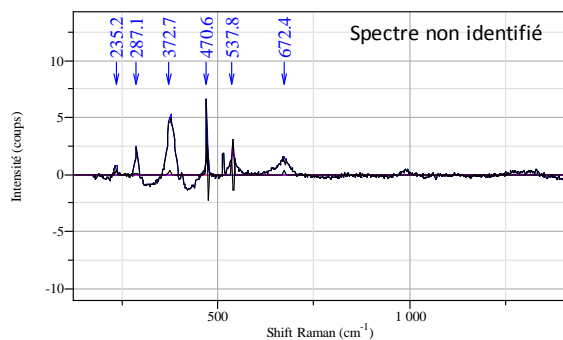
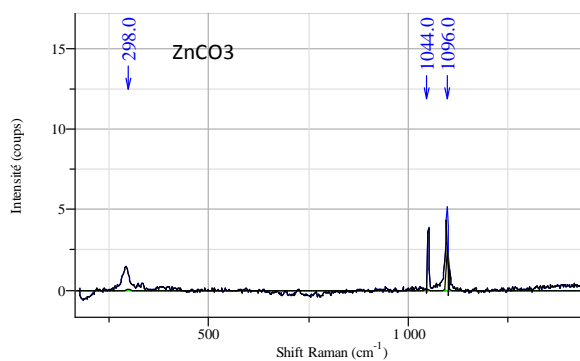
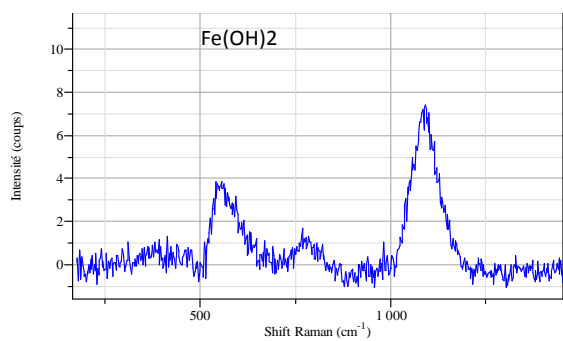
CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Zn, Fe)S

ZnCO<sub>3</sub>

Fe(OH)<sub>2</sub>

- Exemple de spectres Raman issus de pointés de particules sur différentes images optiques (objectif\*50) issus du site des Avinières



## *b. Retombées atmosphériques du site des Avinières*

### Phases identifiées par Raman

BaSO<sub>4</sub>

CaSO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>

PbO

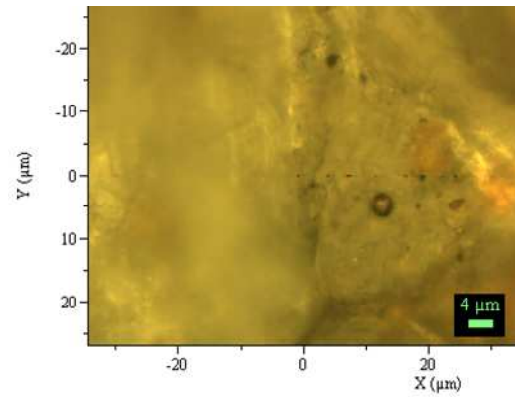
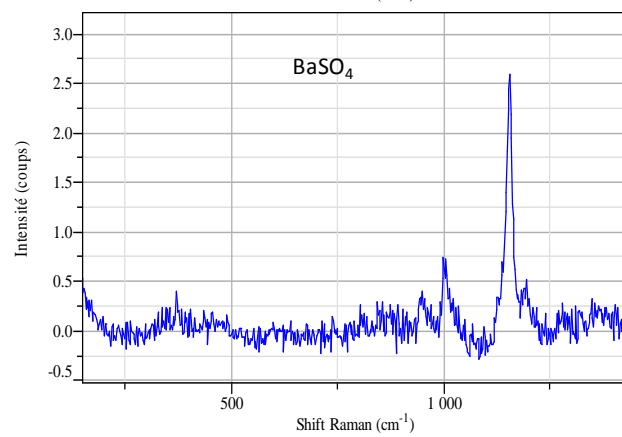
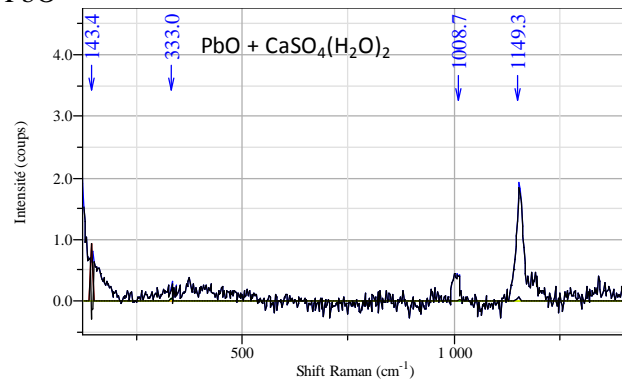
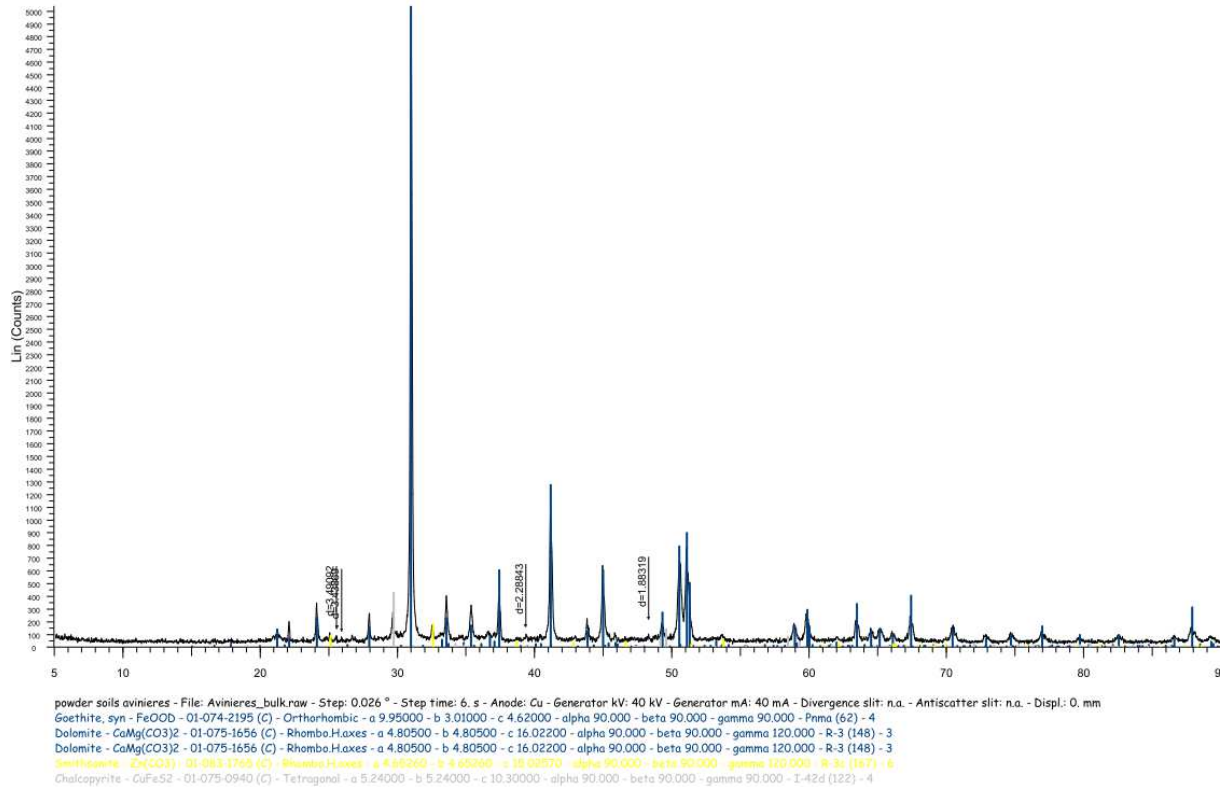


Image optique des particules collées sur le filtre issu de la jauge Owen du site des Avinières

# E-Analyse des phases par diffractions au RX

## a. Particules issues des poudres prélevées



Dans les poudres des Avinière on observe de la barite et de la sphalérite visible, plus un pic qui correspondrait possiblement à de la beudandite ou jarosite. Les autres sont très faibles en quantité de minéraux, on y décèle du gypse du mica et de la chlorite kaolinite, plus certainement quelques petites phases mais impossible d'avoir une certitude sur leur nature.

**Tableau 1** Modèle de Rietveld des proportions massiques des phases minérales présentes dans la poudre prélevée à la mine des Avinières. L'occurrence des phases est rangée en abondance relative.

Avinières	
Dolomite	89.01±0.49
Albite	3.21±0.21
Cérusite	0.105±0.019
Smithsonite	0.826±0.064
MgCalcite (1)	3.20±0.35
Goethite	3.65±0.22
chi <sup>2</sup>	4.04%
(1) MgCalcite,	7.7% de Mg



## Annexe 2 : Site de retraitement : Mange-Châtaigne

### A-Echantillonnage

#### *a. Jauge OWEN*

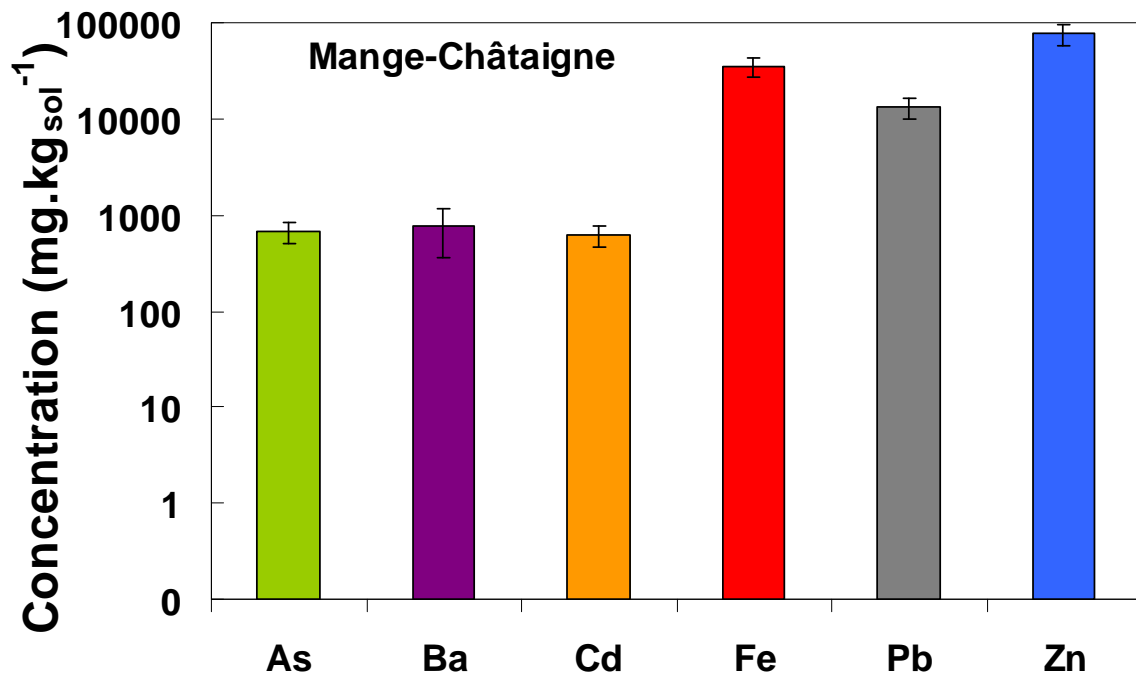


#### *b. Filtre de récupération des retombées atmosphériques*

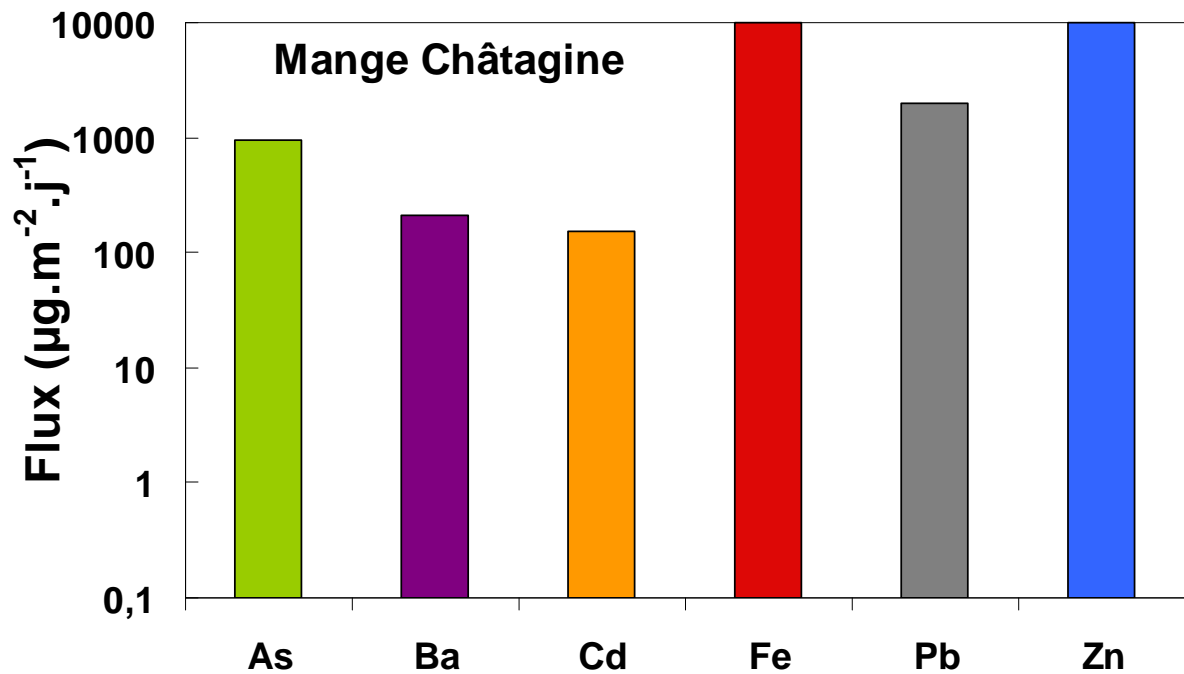


## B-Analyse chimique

*a. Particules issues des poudres prélevées.*



*b. Retombées atmosphériques du site des bassins de sédimentations*



# C-Analyse MEB-FEG

## a. Particules issues des poudres prélevées

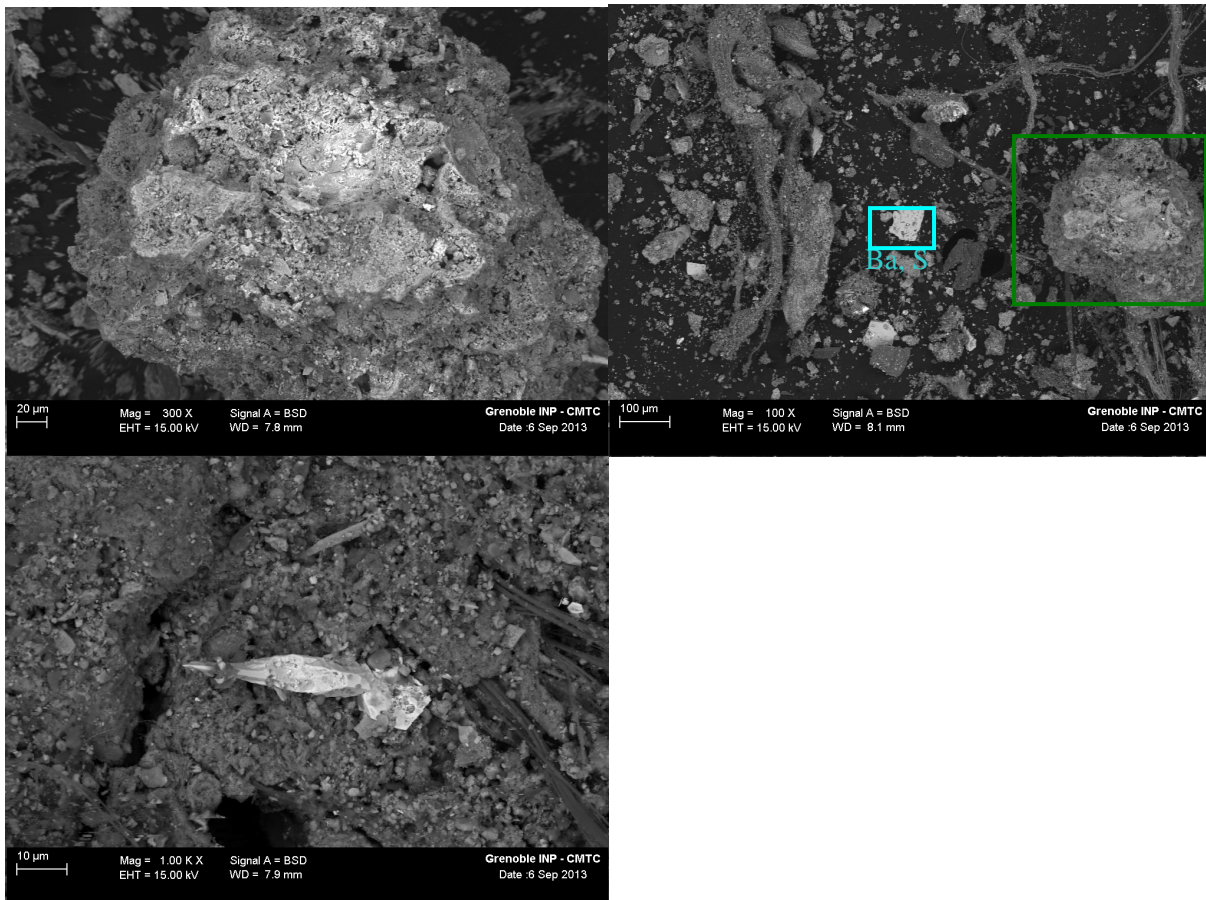


Figure 1 A droite, on observe des grains éparpillés avec la présence de quelques résidus organiques. Les grains ont des tailles très variables. Les grains brillant très cubique correspondent à du sulfate de Ba avec la présence de Sr et O. A gauche, Il s'agit d'un très gros agrégat de sulfate de Fe avec des argiles collées dessus. On retrouve toutes fois dans cet agrégat du Zn, de l'As, du S et du F. En bas, observation d'aiguille d'oxyde de Pb très bien caractérisé dans l'agrégat de l'image de gauche.

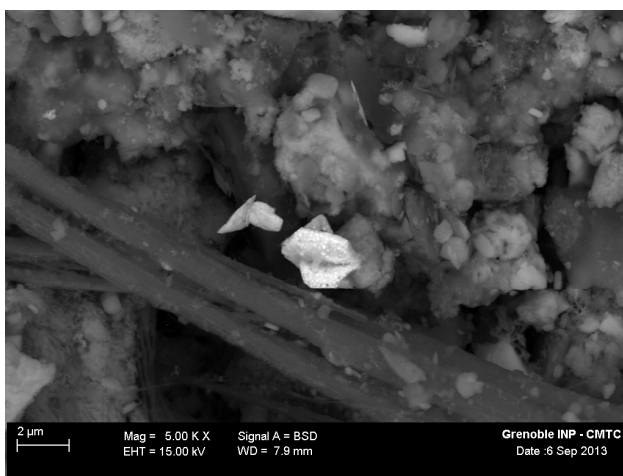
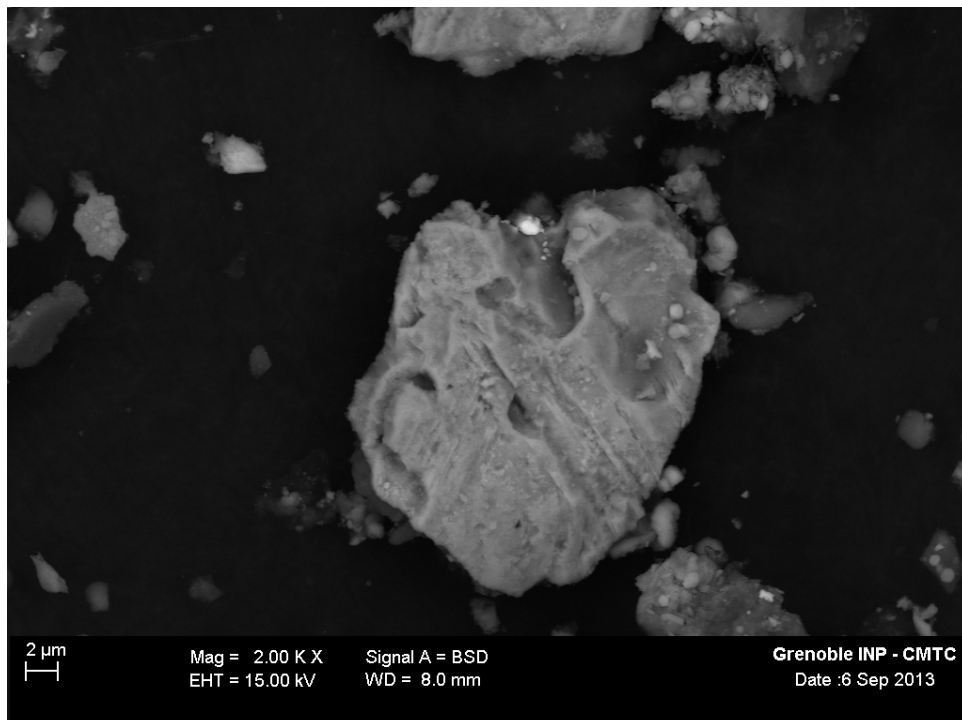
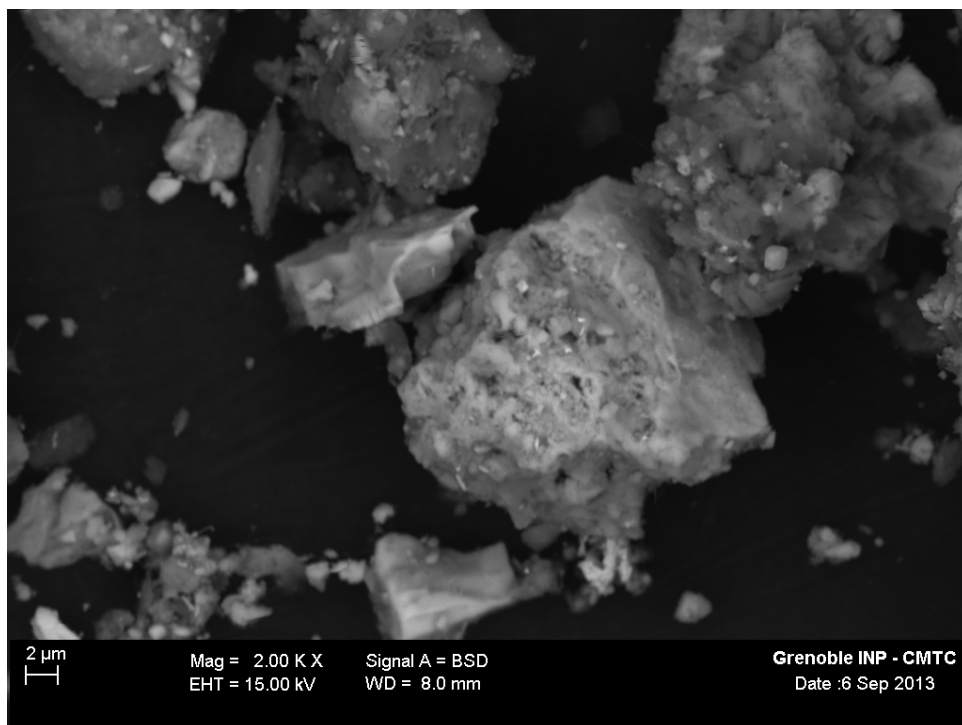


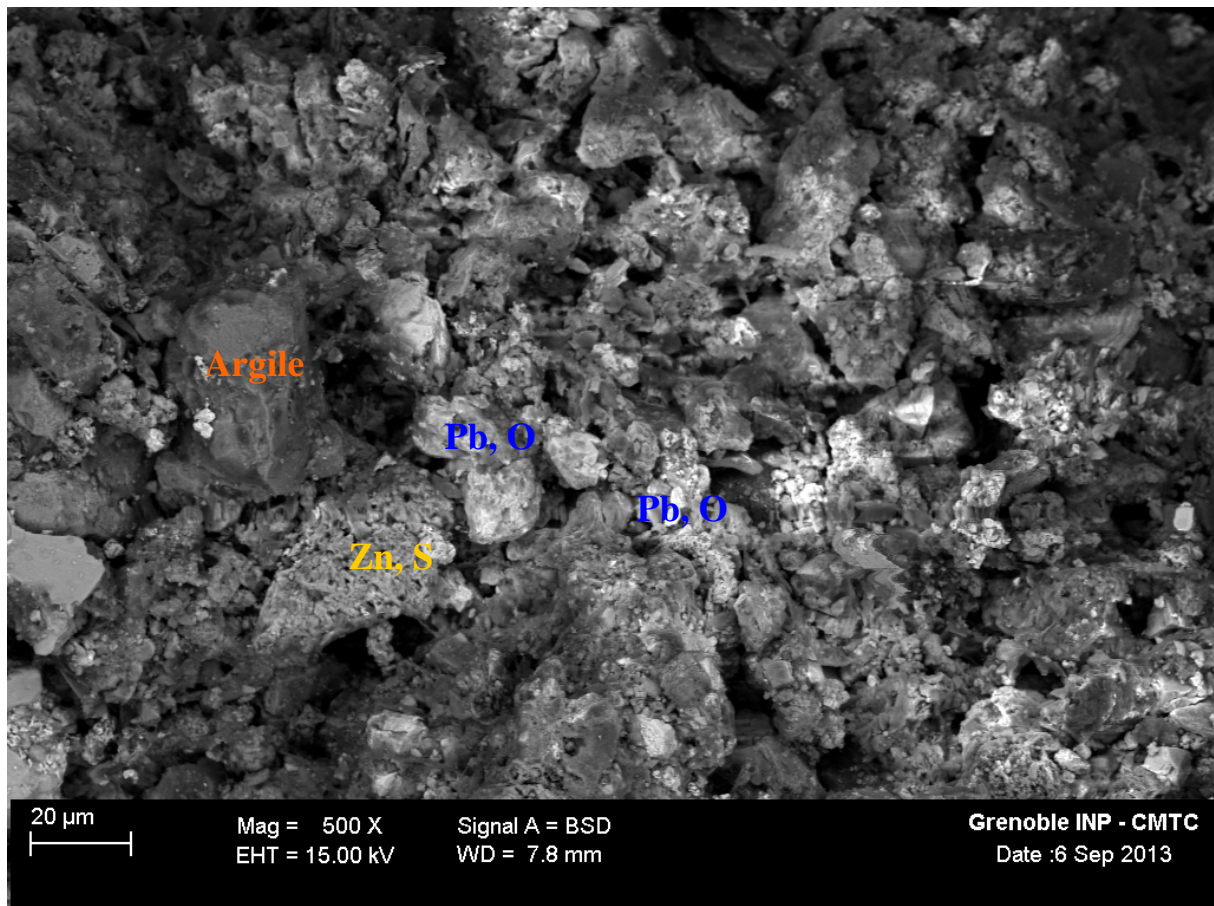
Figure 2 Oxyde de Pb de petite taille (2µm) dans un environnement argileux.



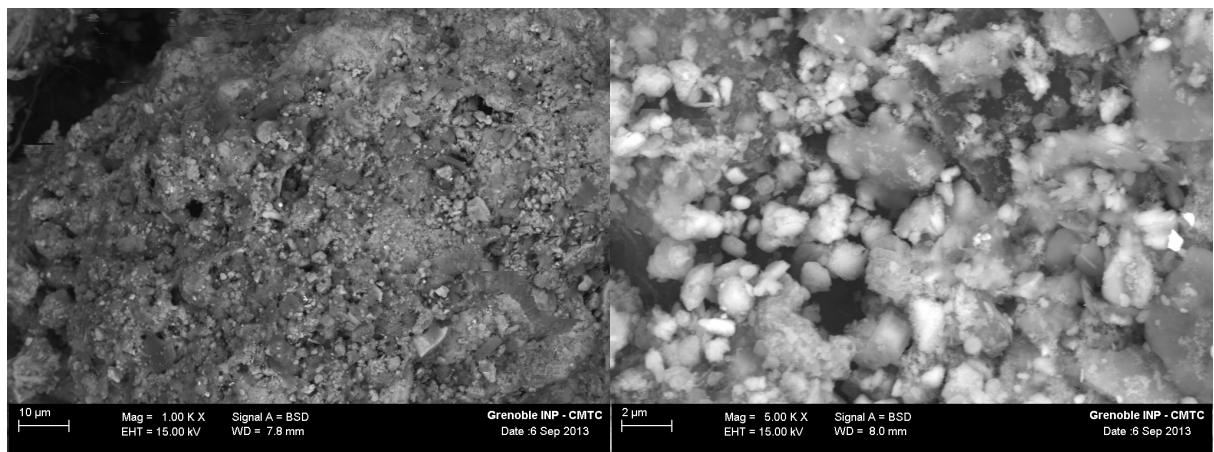
**Figure 3** Particules de sulfure de Zn d'assez grande taille (20µm) présentant des marques de dissolution.



**Figure 4** Grain de sulfate de Fe (Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) qui représente une gangue qui porte par-dessus des petites cristaux très brillant qui correspondent à des paillette de Pb, Zn et As.



**Figure 5** Zone agglomérée. Observation d'un mélange de l'ensemble des particules d'argiles agglomérées avec des oxydes de Pb ainsi que des sulfures de Zn.



**Figure 6** Agrégat de taille très grande (plusieurs centaines de μm), l'analyse globale indique la présence d'argiles, As, Fe, Zn et Pb (quelques μm), de pavé de sulfate de Ba (environ 20-40μm). Adroite, zoom sur les particules de cette zone.

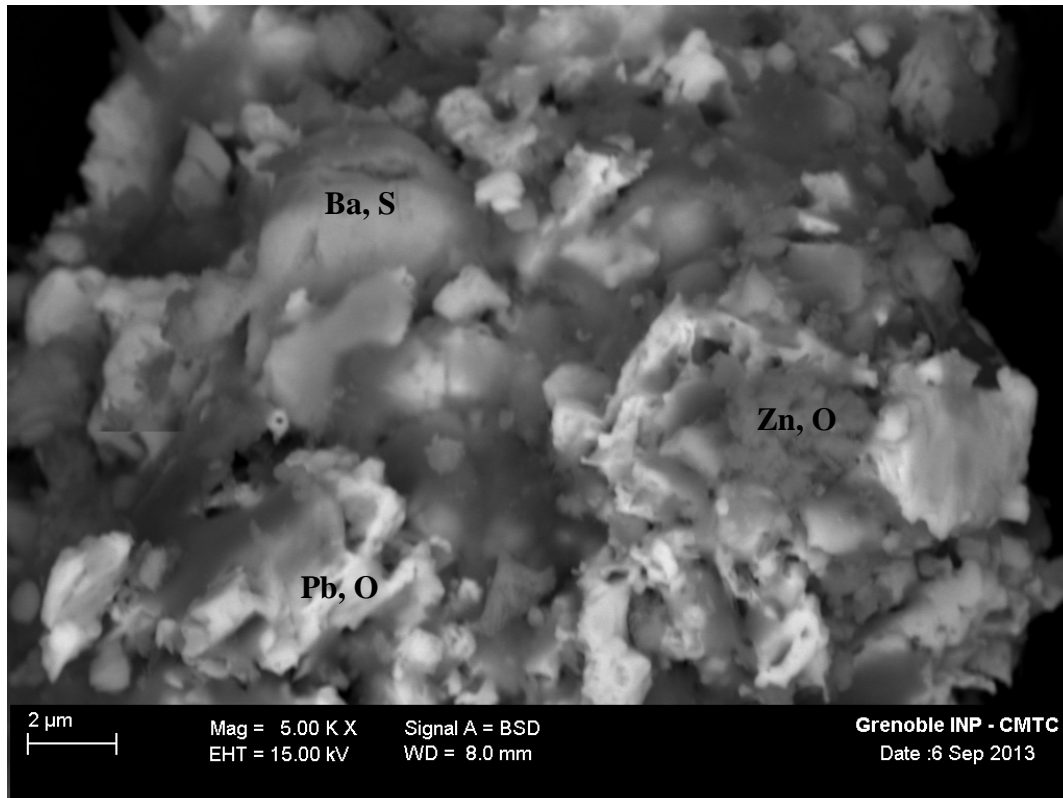
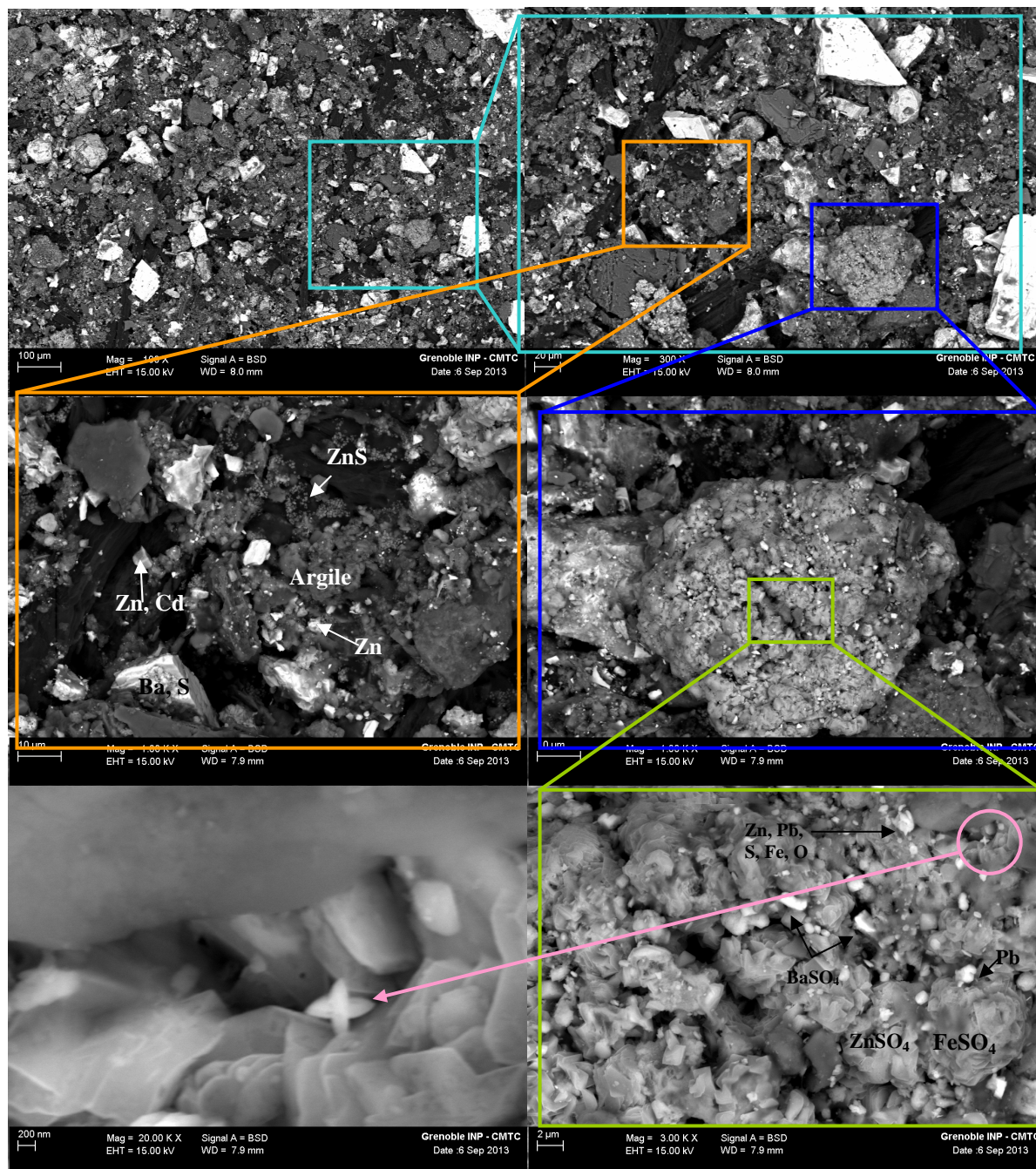


Figure 7 Particule très dissoute à dominante de Pb avec une forte présence de sulfate de Ba, mais aussi des oxydes de Zn

→ **Conclusions :** On a observé sur cette poudre la présence importante de sulfate de barium de tailles très variées, Ainsi que des particules de Zn, S, et oxyde de Pb. Les analyses chimiques indiquent en globale, la présence importante d'Argiles, sur lesquelles on retrouve de l'As, du Zn, du Fe, du Pb.

## *b. Retombées atmosphériques du site de Mange-Châtaigne*



**Figure 8** Surface du filtre (haut gauche et droite) représentant les retombées atmosphériques récoltées au site de Mange-Châtaigne, très concentrées en particules de tailles variables (1-100 $\mu$ m). L'analyse chimique de cette zone indique la présence abondante de feuillet d'argiles (gris), de sulfate de Ba (Blanc), ainsi que quelques sulfate de Zn et trace d'As.

L'amas de particules (orange) représente des gros cristaux brillant ainsi que des cristaux très globuleux, ainsi que des cristaux hexagonaux. Sur des petits cristaux de Zn on a pu observer la présence de cristaux de Cd bien identifié dans les analyses chimiques. Les petites billes (1 $\mu$ m) sont des grains de sulfure de Zn, présent dans une matrice argileuse.

L'agrégat (carré bleu) présente des particules de taille variable de 1 à 10  $\mu$ m, qui sont plus ou moins brillantes. L'analyse chimique globale de la zone indique la présence de S, O, Fe, Si, Mg, K, c'est-à-dire la présence d'argile.

Le grossissement de cet agrégat (carré vert) indique la présence de sulfates de Fe présent sous forme de feuillet, des grains de sulfate de Ba (~1µm), du Pb (petites paillettes moins anguleuses) avec un peu de Zn et du FeSO<sub>4</sub> qui représentent la matrice et aussi des sulfates de Zn.

La croix (bas gauche) représente un oxyde de Pb présent dans une matrice de Fe et S.

→ Il s'agit d'une gangue de sulfate de Fe qui renferme des particules de Pb et de Zn.

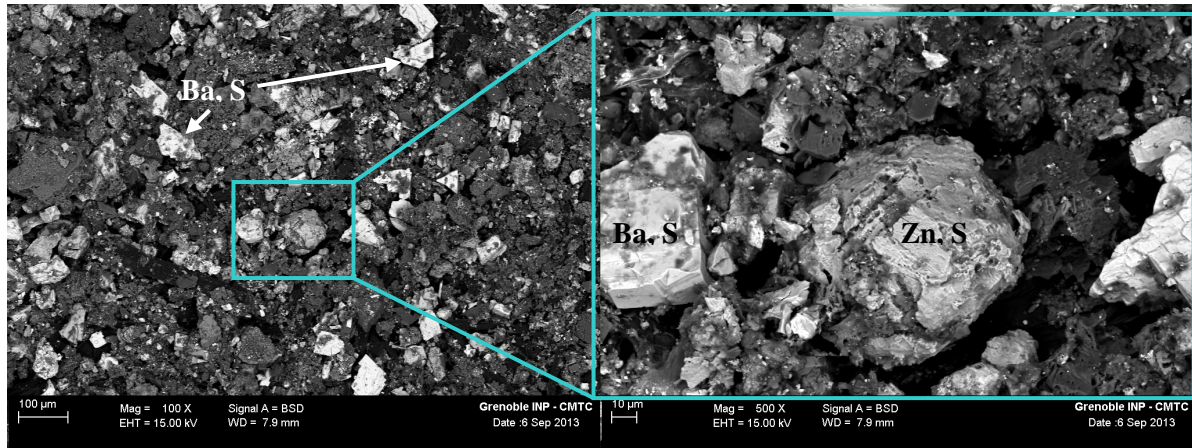


Figure 9 Gros grain de ZnS de forme hexagonal (~100µm), dans une matrice riche en sulfate de Ba observable sous forme de cristaux avec des plans de clivage très net et cubique

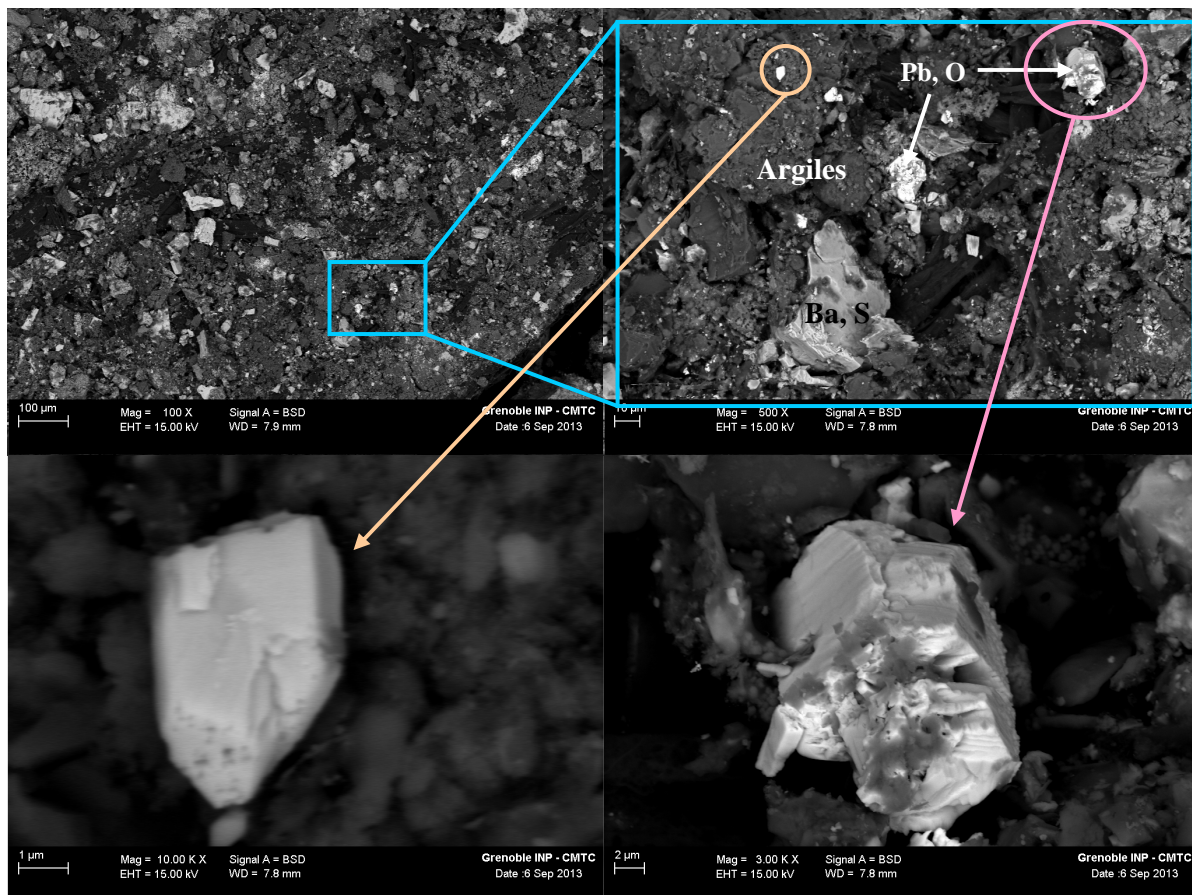


Figure 10 Nouvelle zone du filtre, présentant les mêmes caractéristiques qui sont une forte concentration en particules argileuse, de sulfate de Ba ainsi que la présence d'oxyde de Pb de taille très variable. Les oxydes de Pb ont une forme de plaquette hexagonale (~20µm, image en bas à droite), et de pavé (~2µm, bas gauche).



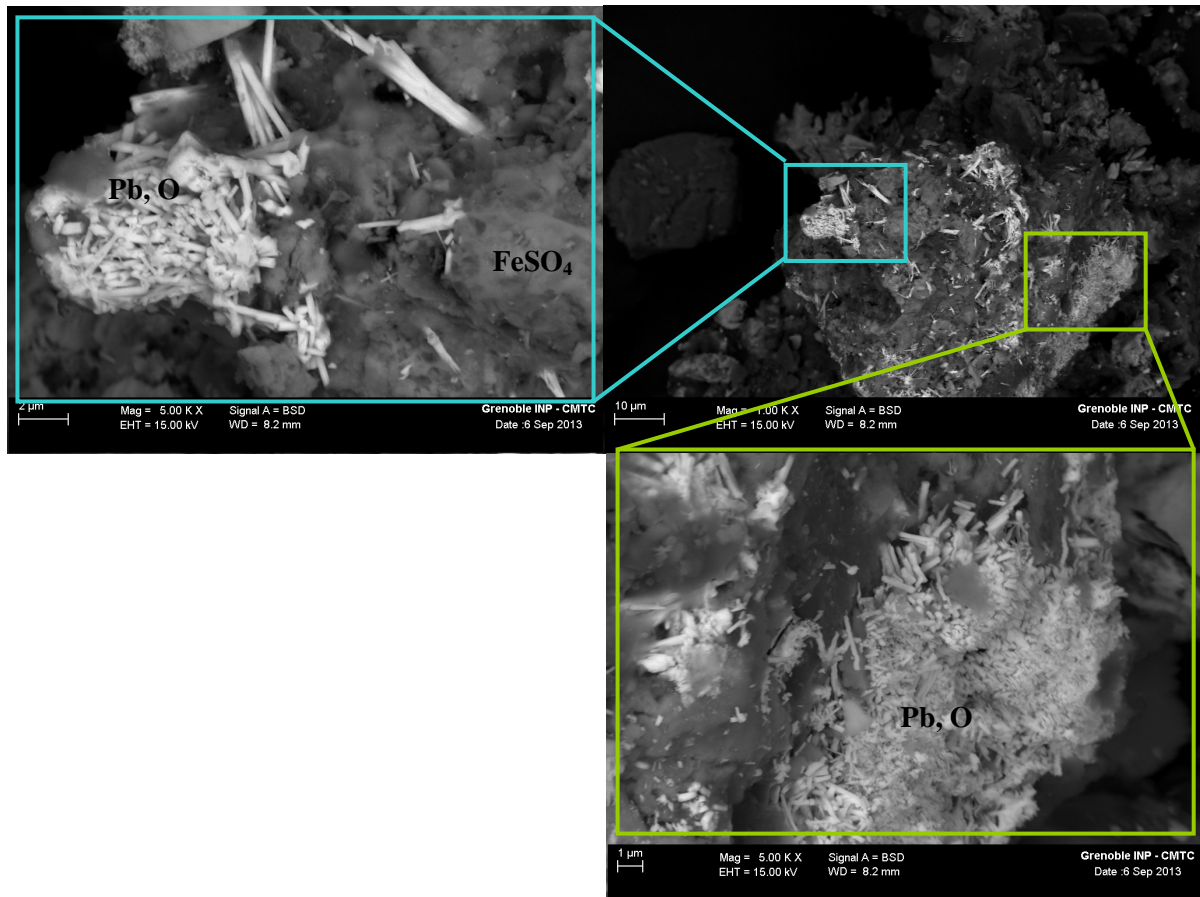


Figure 11 Amas d'oxydes de Pb sous forme d'aiguilles avec la présence d'As (~2-5 $\mu$ m) sur une matrice d'argile et de sulfate de Fe.

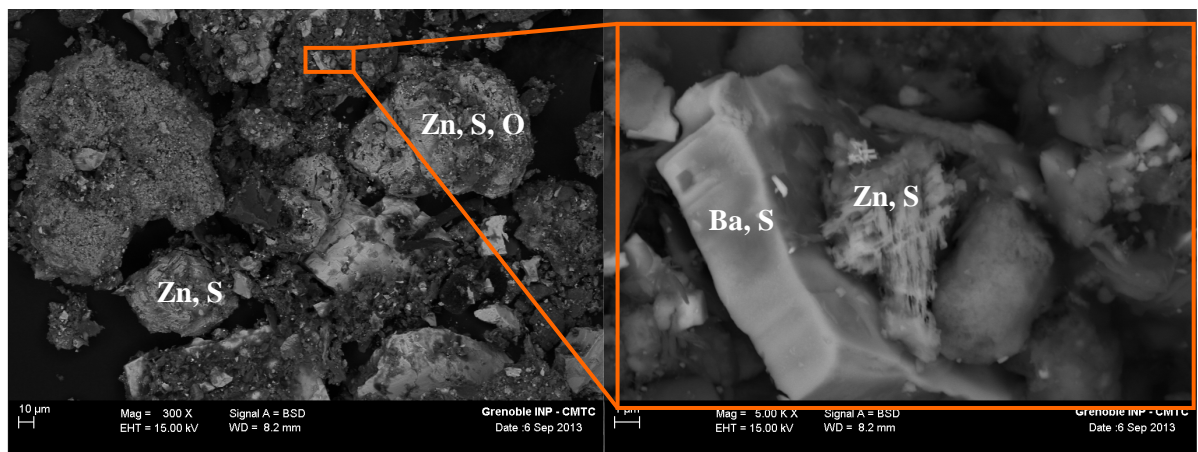


Figure 12 Particule de sulfate de Zn de grande taille (20-100 $\mu$ m) entouré de particules de sulfate de Ba et d'argiles. Particule de mélange Zn et soufre sous forme de fibre (droite)

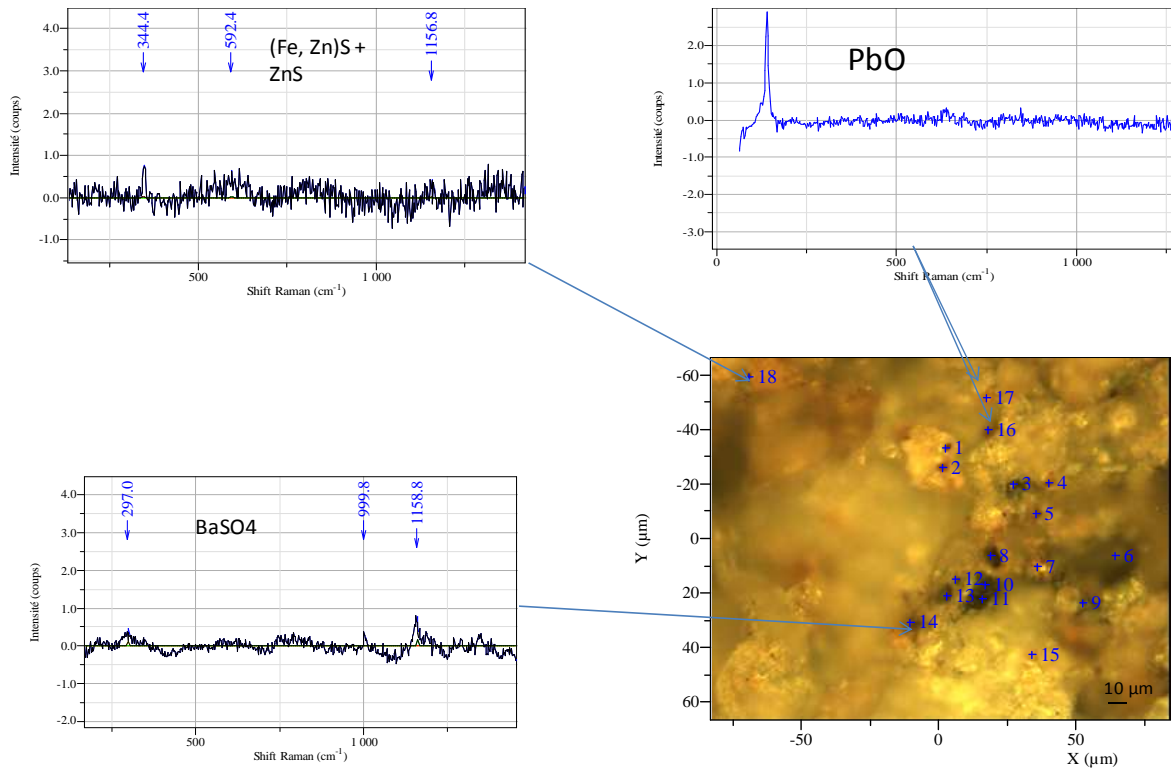
# D-Analyse $\mu$ -RAMAN

## *a. Particules issues des poudres pr lev es*

### Phases identifi es par Raman

BaSO<sub>4</sub>  
CaSO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>  
Fe(OH)<sub>2</sub>  
 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
PbO.PbSO<sub>4</sub>  
PbO  
TiO<sub>2</sub>

- Exemple de spectres Raman déconvolués issus d'un même amas de particules (image optique, objectif \*50) identifiant des particules de ZnS, (Fe, Zn)S, PbO et BaSO<sub>4</sub>.



## *b. Retombées atmosphériques du site de Mange-Châtaigne*

### Phases identifiées par Raman

BaSO<sub>4</sub>

PbO

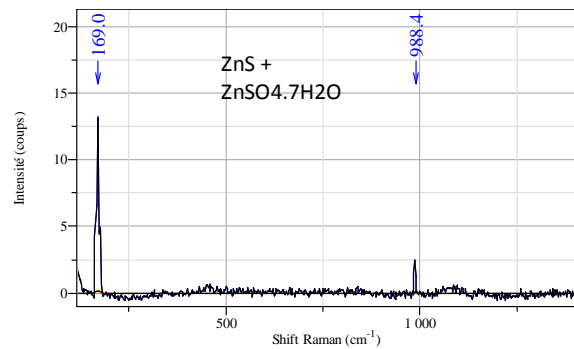
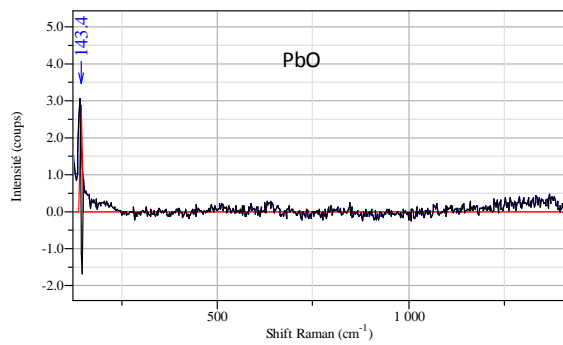
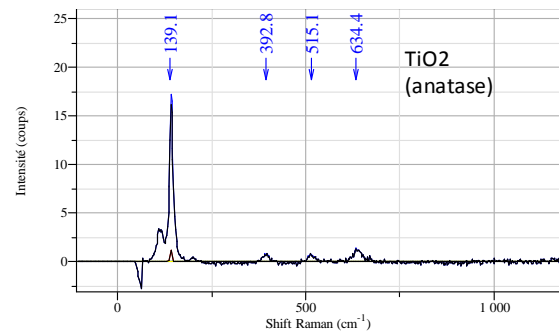
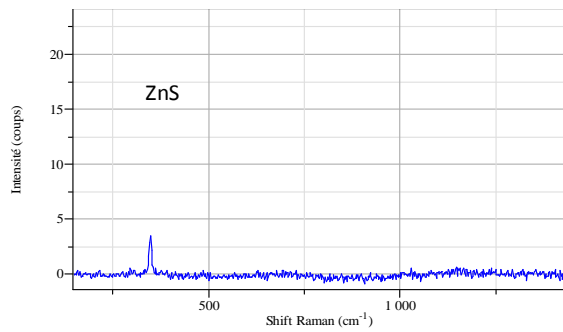
Mélange ZnS, ZnSO<sub>4</sub>

TiO<sub>2</sub>

FeS<sub>2</sub>

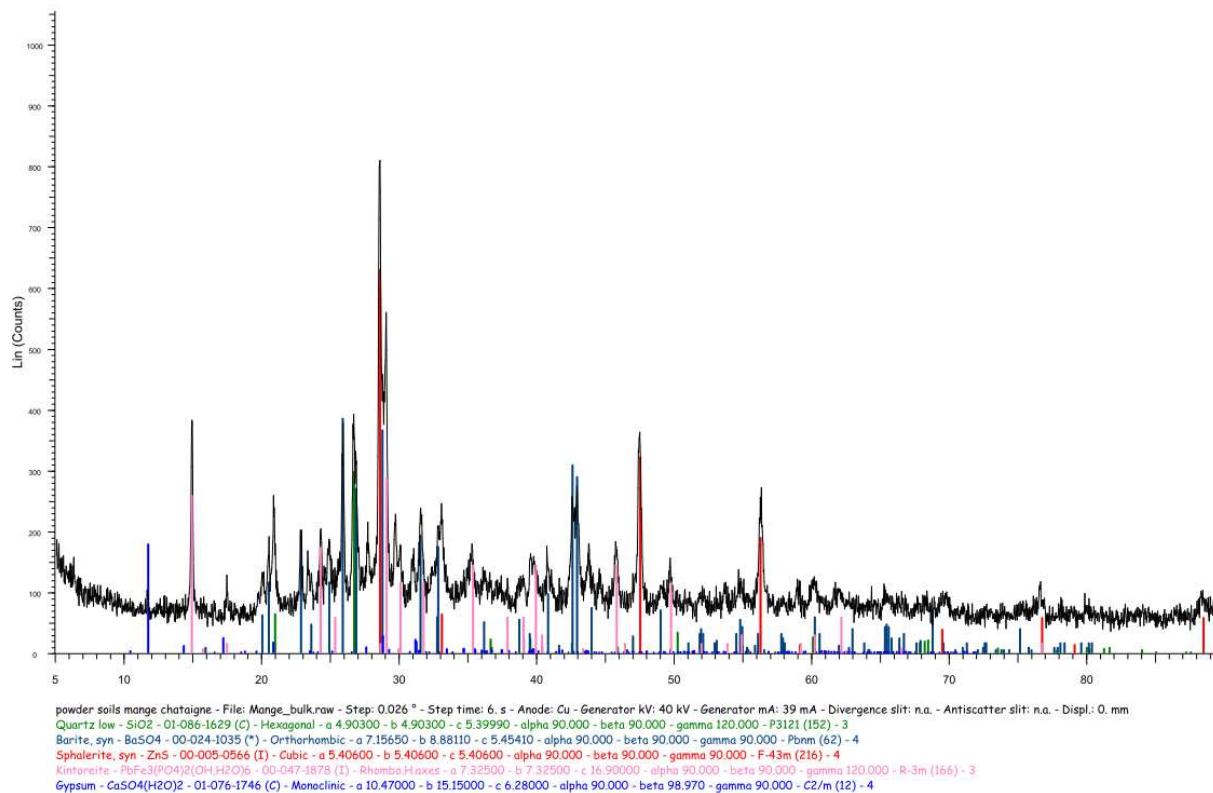
+ Spectres non identifiés (pics Raman à 170, 986 cm<sup>-1</sup>)

- Exemple de spectres Raman issus de pointés de particules sur différentes images optiques (objectif\*50)



# E-Analyse des phases par diffractions au RX

## a. Particules issues des poudres prélevées

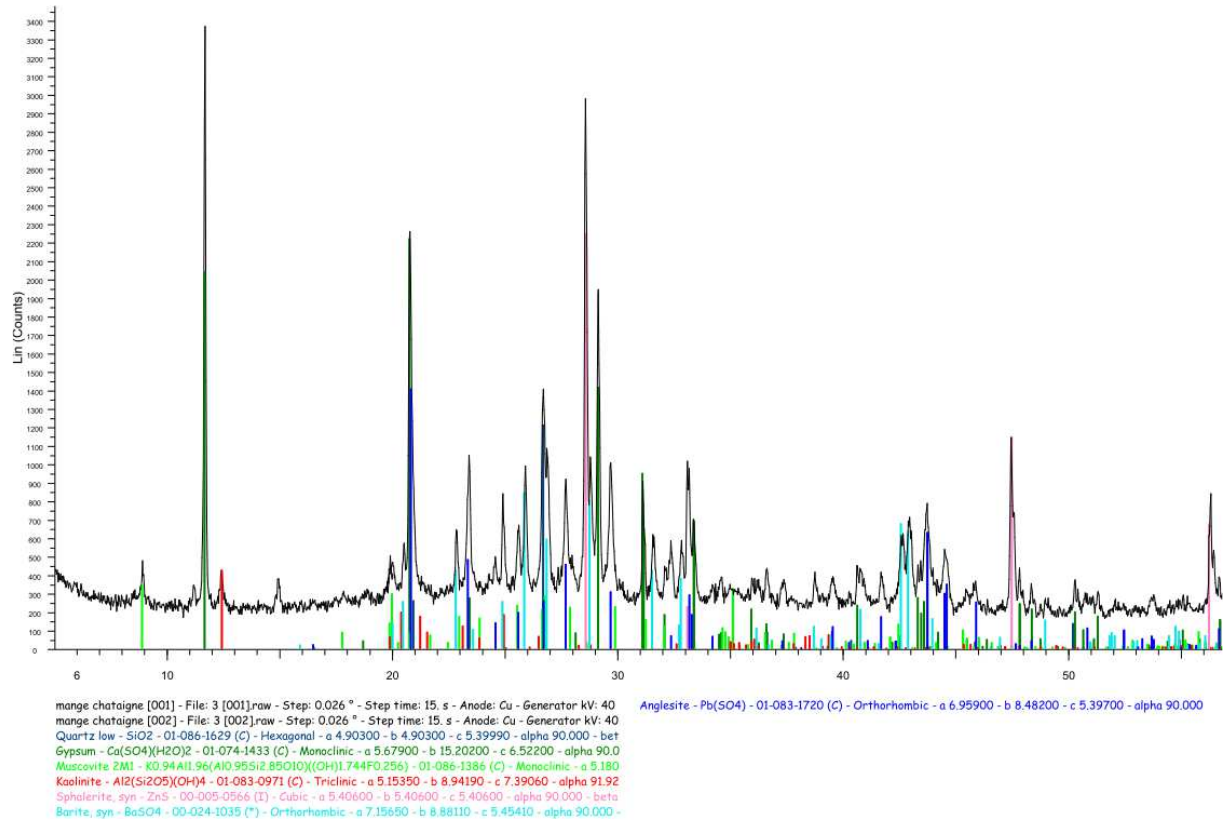


**Tableau 1** Modèle de Rietveld des proportions massiques des phases minérales présentes dans la poudre prélevée à Mange-Châtaigne. L'occurrence des phases est rangée en abondance relative.

Mange Chataigne	
Baryte	16.97±0.48
Smectite	15.4±2.0
Beudantite	13.22±0.56
Sphalerite	11.13±0.39
Quartz	9.82±0.61
Gypsum	5.24±0.69
Jarosite	5.54±0.63
Kaolinite_tb	5.40±0.97
Pyrite	4.53±0.56
Dolomite	4.41±0.58
Anglesite	4.07±0.21
Goethite	3.40±0.91
Cérusite	0.87±0.11
chi <sup>2</sup>	3.77%

Avec une Beudantite de formule : Pb Fe<sub>3</sub> (As<sub>0.8586</sub> , S<sub>1.1414</sub>) O<sub>8</sub> (OH)<sub>6</sub>

## *b.Retombées atmosphériques du site de Mange-Châtaigne.*



On observe de la kaolinite et du gypse

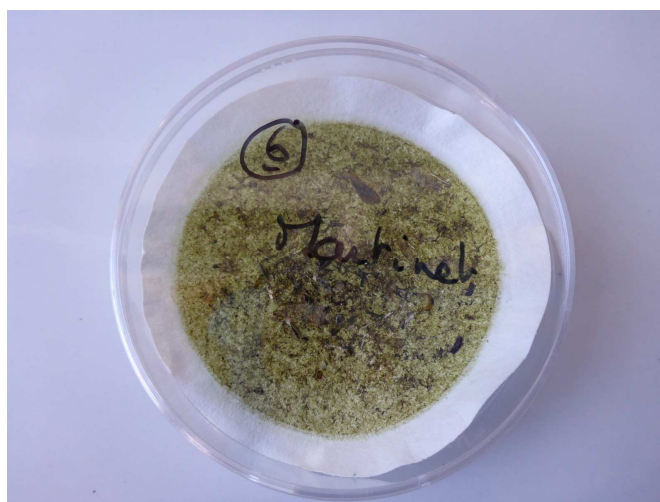
## Annexe 3 : Site de retraitement : Martinet

### A-Echantillonnage

#### *a. Jauge OWEN*

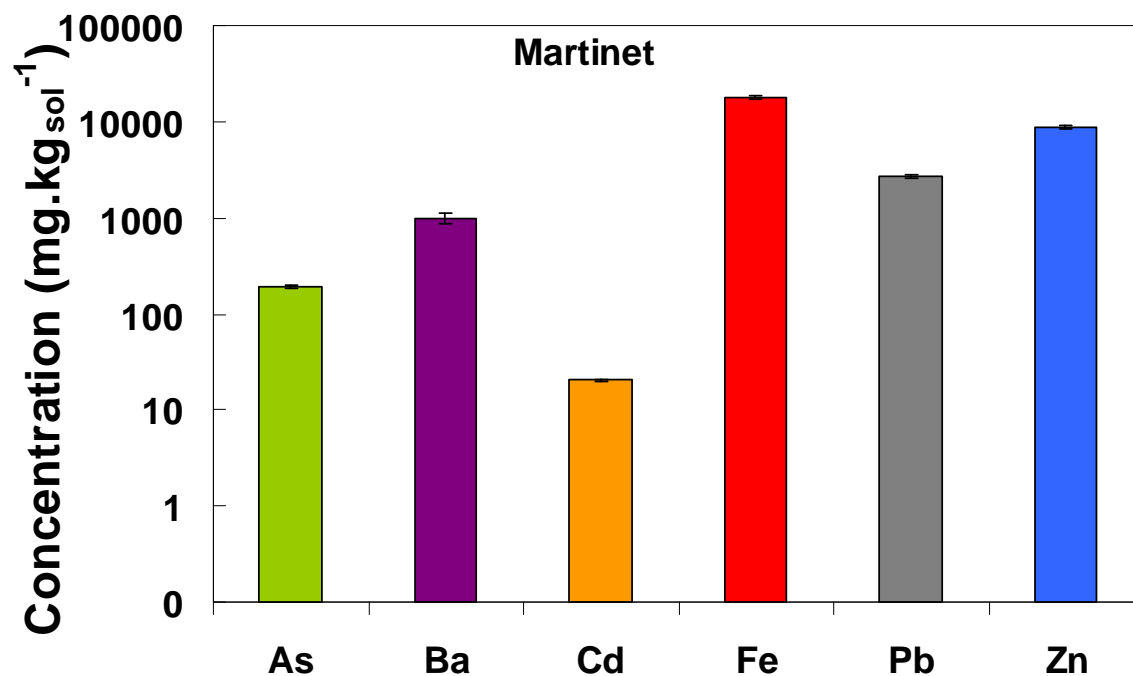


#### *b. Filtre de récupération des retombées atmosphériques*

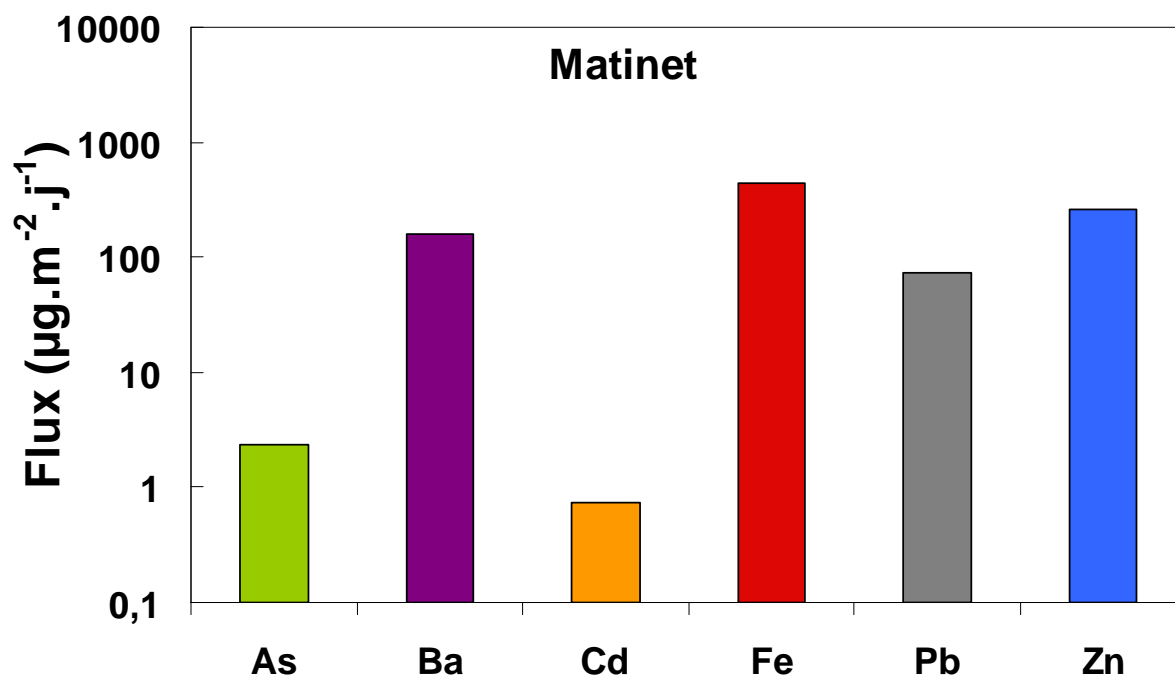


## B-Analyse chimique

*a. Particules issues des poudres prélevées.*



*b. Retombées atmosphériques du site du Martinet*



## C-Analyse MEB-FEG

### a. Particules issues des poudres prélevées

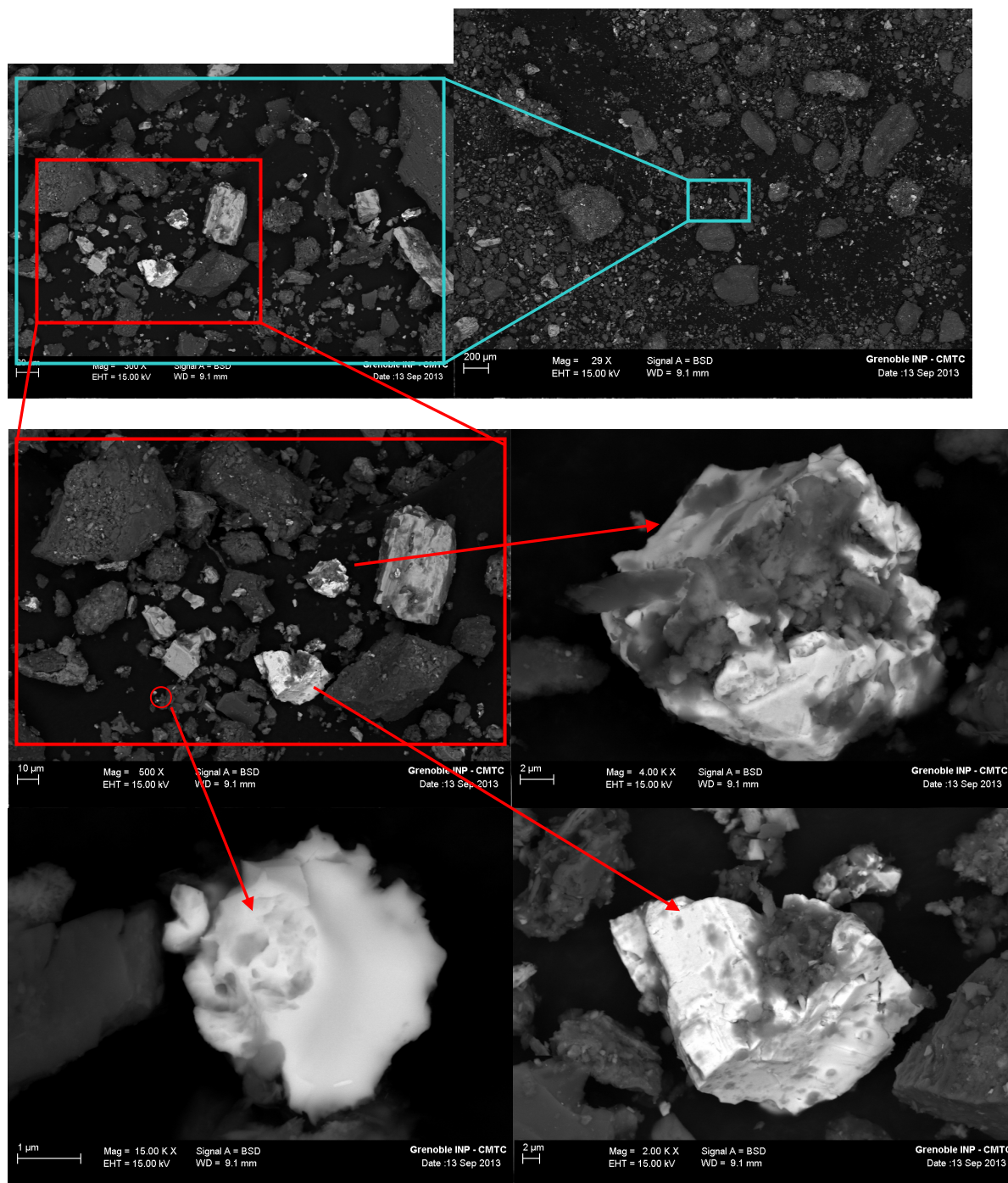


Figure 1 Vue globale des particules présentes à la source nommée Martinet. Présence importante de carbonate. Au centre on observe un sulfate de Ba.

Vue agrandie de la zone en rouge de la Figure 1, dans laquelle on observe à la fois un sulfate de Ba (gris mate) et des oxydes de Pb (gris clair brillant). Les 3 images présentées avec des flèches présentent des oxyde de Fer plus ou moins dissous de taille allant de 20 à 2  $\mu\text{m}$  dans un environnement argileux.



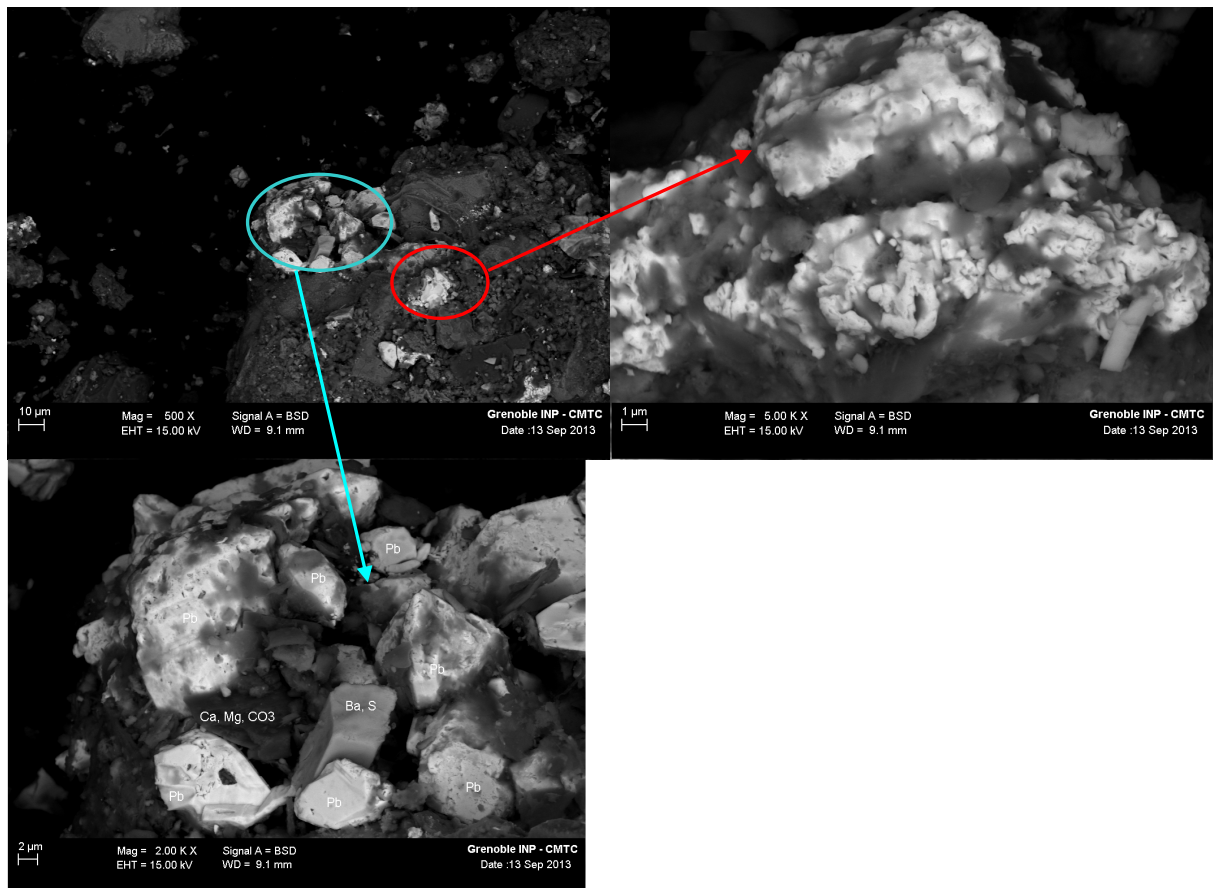


Figure 2 Observation de particules de tailles variables de carbonate de calcium et d'argiles. Présence d'agglomérats d'argile avec des oxydes de Pb bien cristallisés et dissous (bleu).

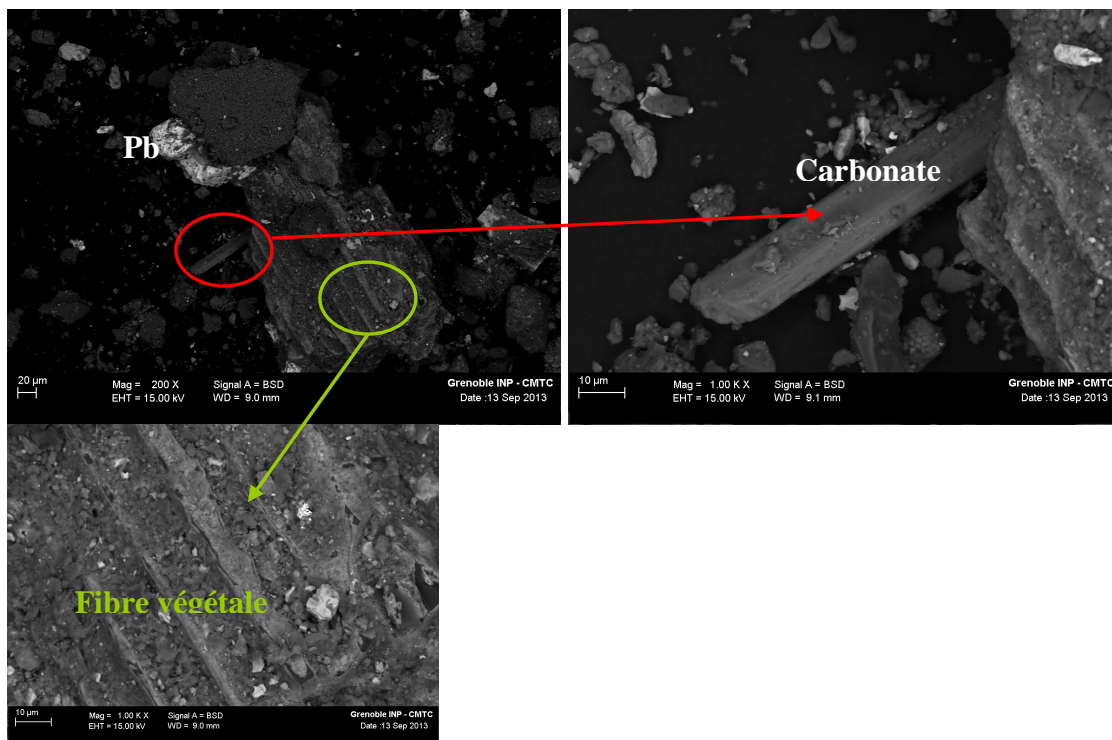
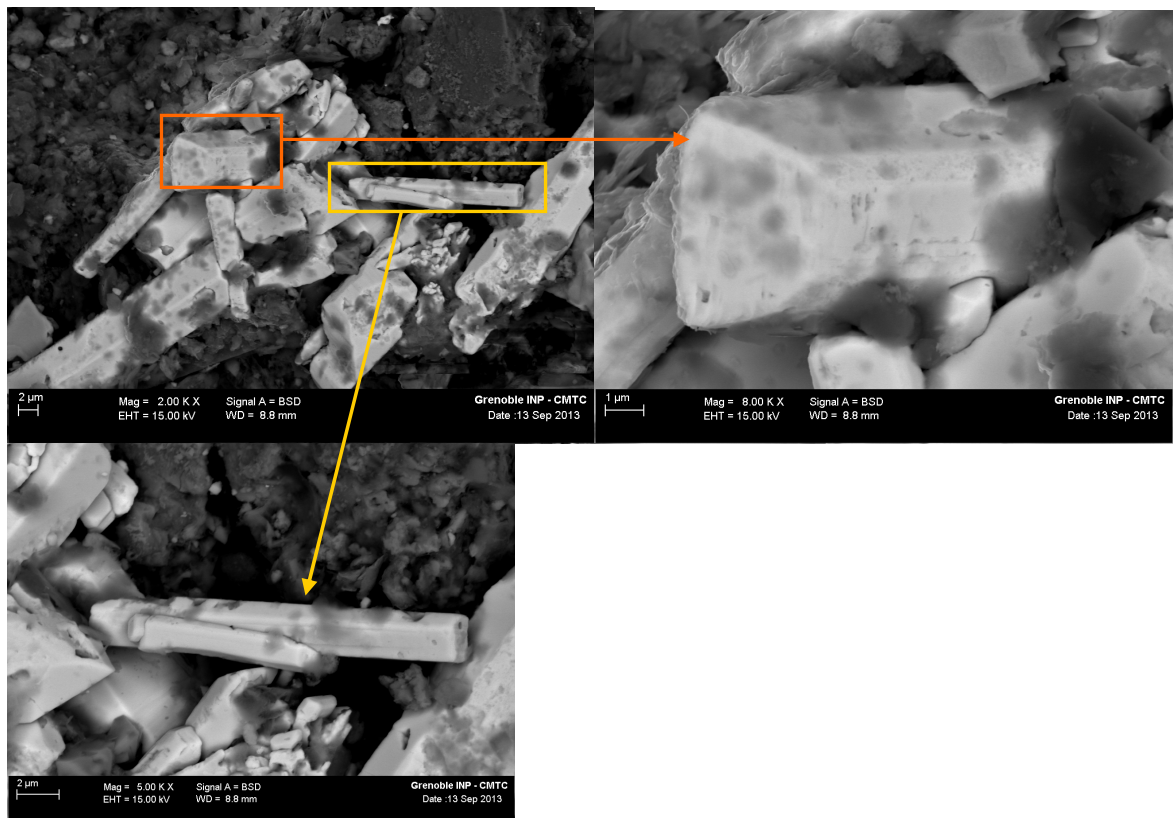
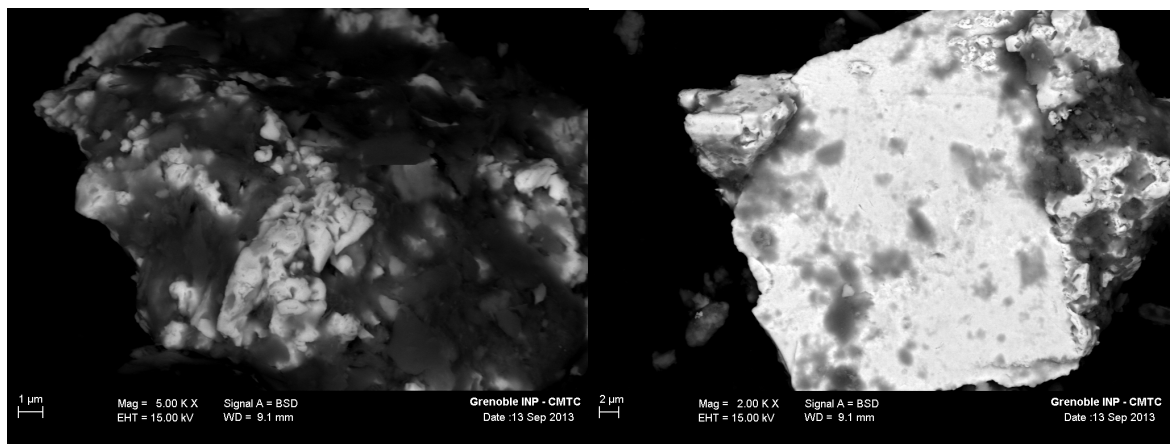


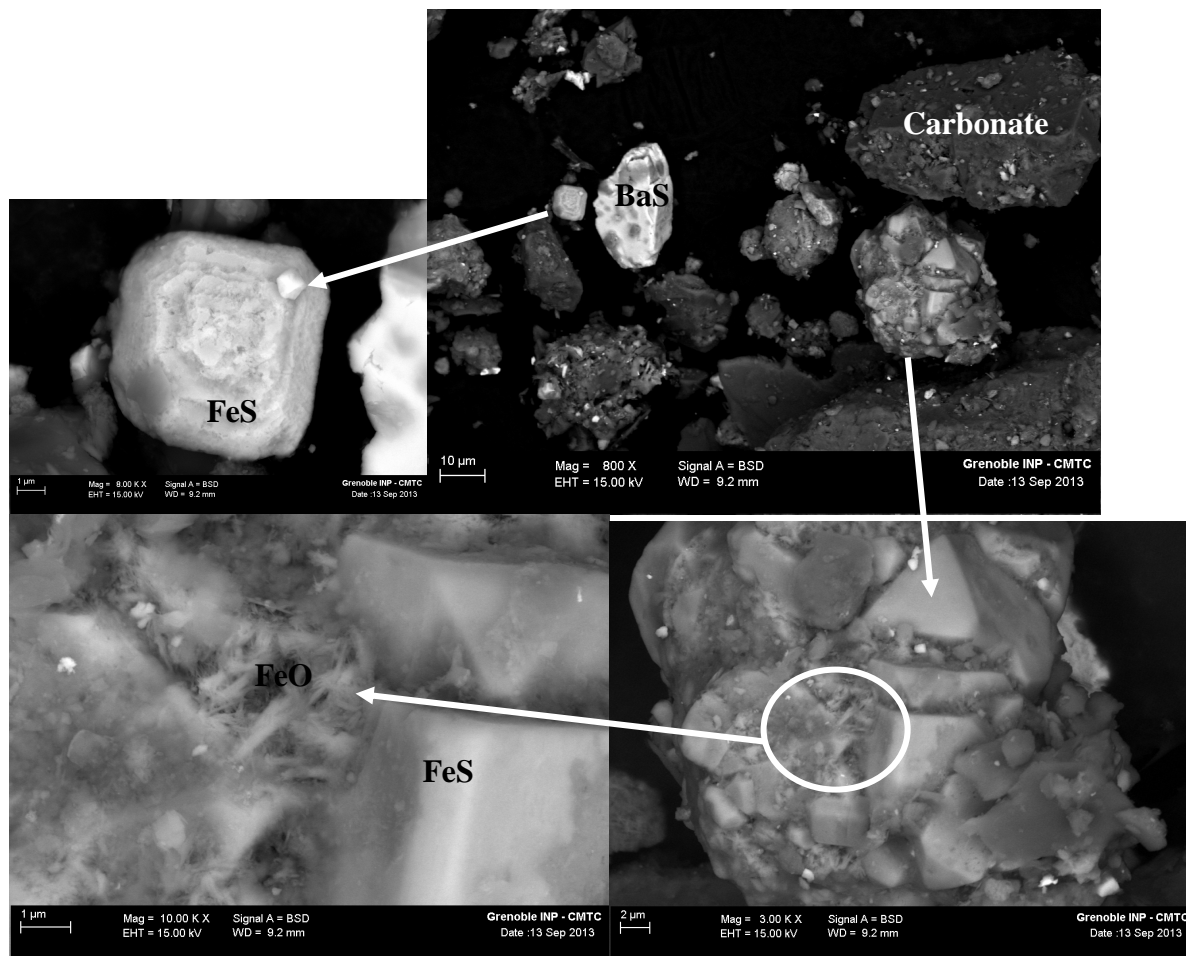
Figure 3 Agglomérat d'oxyde de Pb sur une fibre organique (vert) lié avec des carbonates de calcium (rouge)



**Figure 4** Amas de particules d'oxyde de Pb bien cristallisé dans une zone argileuse, notamment présence d'aiguille de Pb de 10μm de longueur.



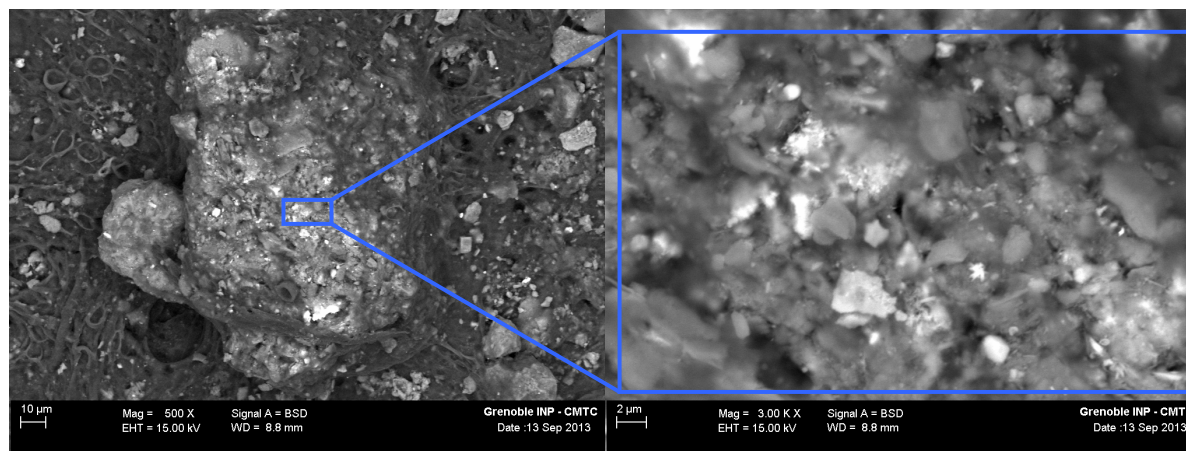
**Figure 5 : Oxyde de Pb dissous**



**Figure 6** Particules et agrégats de sulfure de Fe. Observation de la transformation de sulfure de Fe en Oxyde de Fe.

→ Au niveau de cette source le Pb est présent sous forme de gros oxydes.

### *b. Retombées atmosphériques du site du Martinet*



**Figure 7** Agrégat piégé dans une gangue organique. Zoom sur des oxydes de Fe présent dans une matrice argileuse.

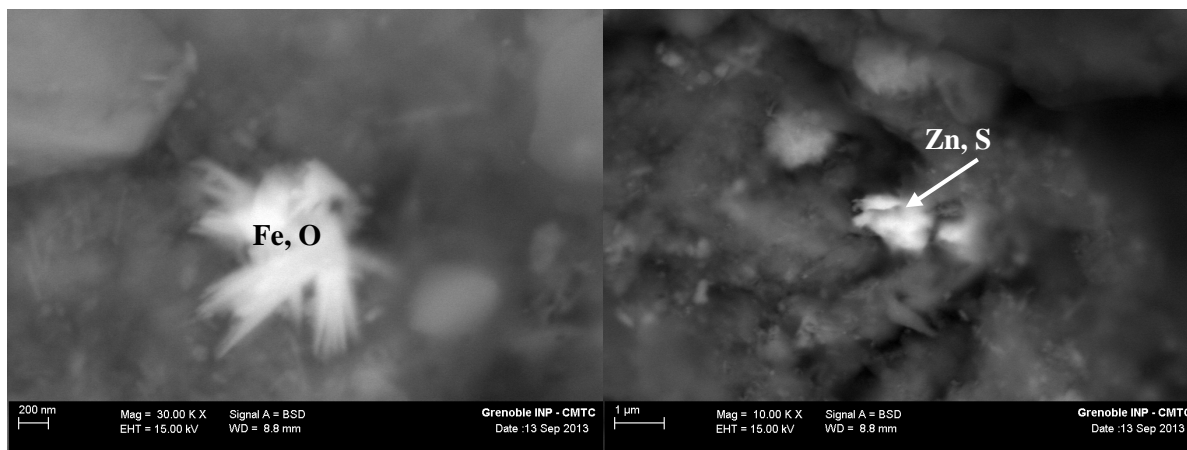


Figure 8 Petit (~500nm) oxyde de fer sous forme d'aiguilles en amas (chardon, gauche). Petit (~600nm) sulfure de Zn (pas très bien cristallisé).

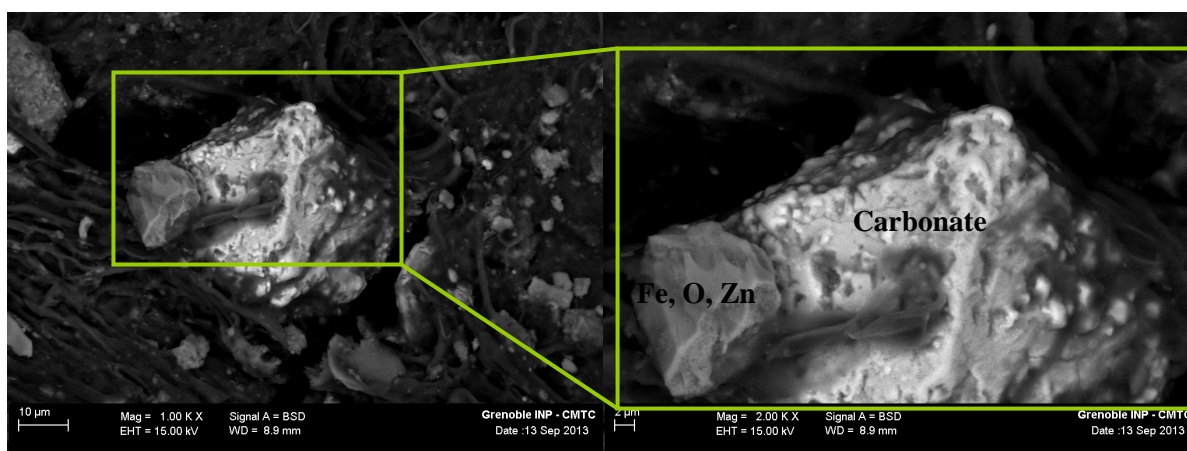


Figure 9 Gros cristaux de carbonate de Ca et Mg, avec la présence d'un oxyde de Fe enrichie en Zn.

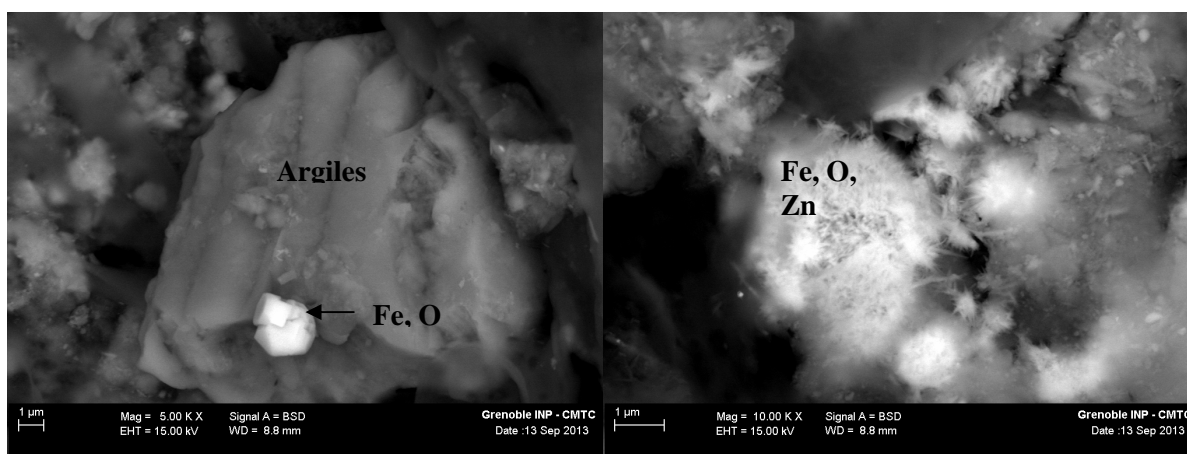
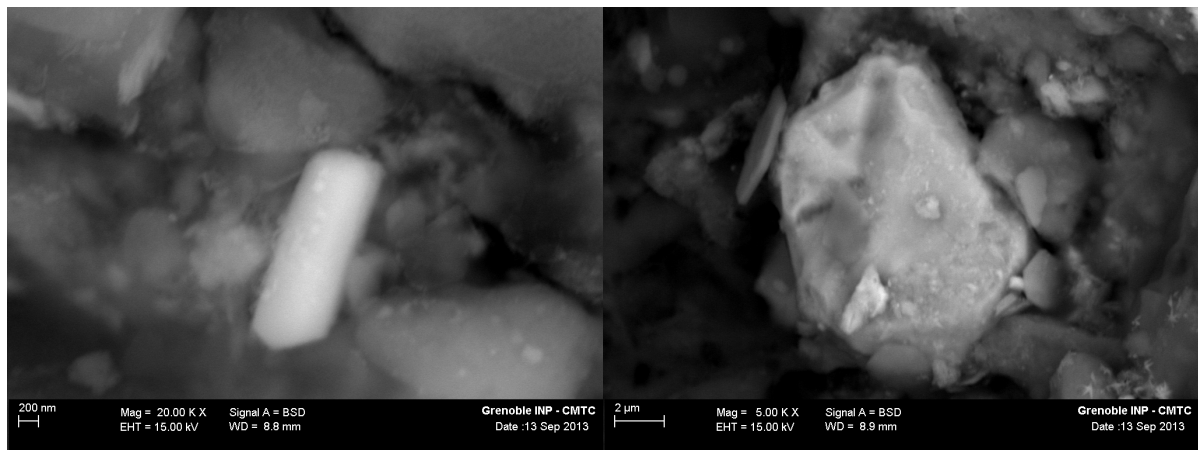
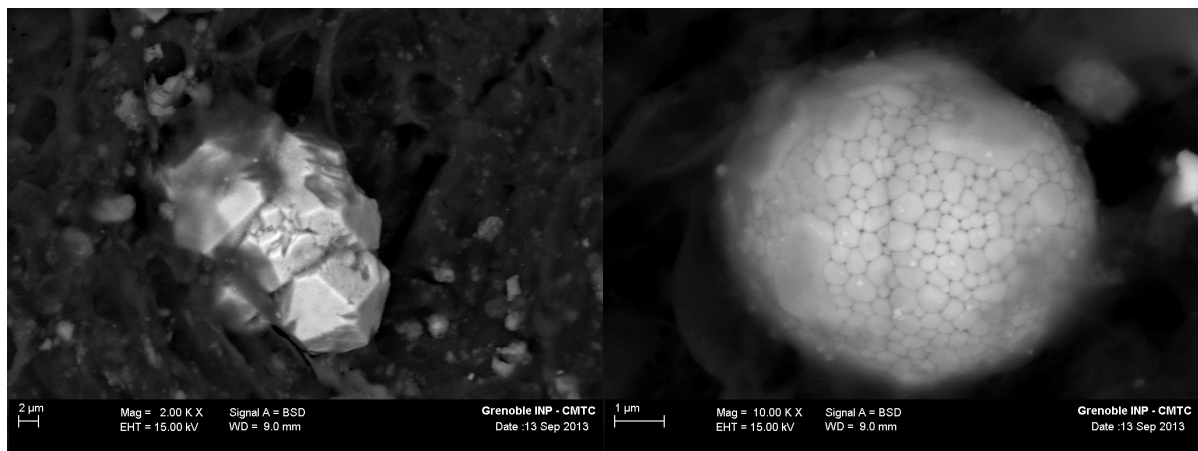


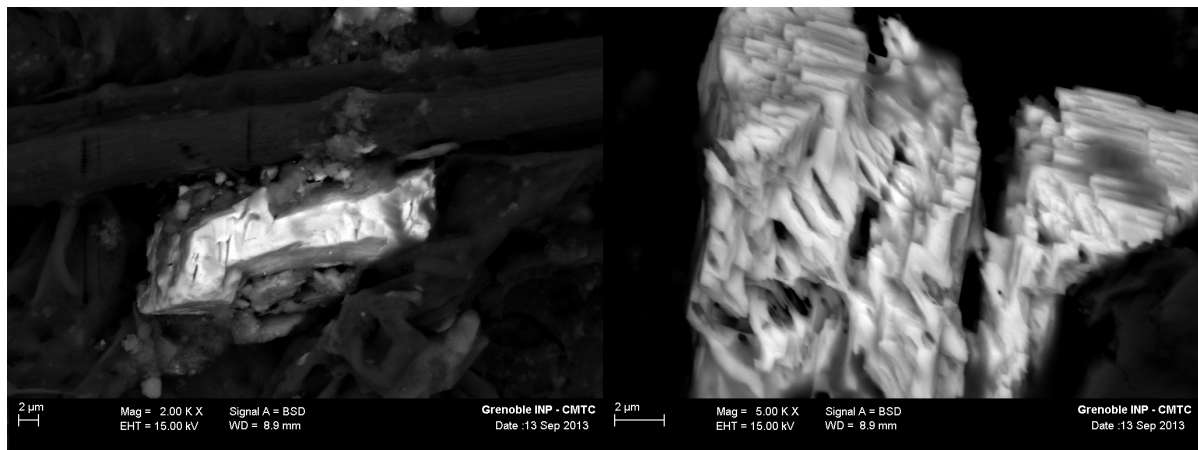
Figure 10 Sulfure de Fe (~1µm) de forme cubique (gauche) sur une argile. Oxyde de Fe sous forme d'amas de « chardons » enrichi en Zn (droite).



**Figure 11 Cristaux de dioxyde de Titane.**



**Figure 12 Cristal de sulfure de Fe (gauche). Oxyde de Fe sous forme d'amas de bille provenant probablement de résidu routier ou urbain (droite).**



**Figure 13 Cristaux de sulfate de bas faiblement (gauche) ou fortement (droite) dissous. Les plans de dissolution préférentiels sont bien visibles.**

➔ Dans ce filtre en général les oxydes de Fe sont intimement lié avec du Zn.

## D-Analyse $\mu$ -RAMAN

### a. Particules issues des poudres prélevées

#### Phases identifiées par Raman

Rien de détectable, seul un signal de composés organiques ( $> 1000 \text{ cm}^{-1}$ ), algues ou micro-organismes présents sur les filtres issus de la jauge Owen.

## E-Analyse des phases par diffractions au RX

### a. Particules issues des poudres prélevées

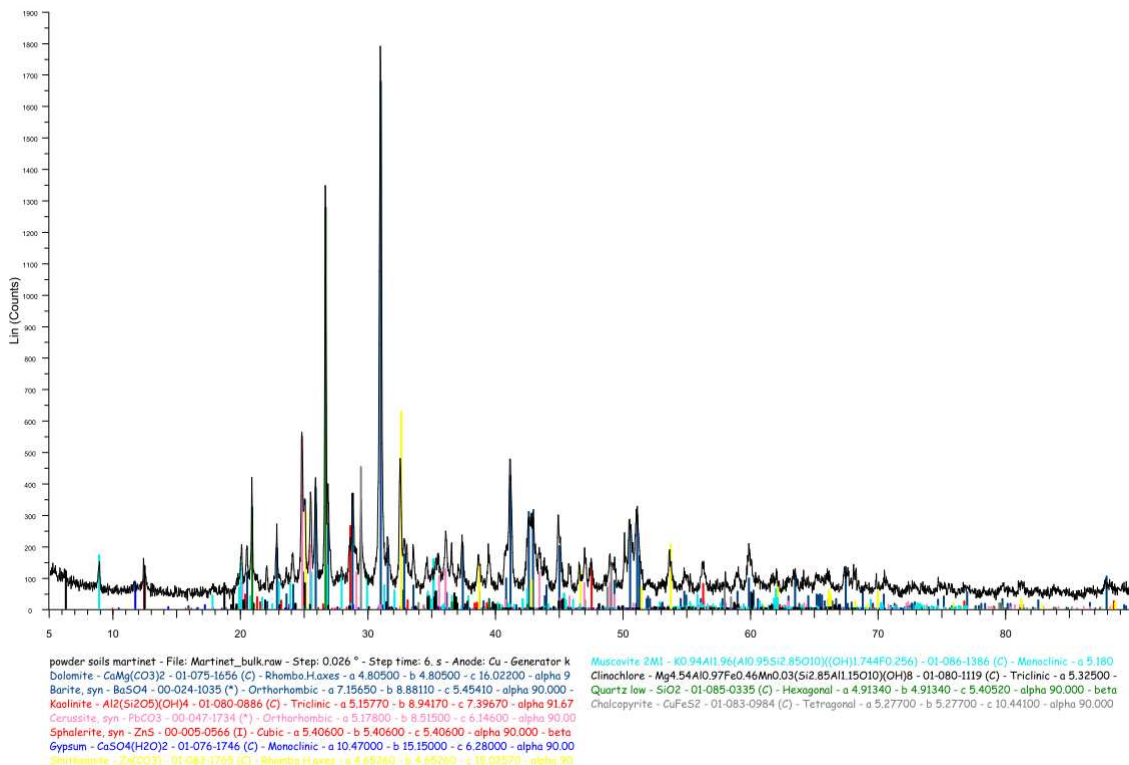


Tableau 1 Modèle de Rietveld des proportions massiques des phases minérales présentes dans la poudre prélevée au Martinet. L'occurrence des phases est rangée en abondance relative.

Martinet	
Dolomite	48.31±0.76
Quartz	12.87±0.33
Mica	7.89±0.71
Baryte	7.70±0.20
Kaolinite	7.38±0.50
Smithsonite	4.77±0.16
MgCalcite (2)	4.74±0.35
Gypsum	2.36±0.22
Cérusite	2.137±0.064
Pyrite	1.56±0.22
Sphalerite	0.275±0.099
chi <sup>2</sup>	4.42%
(2) MgCalcite, 1% deMg	

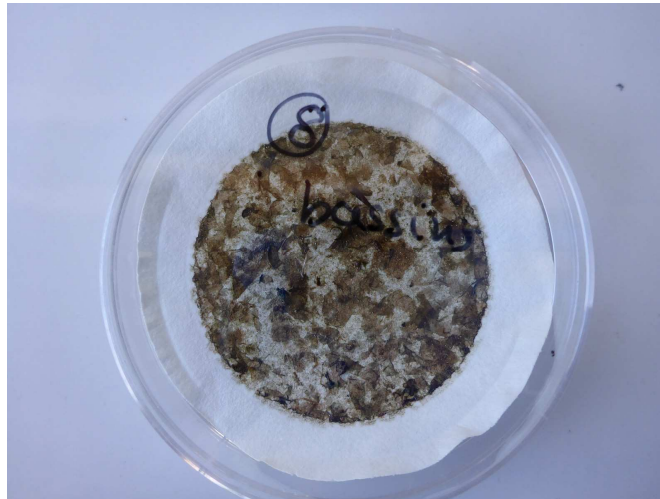
## Annexe 4 : Site de retraitement : les Bassins de sédimentations

### A-Echantillonnage

#### *a. Jauge OWEN*

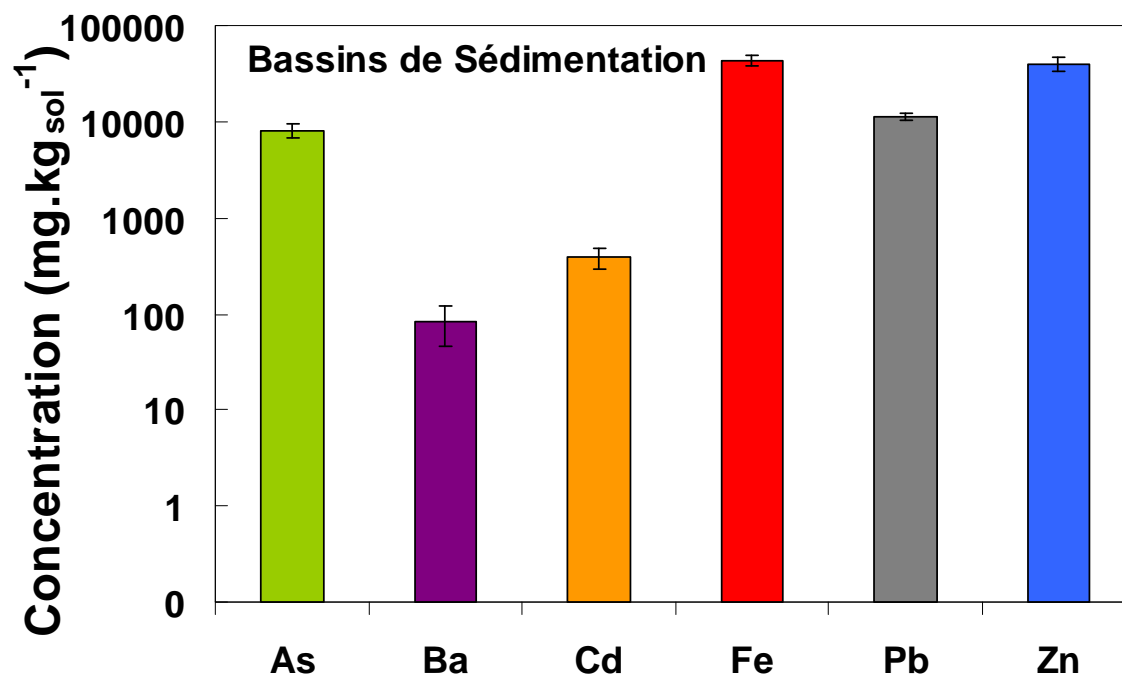


#### *b. Filtre de récupération des retombées atmosphériques*

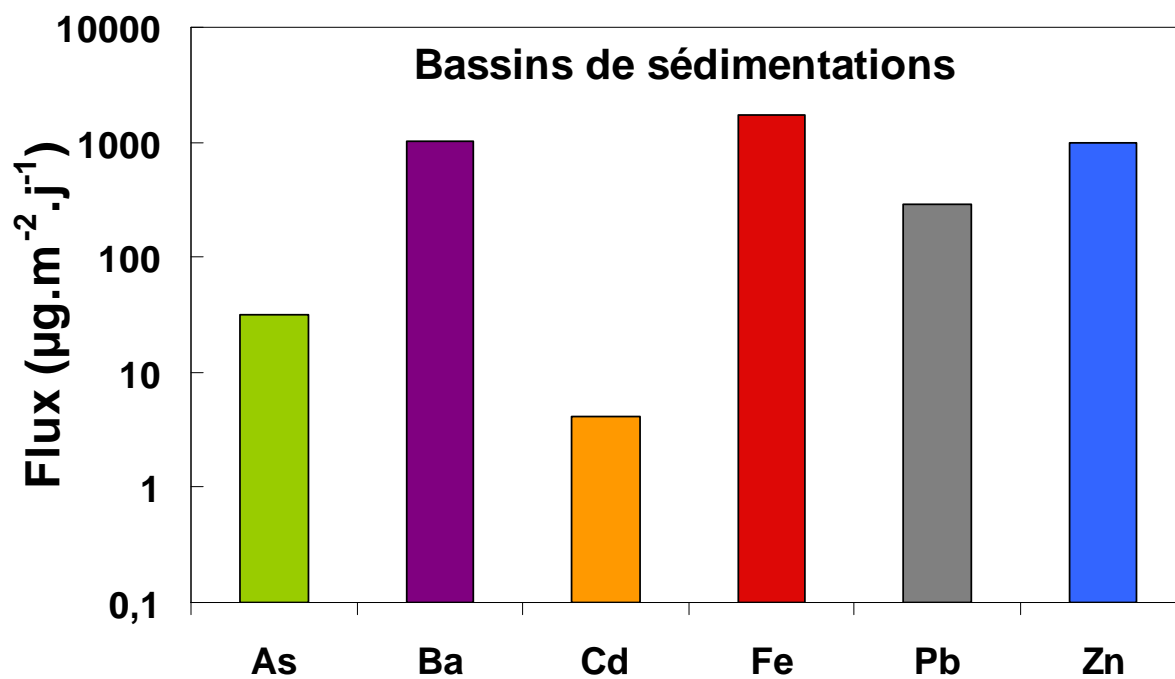


## B-Analyse chimique

*a. Particules issues des poudres prélevées.*



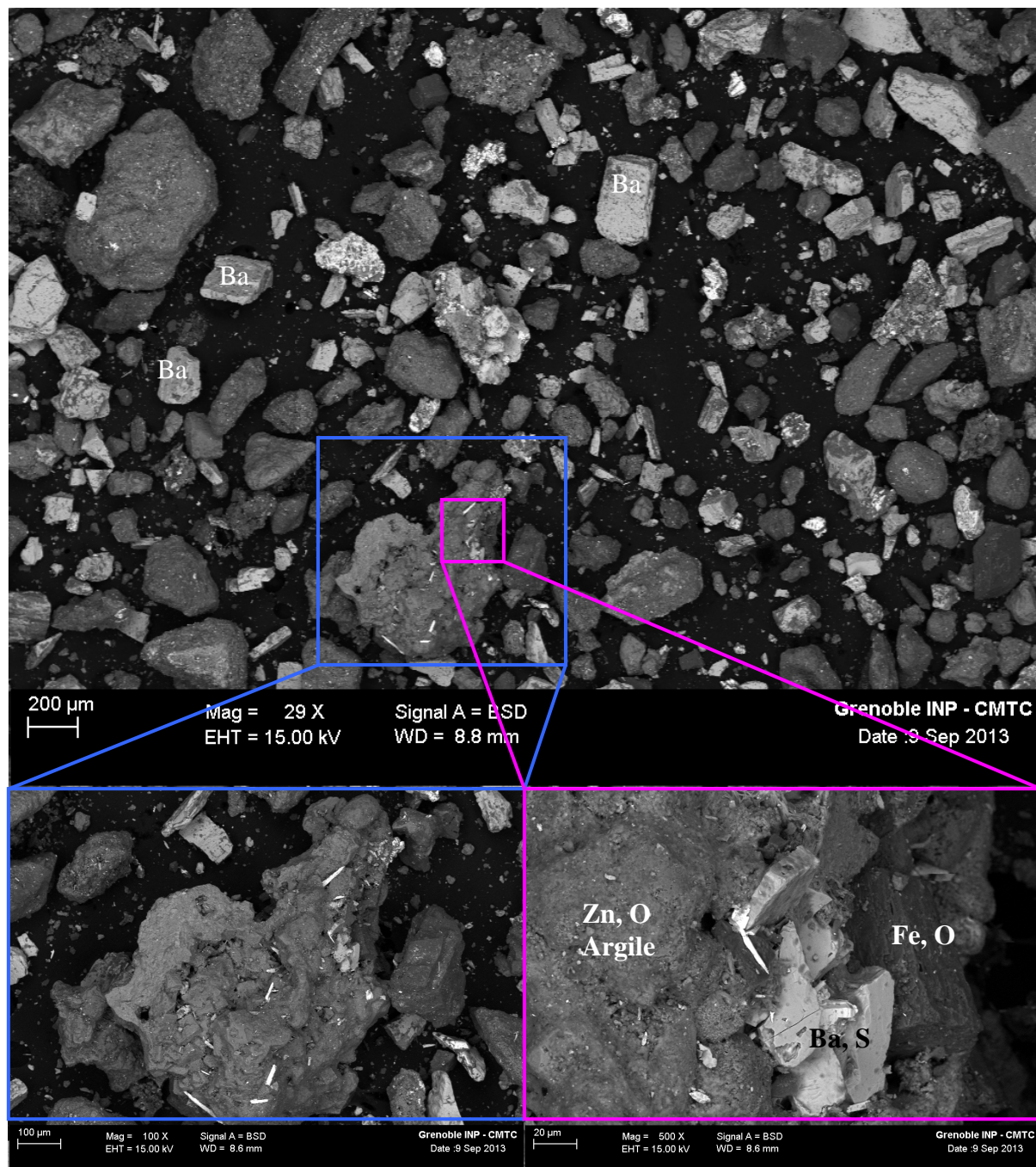
*b. Retombées atmosphériques du site des bassins de sédimentations*





## C-Analyse MEB-FEG

### *a. Particules issues des poudres prélevées*



**Figure 1** Vue globale des prélèvements de poussières de sols des bassins de décantation. On observe des grains relativement gros ainsi que des agrégats. On note la présence importante de particules de sulfate de Ba de taille de l'ordre de 200 $\mu\text{m}$ . Ces particules sont cassées selon les plan de clivage. Zoom sur le carré bleu : agrégat présentant des formes bien cristallisée sous forme cubique avec des aiguilles de Pb. Zoom sur la zone rose. Il s'agit de cristaux de sulfate de Ba.

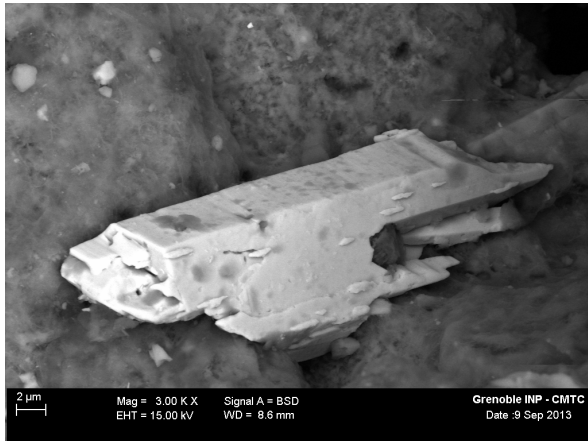


Figure 2 Aiguille d'oxyde de Pb pris dans une matrice d'argile.

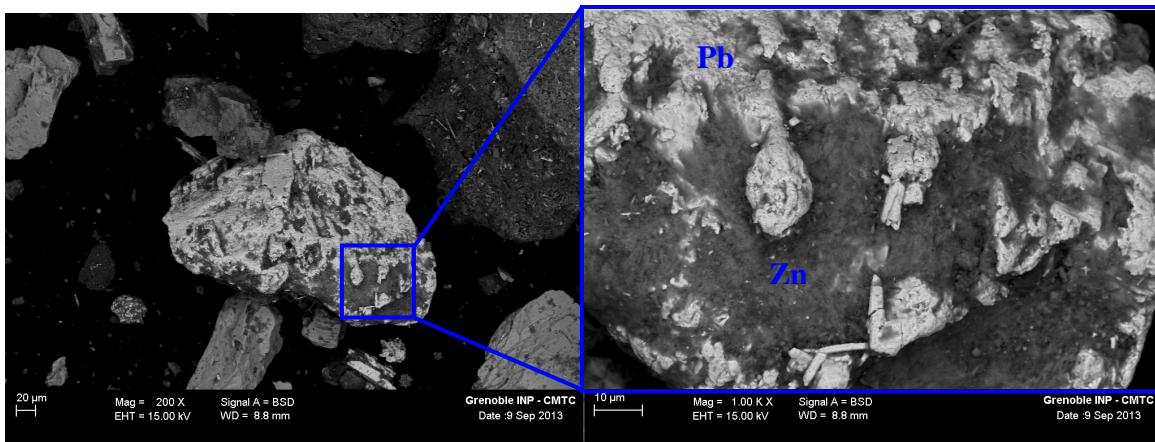


Figure 3 Oxyde de Pb (Blanc) d'environ 100μm avec par-dessus des particules riche en Zn (gris). Ces deux formes chimiques sont liées l'une à l'autre. A droite, zoom sur une zone du grain afin de bien différencier la partie enrichie en Pb de celle en Zn.

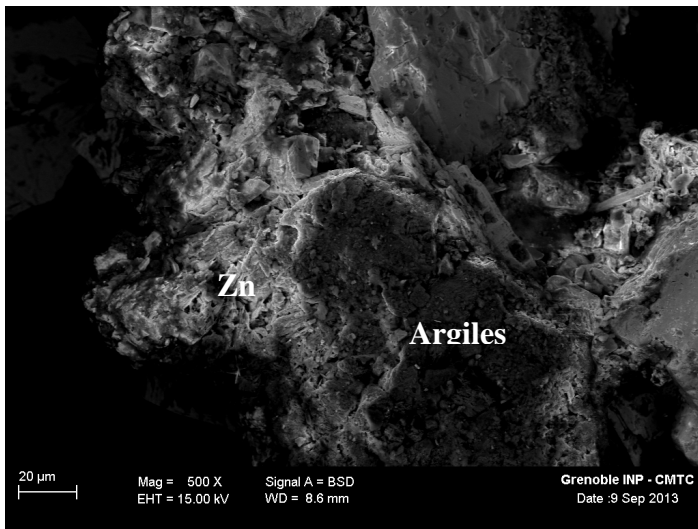


Figure 4 Agrégat argileux contenant du Zn lié dans la matrice, et un peu de carbonate. Probablement substitution du Fe dans les argiles par le Zn.

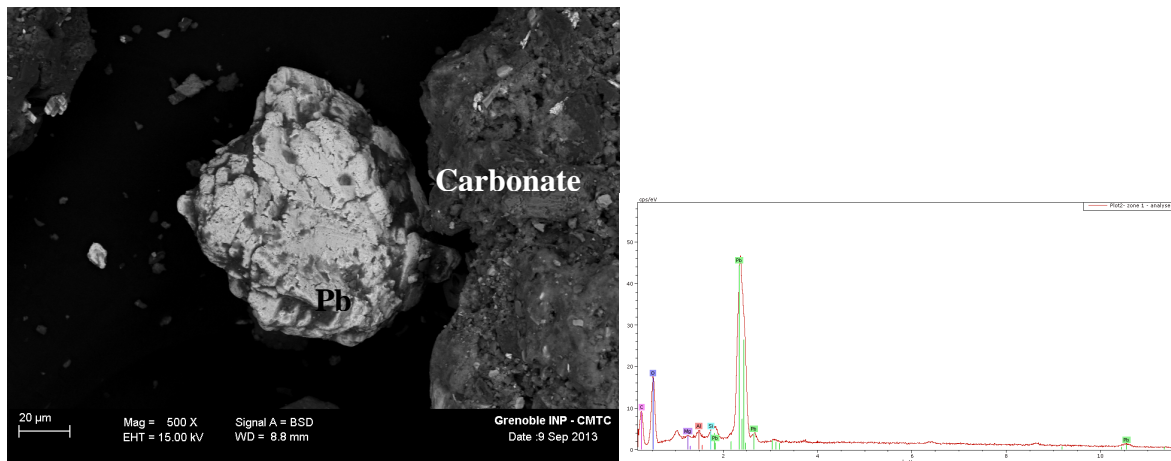


Figure 5 Oxyde de Pb (~100μm) à gauche et à droite présence d'agrégats carbonatés enrichis en Zn ainsi que d'aiguilles de Pb.

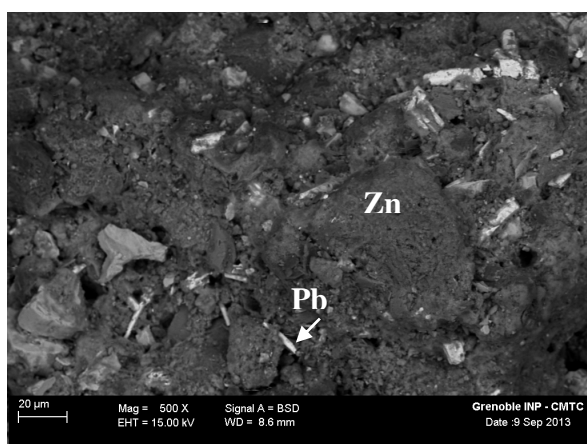


Figure 6 Zoom sur un agrégat de carbonates (très présents dans cette source), présentant un enrichissement en Zn dans la matrice ainsi que des aiguilles de Pb.

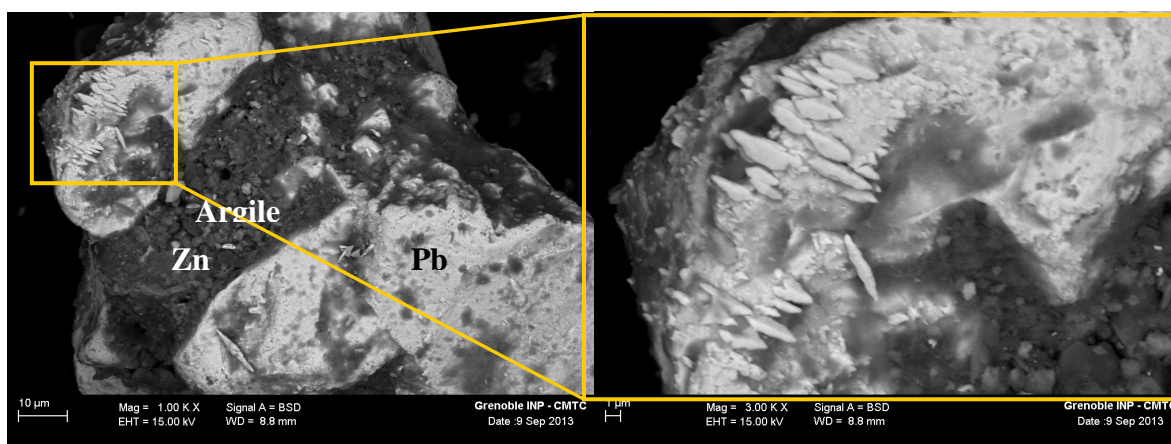
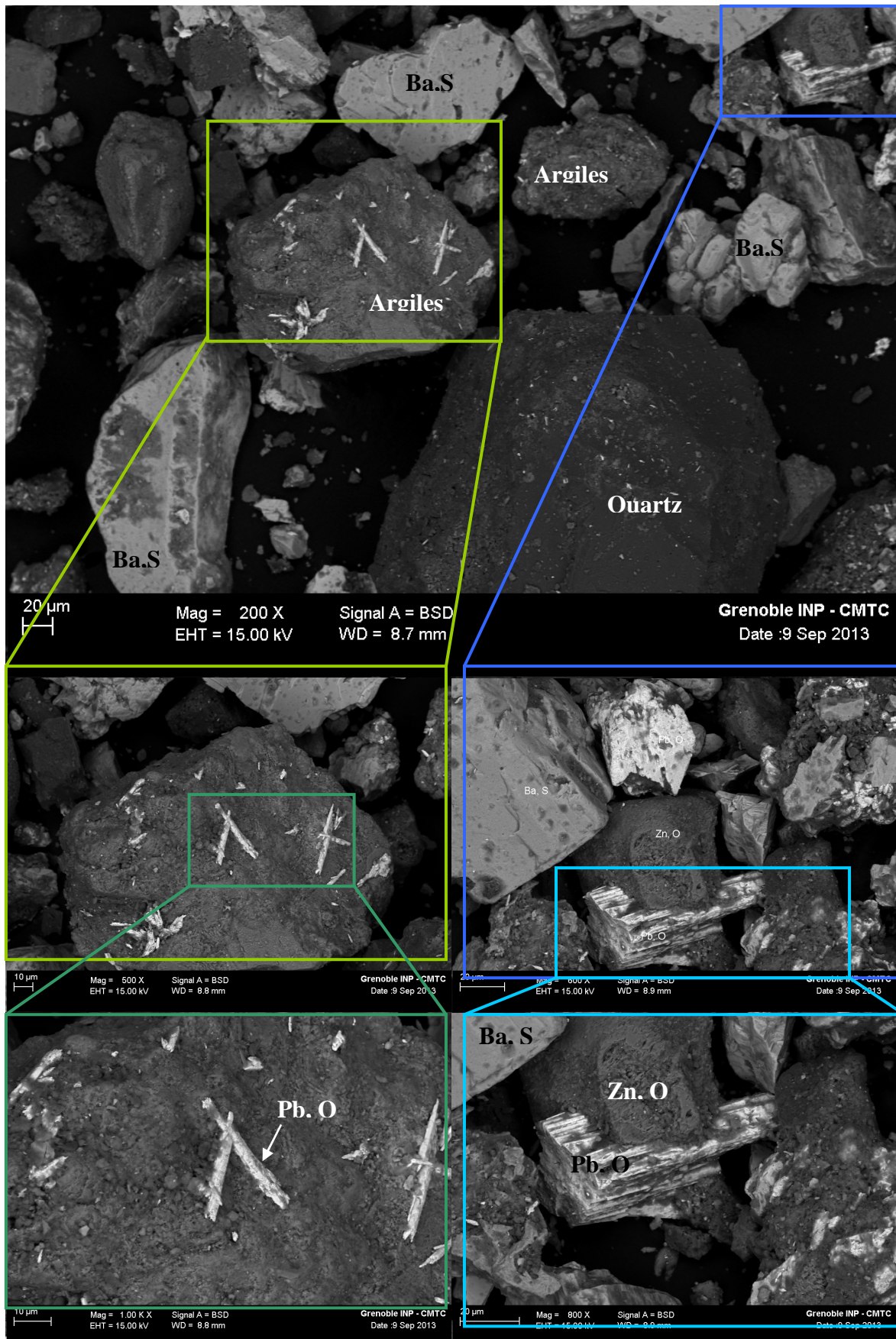


Figure 7 Oxyde de Pb (~100μm) entouré d'une gangue plus sombre riche en argile et Zn (gris). Détail d'une partie du grain d'oxyde de Pb présentant la formation d'aiguille de Pb (2-3μm) lié à une dissolution.



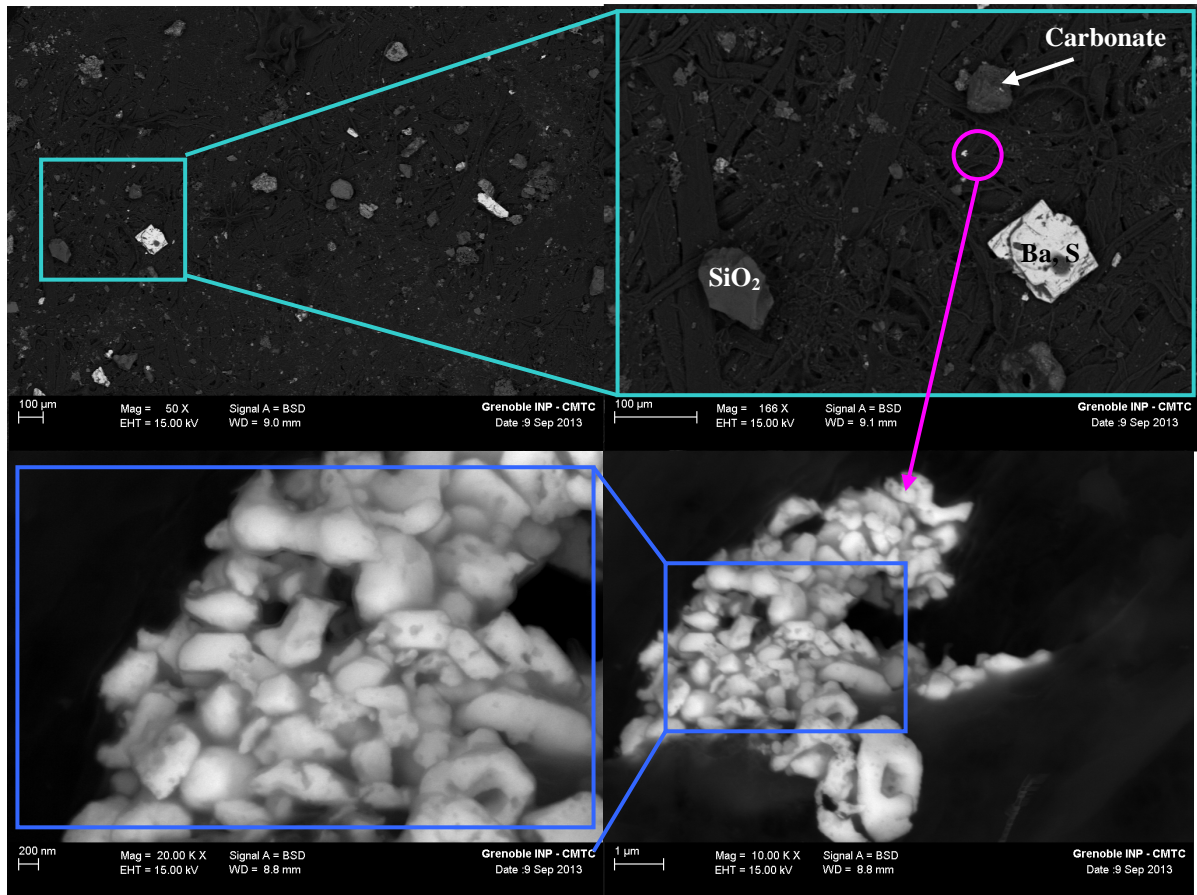
**Figure 8** Présentation d'un grand nombre d'oxydes de Pb (blanc) parsemés dans cette source et présentant différentes formes (aiguille, amas, bille), d'environ 1-10μm.

→ Dans cette poudre on note que le Zn est fortement présent dans une matrice argileuse et le Pb présent sous forme d'aiguille (et d'oxyde bien cristallisé).

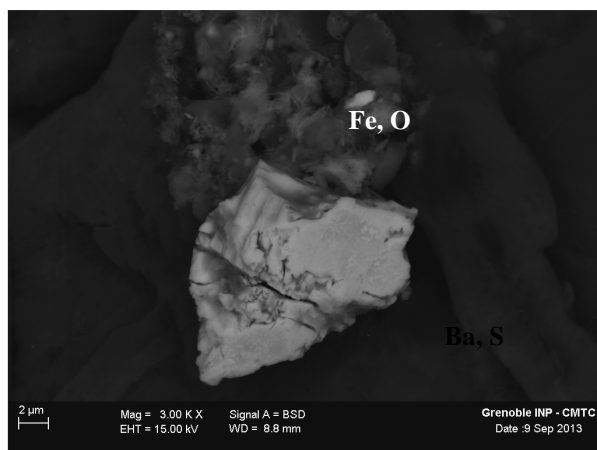


**Figure 9** Caractérisation d'une zone très représentative de cette source. A gauche, présentation d'aiguilles de Pb dans une matrice argileuse. A droite, zone enrichie en oxyde de Pb de grande taille recouverts d'oxyde de Zn.

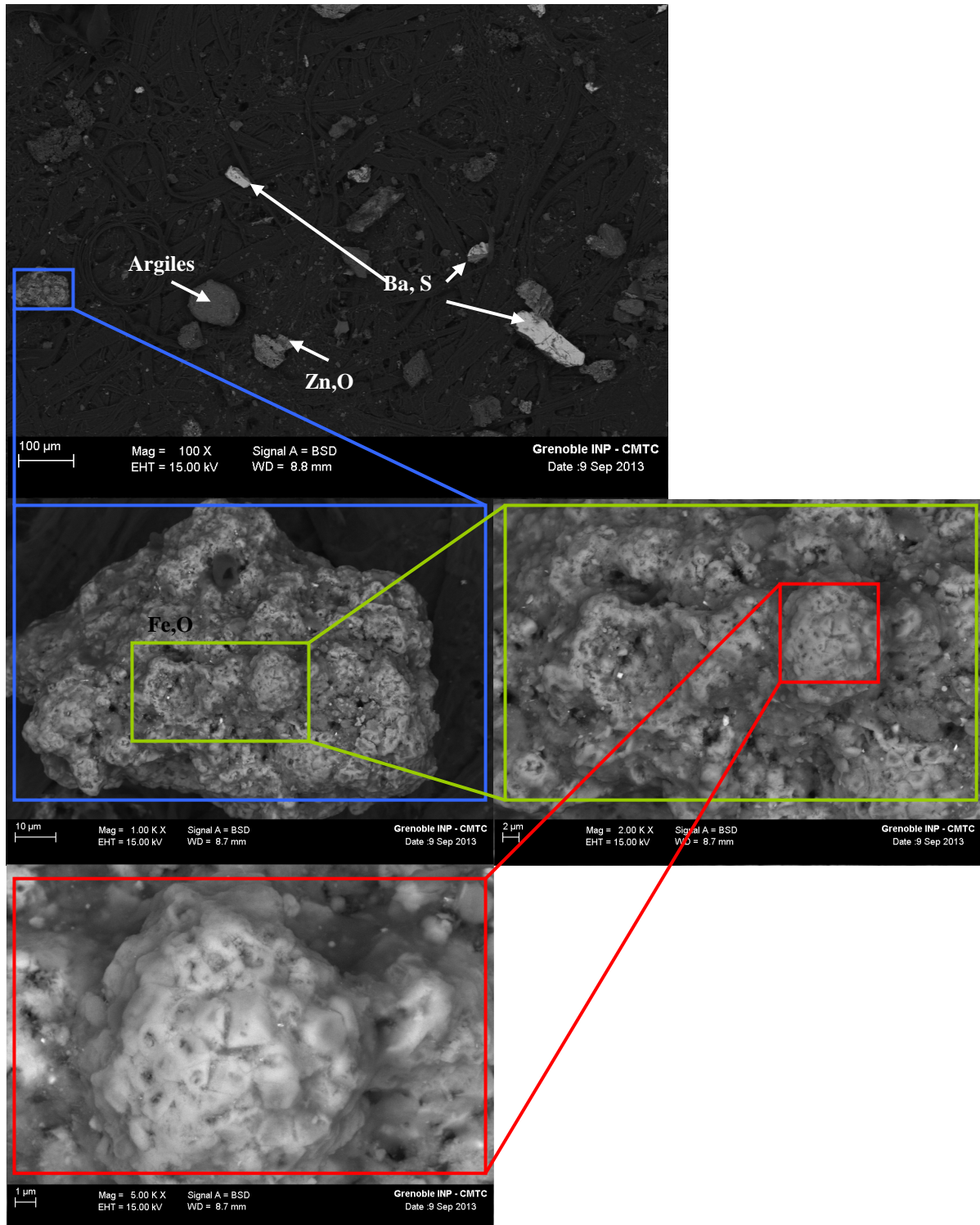
*b. Retombées atmosphériques du site des bassins de sédimentations*



**Figure 10 :** Image d'ensemble d'une zone du filtre des bassins de sédimentation. Les particules sont de tailles variables (gauche). Présence de sulfate de Ba, de quartz, de carbonate (droite), mais aussi de particules de petites tailles (~200-500 nm) d'oxyde de Pb (cercle rose) regroupés en amas.



**Figure 11** Particules de sulfate de Ba de forme cubique (très différent des particules de Pb), et particules d'oxyde de Fe sous forme d'amas de « chardons ».



**Figure 12** Nouvelle zone du filtre qui présente les mêmes caractéristiques. Observation de gros cristaux (~100μm) de sulfate de Ba, d'oxyde de Zn et d'oxyde de Fe sous forme pyramidale (carré rouge) sur lesquels on peut observer des particules de Pb (aiguilles brillantes sur l'image carré vert).

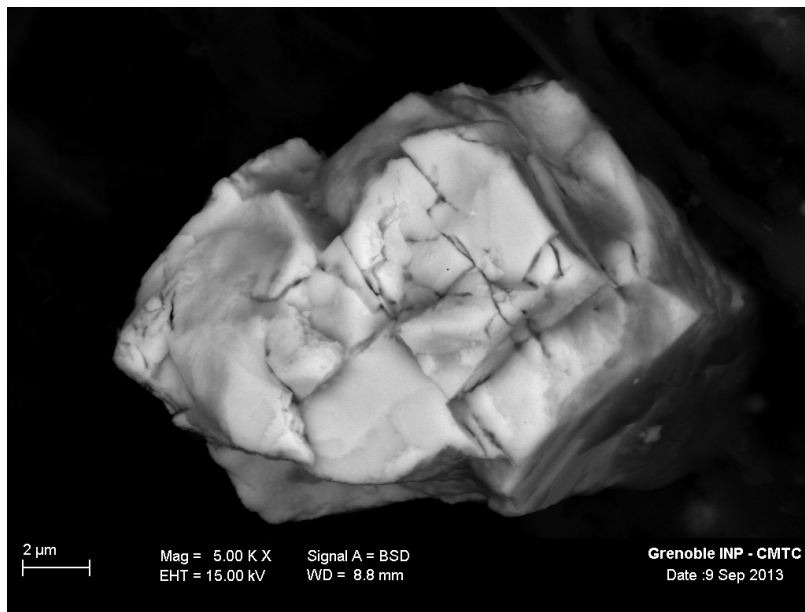


Figure 13 Image d'un cristal de sulfate de Ba. Pn peut distinguer les plans de clivage aboutissant aux plaquettes vues sur d'autres images.

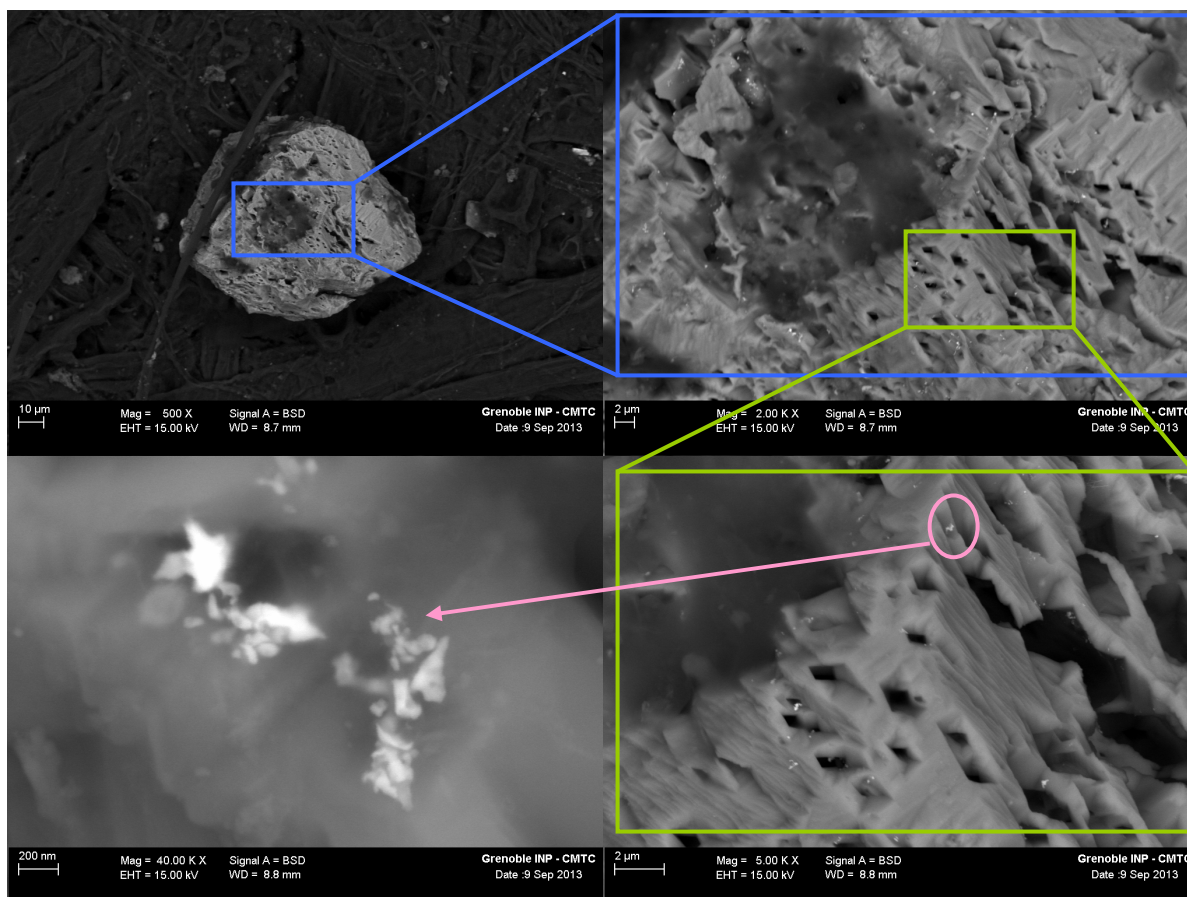
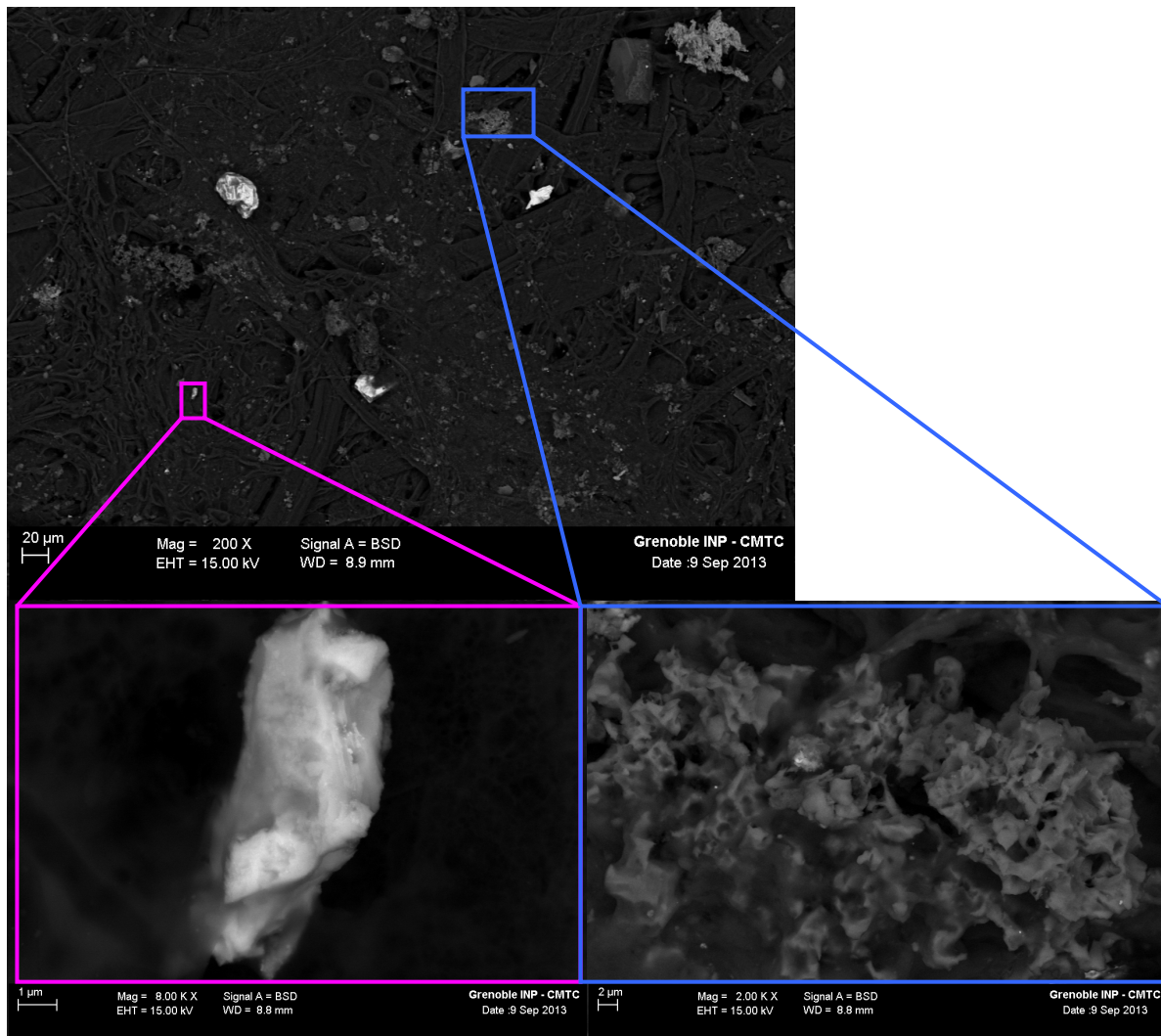
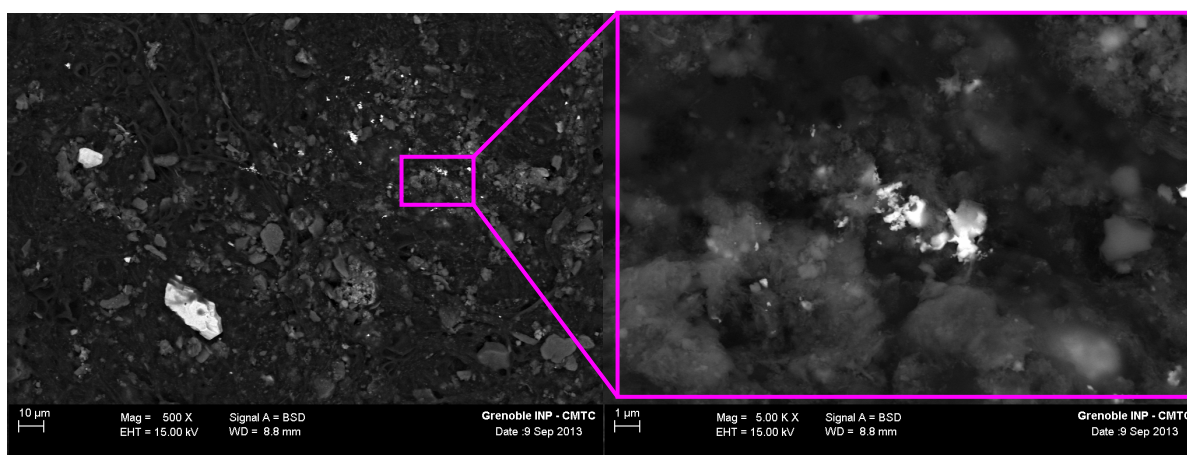


Figure 14 Grain d'environ 50  $\mu\text{m}$  d'un oxyde de Zn (gauche) présentant des cavités géométrique de surface (les deux images de droites). Ceci peut être lié à une dissolution préférentielle. L'image en bas à gauche correspond à un zoom sur des petites paillettes blanches (quelques nm) sur le cristal d'oxyde de Zn. L'analyse chimique indique qu'il s'agit de paillette de Pb. Il s'agit probablement de particules issues du minerai initial.





**Figure 15** Dans une autre zone du filtre, on observe les mêmes particules : cristal de sulfure de Zn très brillant (carré rose), un amas de carbonate de Ca-Mg sous forme de cristaux érodés (carré bleu),



**Figure 16** Nouvelle zone du filtre présentant une abondance de particules, et notamment un grand nombre de paillettes blanches correspondant à du Pb d'environ 500nm) de formes très hétérogène.

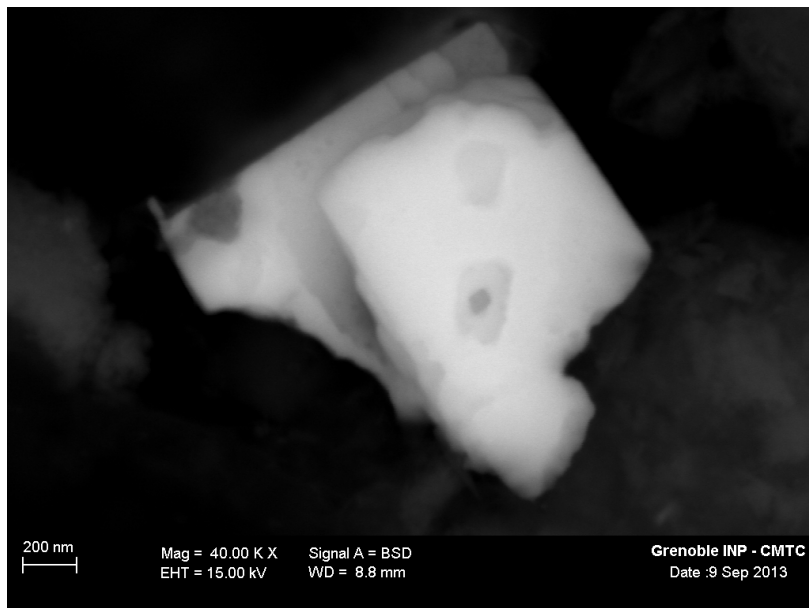


Figure 17 Oxyde de Pb bien cristallisé de l'ordre de 1 $\mu$ m de taille, présentant des empreintes de dissolution préférentielle

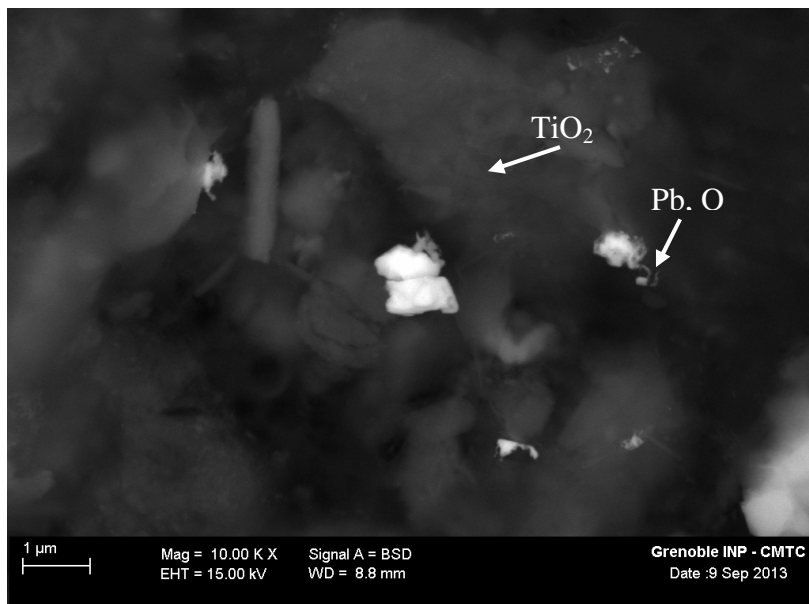
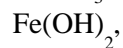
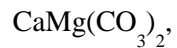


Figure 18 Aiguille verticale d'argile avec du Ti dedans. On voit en même temps un oxyde de plomb cristallisé.

## D-Analyse $\mu$ -RAMAN

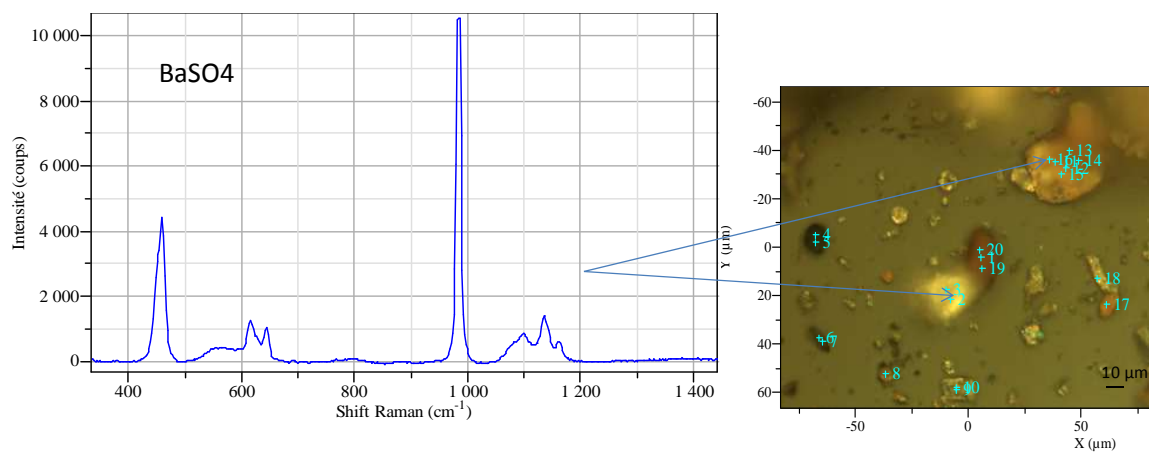
### *a. Particules issues des poudres prélevées*

#### Phases identifiées par Raman



$\text{ZnS}$  (vu comme  $\text{ZnSO}_4$  sous le faisceau laser),

- Exemple de spectre Raman de sulfate de baryum correspondant à de gros cristaux clairs > 10 $\mu\text{m}$  sous le microscope optique (objectif \*50)



## *b. Retombées atmosphériques du site des Bassins de sédimentation*

### Phases identifiées par Raman

BaSO<sub>4</sub>

PbO

ZnS, ZnSO<sub>4</sub>

TiO<sub>2</sub>

FeS<sub>2</sub>

+ Spectres non identifiés (pics 170, 986 cm<sup>-1</sup>)

- Exemple de spectres Raman issus de l'analyse du filtre issu de la jauge Owen ayant collecté les retombées atmosphériques du site des bassins de sédimentation

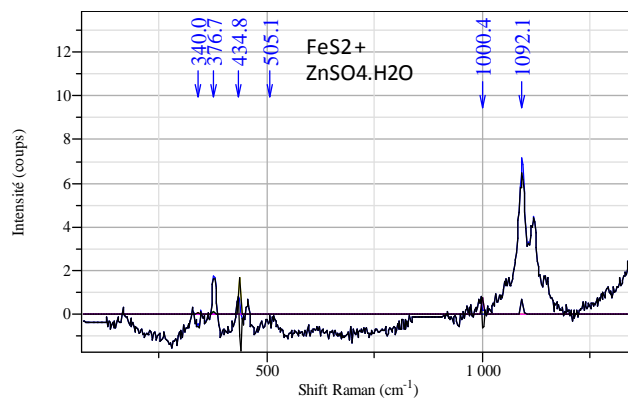
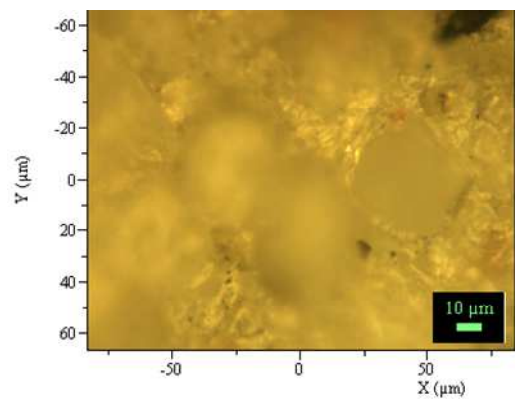
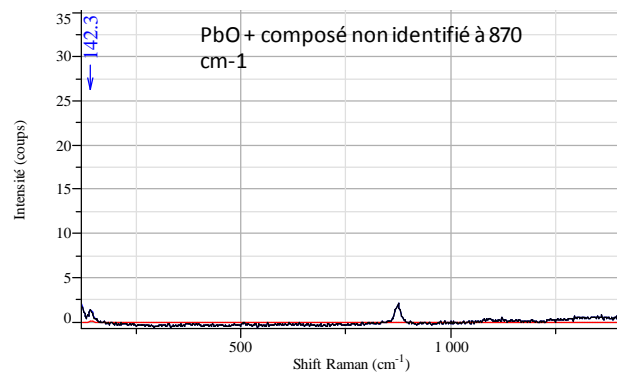
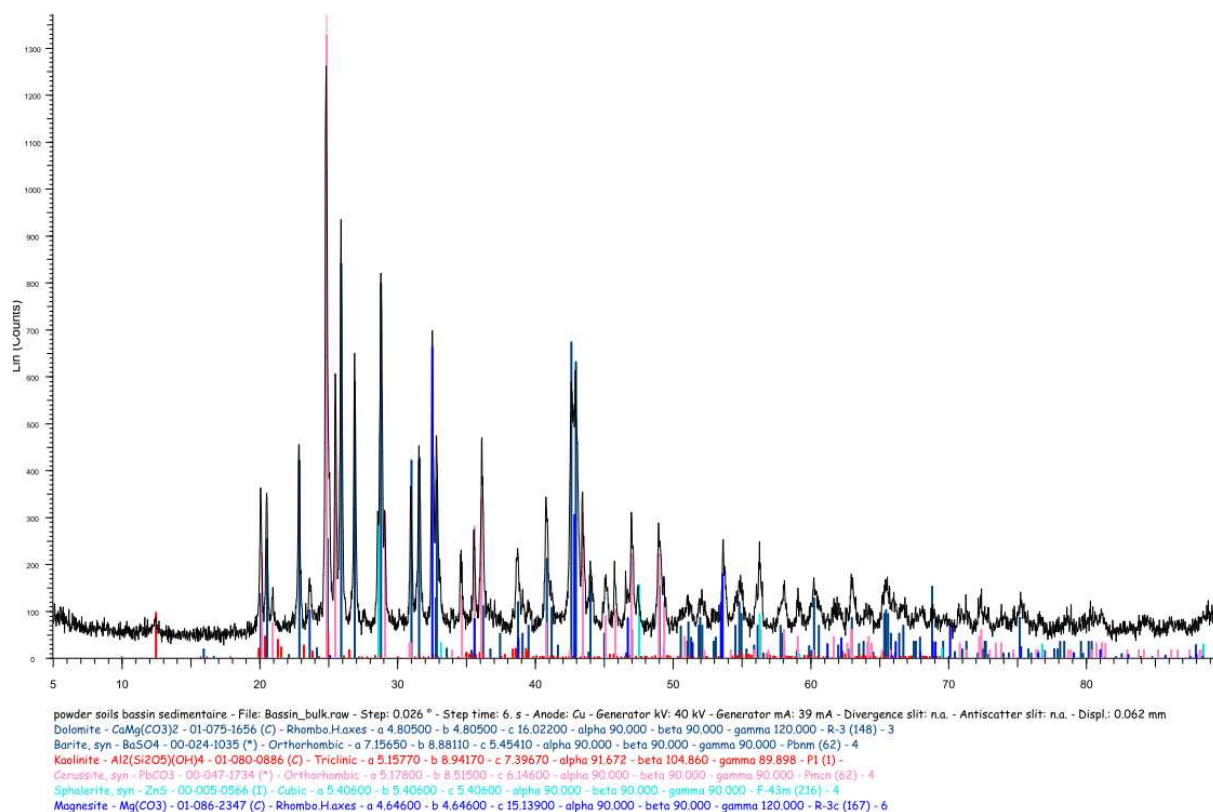


Image optique des particules collées sur le filtre issu de la jauge Owen du site des bassins de sédimentation

# E-Analyse des phases par diffractions au RX

## a. Particules issues des poudres prélevées



**Tableau 1** Modèle de Rietveld des proportions massiques des phases minérales présentes dans la poudre prélevée dans les Bassins de sédimentations. L'occurrence des phases est rangée en abondance relative.

Bassins	
Baryte	44.96±0.99
Kaolinite	15.0±1.2
Dolomite	14.3±1.3
Smithsonite	12.48±0.43
Cérusite	10.60±0.27
Sphalerite	2.69±0.18
$\chi^2$	4.34%

## Annexe 5 : Site de zone habitable : Centre-ville de Saint Laurent le Minier

### A-Echantillonnage

#### *a. Jauge OWEN*

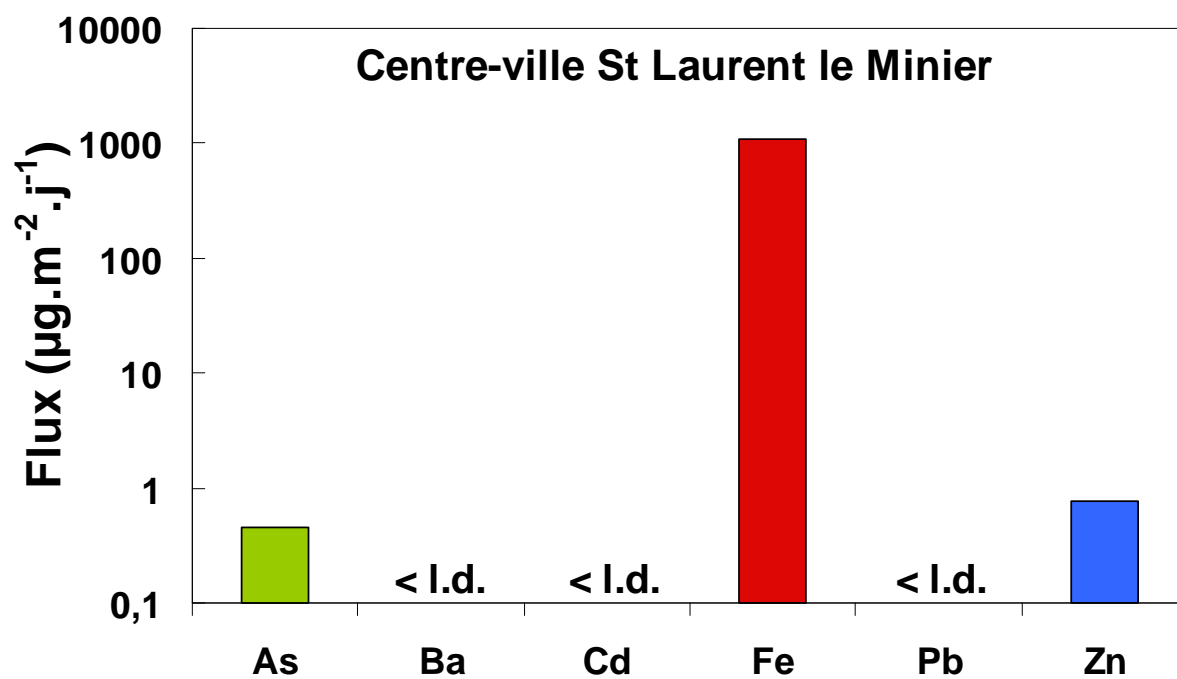


#### *b. Filtre de récupération des retombées atmosphériques*



## B-Analyse chimique

### *a.Retombées atmosphériques du Centre-ville*



## C-Analyse MEB-FEG

### *a. Retombées atmosphériques du site des bassins de sédimentations*

Présence de beaucoup de particule sur le filtre.

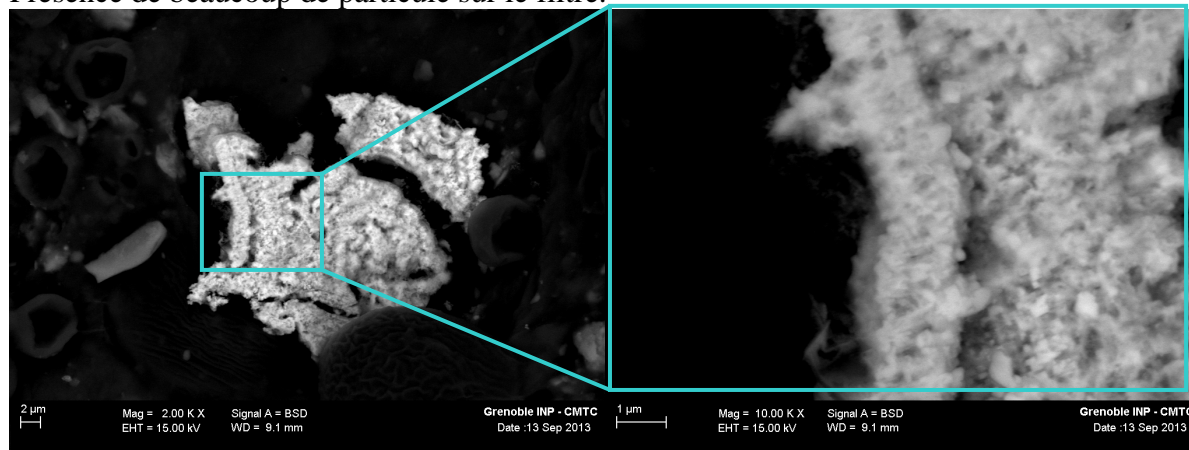


Figure 1 Ce filtre présente beaucoup de particules. Observation d'un gros agrégat de sulfure de Fe.

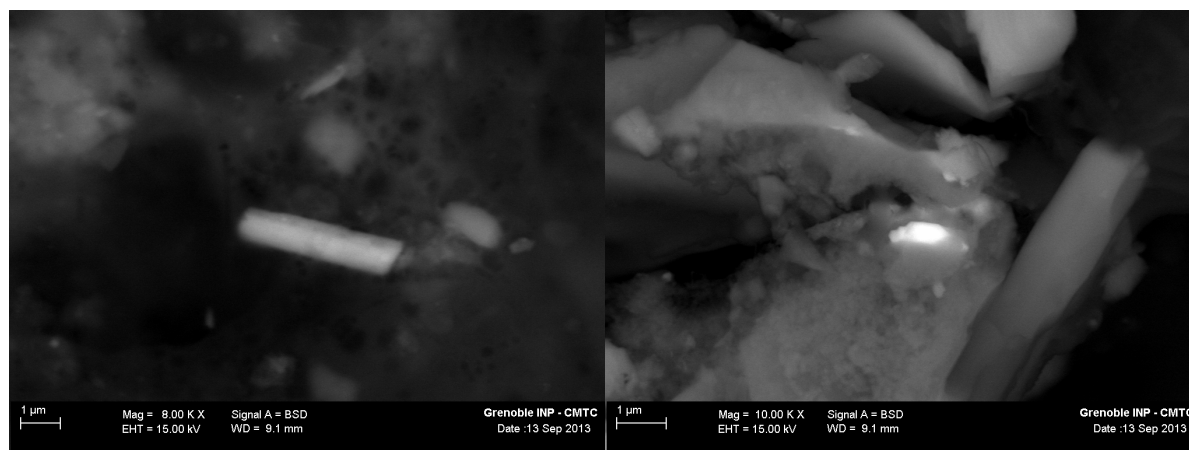
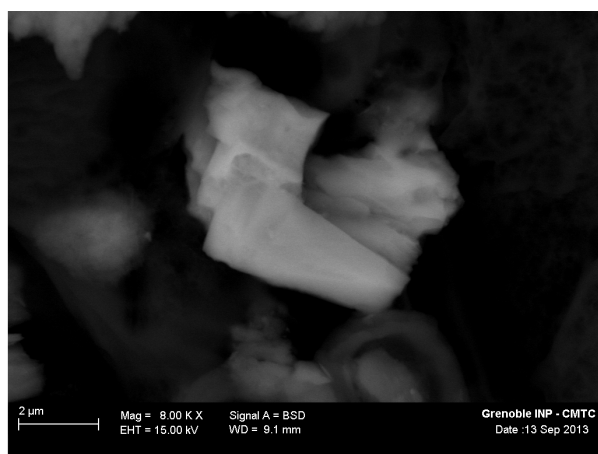


Figure 2 Gauche : Aiguille d'oxyde de Ti automorphe lié à une activité urbaine (peinture,...). Droite : Pépite de Zr dans un environnement d'oxyde de Fe.

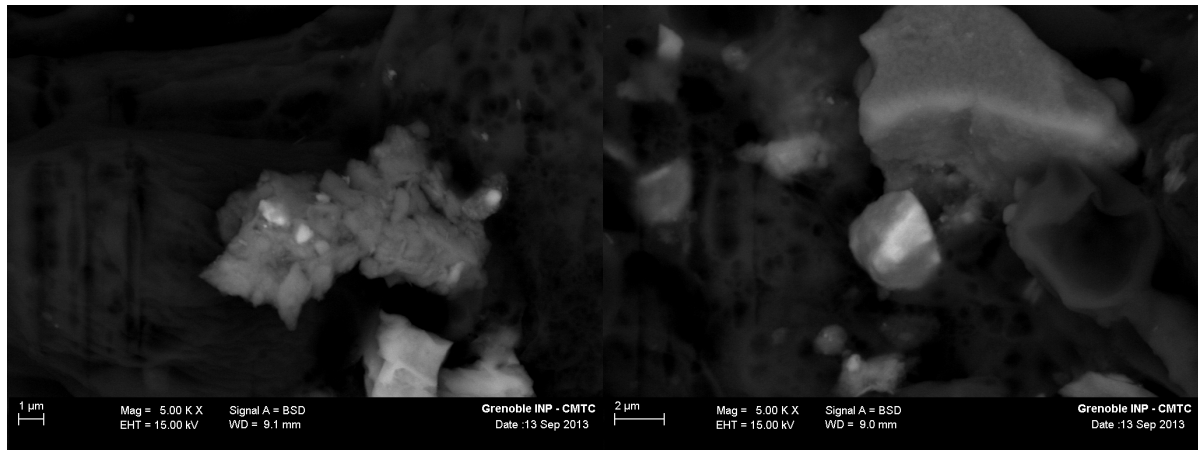




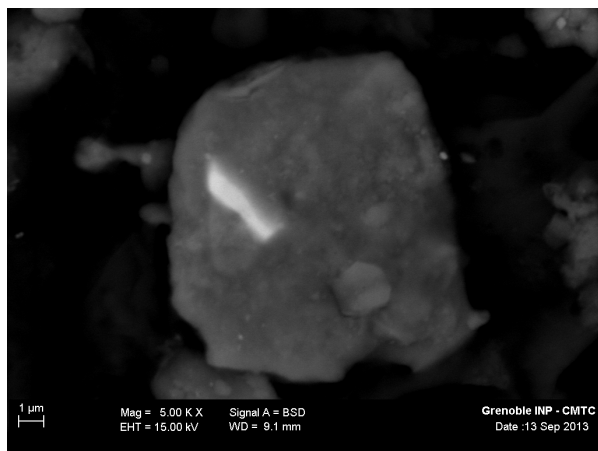
**Figure 3** Oxyde de Fe sous forme d'agrégats et anguleuses. Ces formes d'oxyde de Fe sont différentes de ceux observés dans les autres sites, indiquant une source différente pour ces oxydes de Fe (source trafic ?)



**Figure 4** Carbonate de Ca enrichi en Ti dans un environnement argileux.



**Figure 5 Oxyde de Ti dans un environnement argileux.**



**Figure 6 petits oxydes de Zn dans un environnement argileux**

➔ Argiles avec des oxydes de Fe et Ti avec un tout petit peu de carbonate.

## D-Analyse $\mu$ -RAMAN

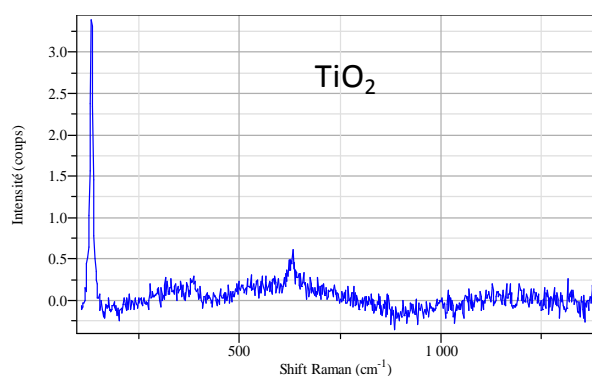
### *a. Retombées atmosphériques du site du centre-ville de Saint Laurent le Minier*

#### Phases identifiées par Raman

TiO<sub>2</sub>= origine probable : peintures des façades ou huisseries des maisons du centre-ville.

Spectre non identifié à 130-950-996-1147-1183 cm<sup>-1</sup>

- Spectre Raman du TiO<sub>2</sub> trouvé au centre ville (objectif\*50)



#### Phases identifiées par Raman

Rien de détectable au niveau métaux, spectres d'organiques, probablement algues ou micro-organismes s'étant développés dans la jauge.

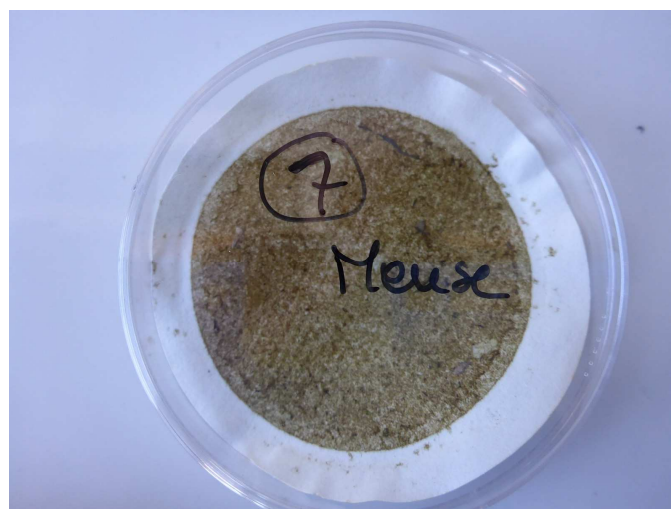
## Annexe 6 : Site de zone habitable : la Meuse

### A-Echantillonnage

#### *a. Jauge OWEN*

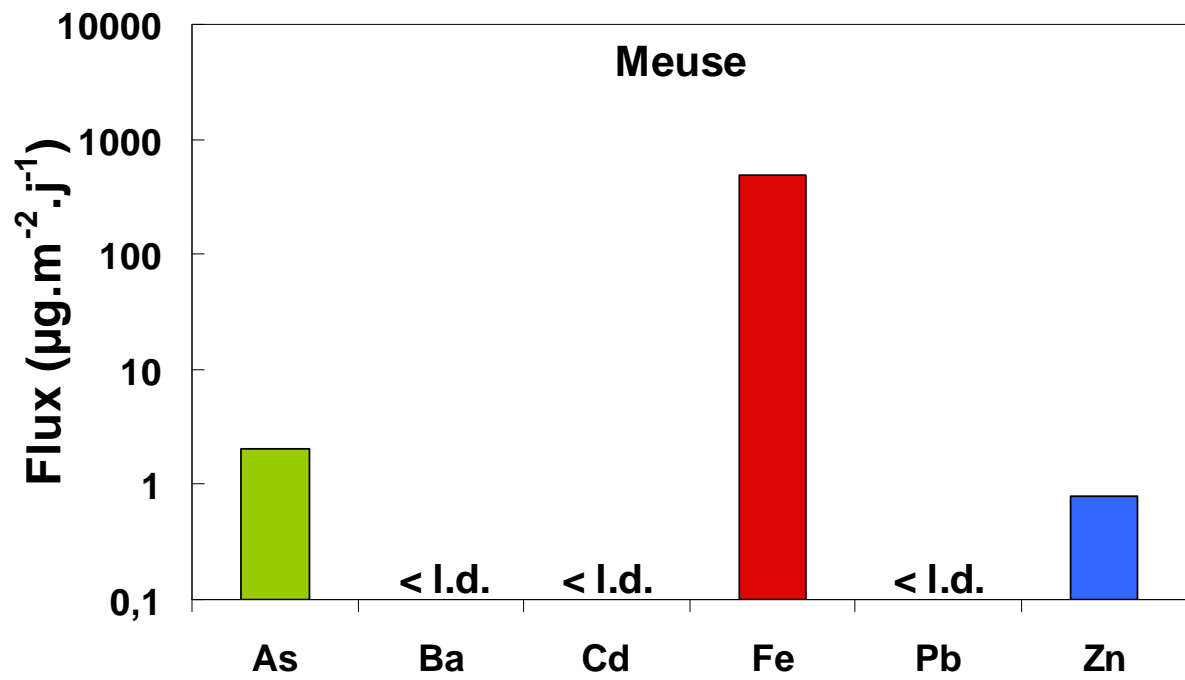


#### *b. Filtre de récupération des retombées atmosphériques*



## B-Analyse chimique

### *a. Retombées atmosphériques du site de la Meuse*



# C-Analyse MEB-FEG

## *a. Retombées atmosphériques du site de la Meuse*

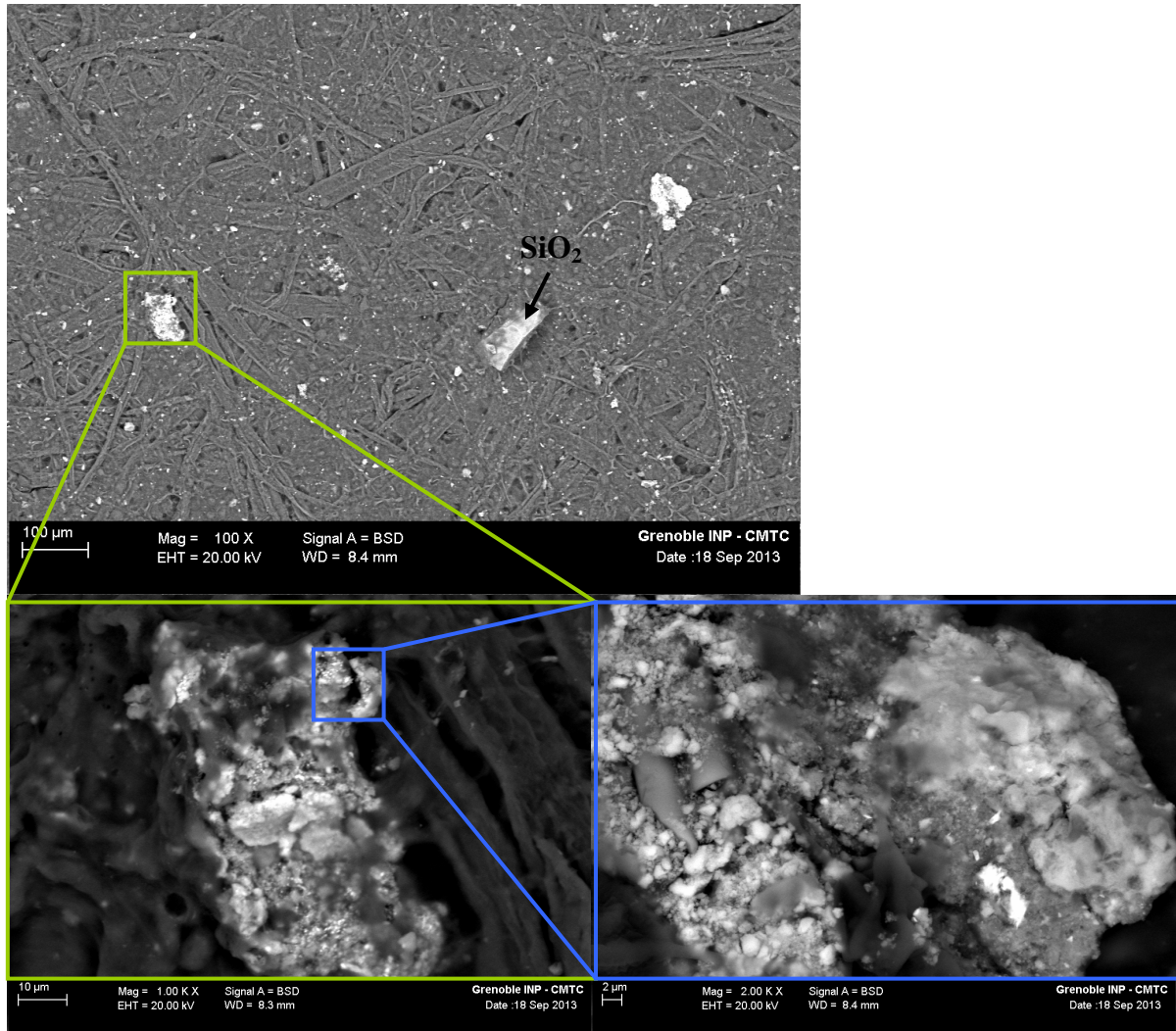


Figure 1 Vue générale du filtre. Peu de particules, zoom sur un agrégat qui présente une composition d'argile, calcite et oxyde de Fe.

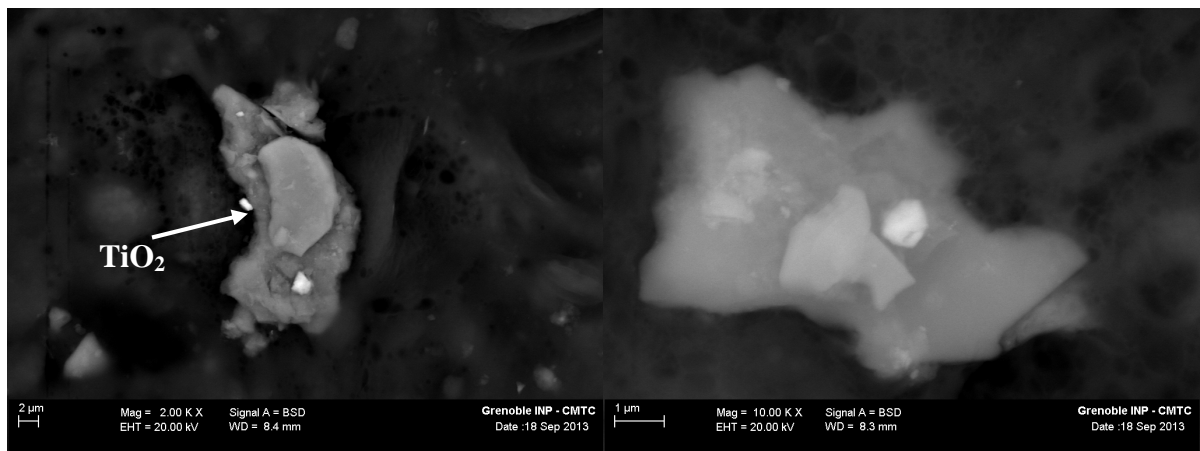
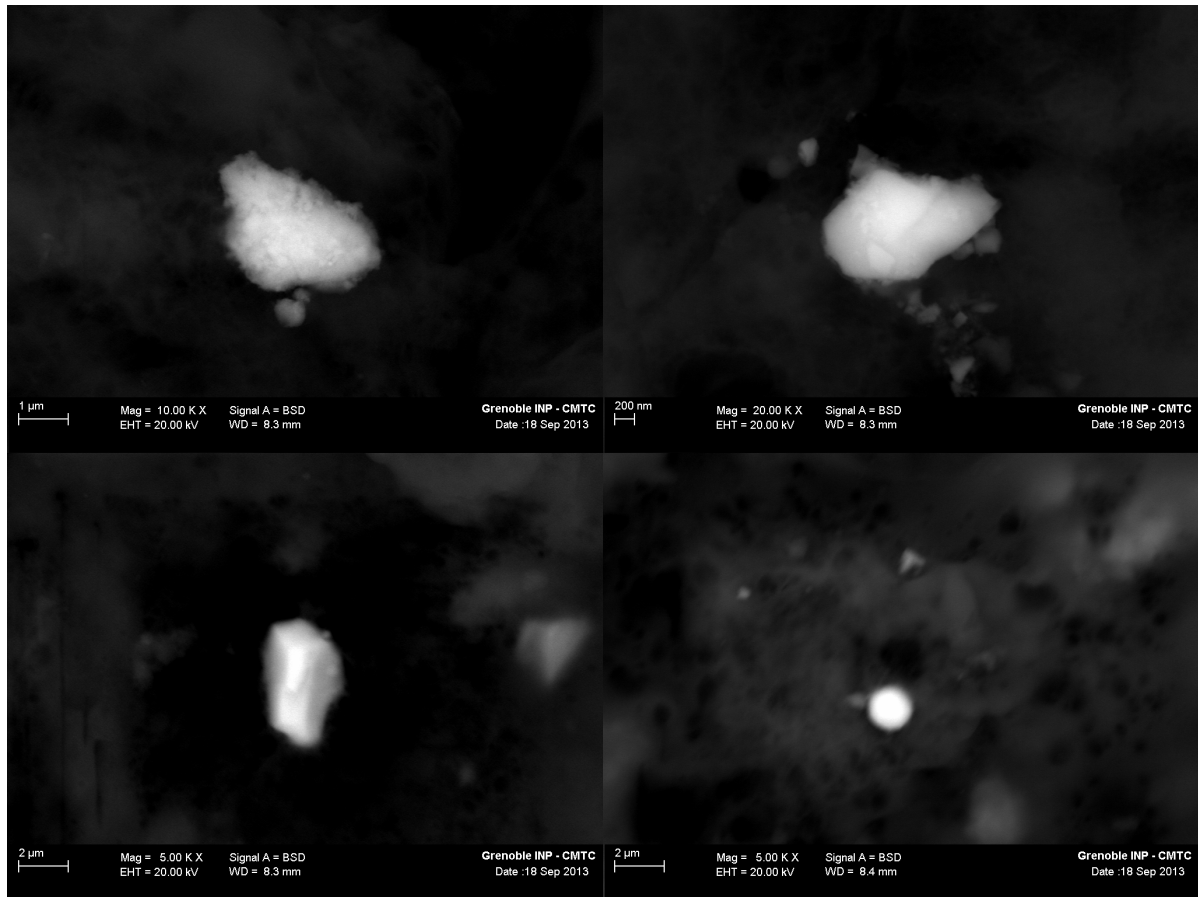
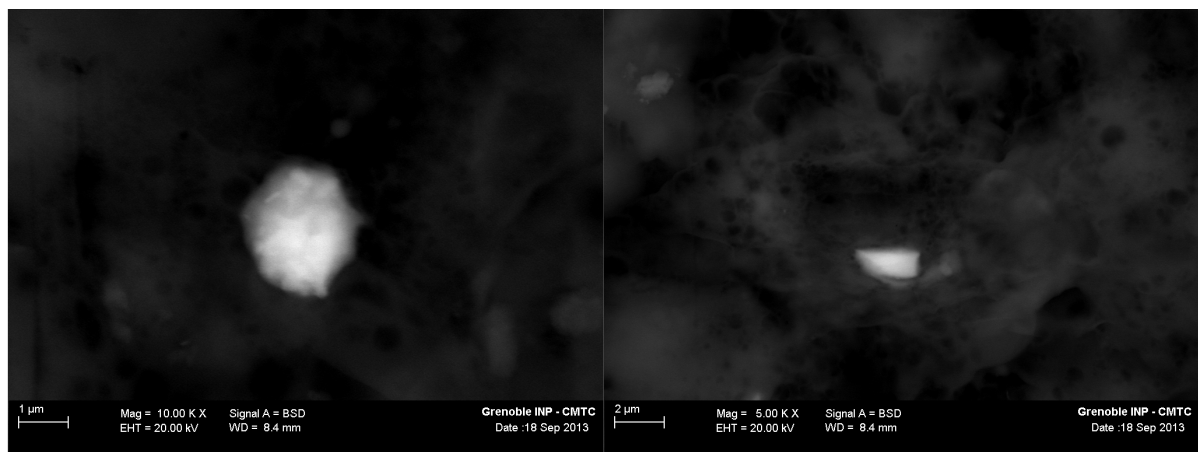


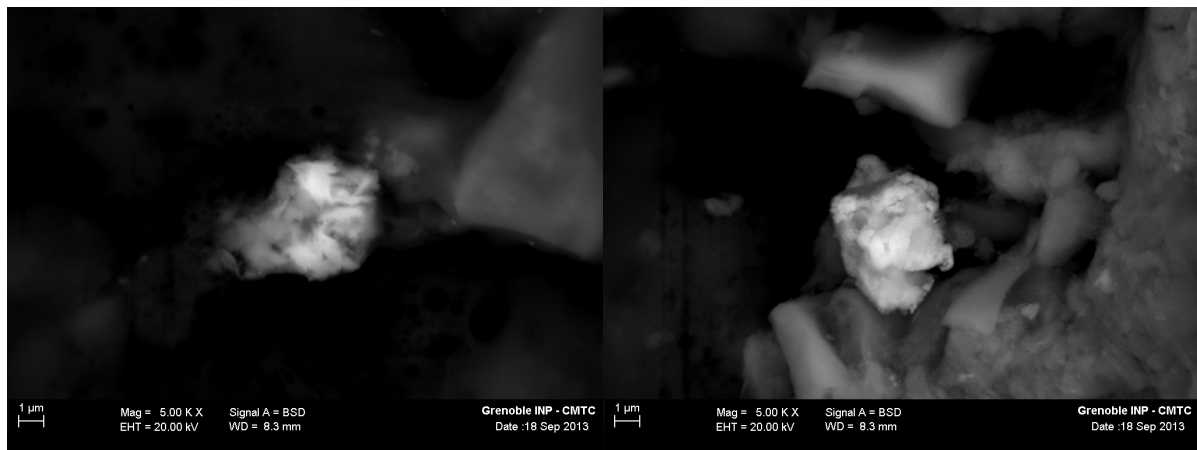
Figure 2 Agrégat d'argile, d'oxyde de Fe et de Ti (Gauche) et agrégat d'argile, oxyde de Fe et potassium.



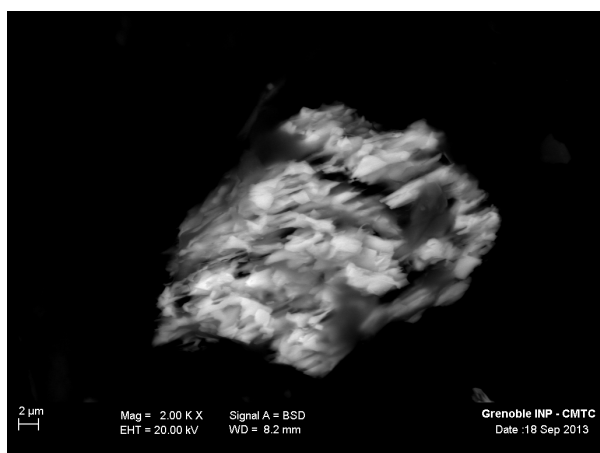
**Figure 3** Images d'oxydes de Fe agrégés (haut), automorphes (bas à gauche, présence de Ti) et sphérique (bas droite).



**Figure 4** Particule d'oxyde de Fe enrichie en Ti (~1 $\mu\text{m}$ , arrondie, gauche) et oxyde de Ti automorphe (droite).



**Figure 5 Agrégats d'oxyde de Fe (enrichi plus ou moins en Ti) dans une matrice organique et argileuse.**



**Figure 6 Sulfate de Ba retrouvé un peu partout sur ce filtre ; On observe des zones de dissolution.**

- ➔ De façon générale, peu de particules
- ➔ Oxyde de Fe souvent à surface « rugueuse », i.e. aggloméré.

## D-Analyse $\mu$ -RAMAN

### *a. Retombées atmosphériques du site de la Meuse*

#### **Phases identifiées par Raman**

Rien de détectable au niveau métaux, spectres d'organiques, probablement algues ou micro-organismes s'étant développés dans la jauge.



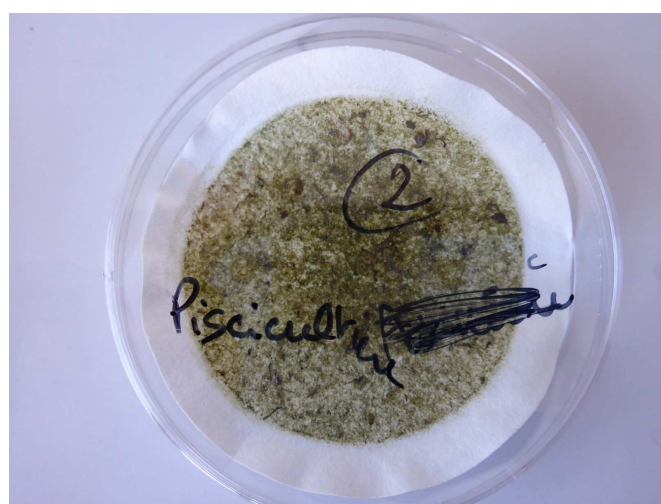
# Annexe 7 : Site de zone habitable : Hameau de la Papeterie

## A-Echantillonnage

### *a. Jauge OWEN*

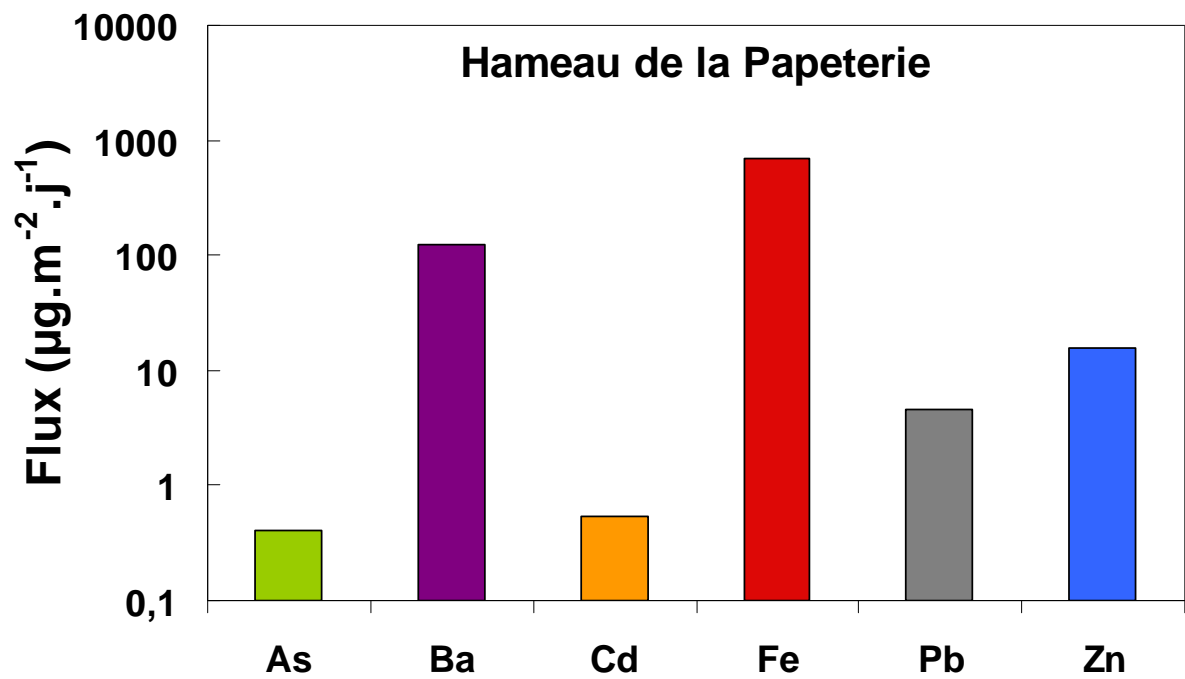


### *b. Filtre de récupération des retombées atmosphériques*



## B-Analyse chimique

### *a. Retombées atmosphériques du site du Hameau de la Papeterie*



## C-Analyse MEB-FEG

### *a. Retombées atmosphériques du site des bassins de sédimentations*

- 1 : Sulfate de Ba avec une argile
- 2 : oxyde de Ti
- 3 : Fe avec des carbonates de Ca qui serait tout autour.
- 4 : Ti coincé dans de l'argile.

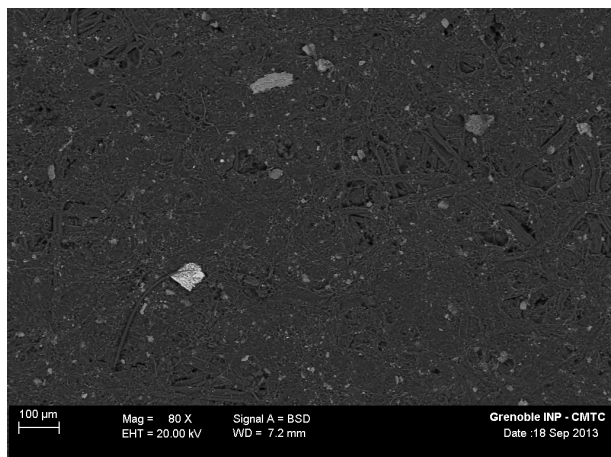


Figure 1 Vue général du filtre du site du hameau de la papeterie.

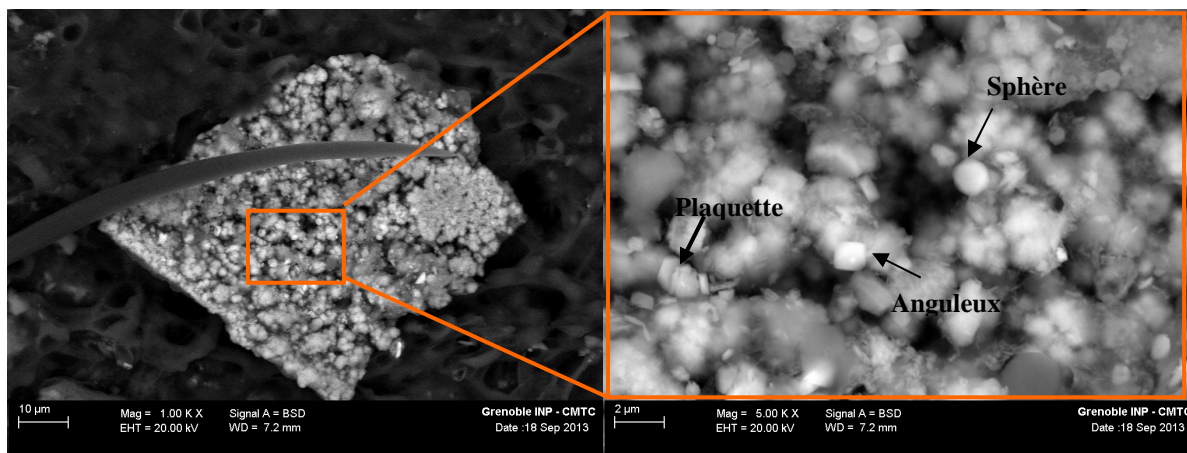
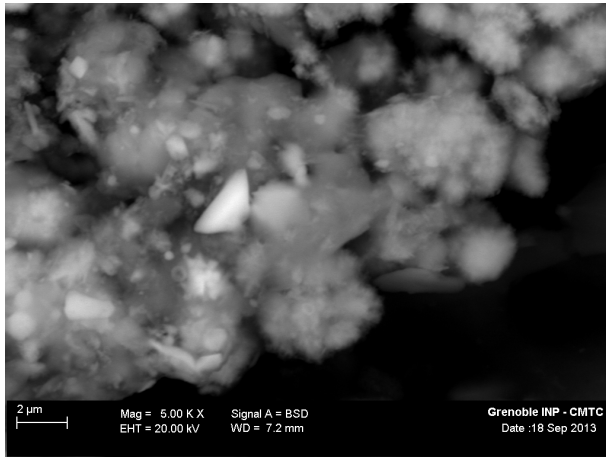
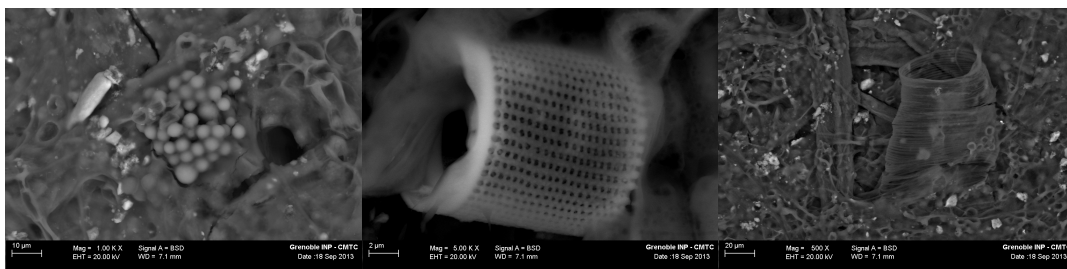


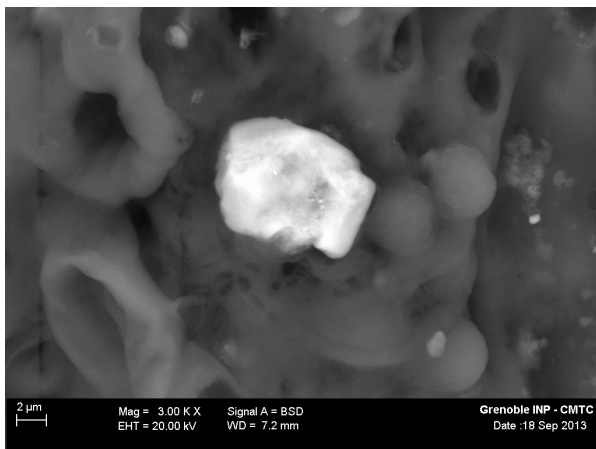
Figure 2 Agrégat de taille 100µm avec de nombreuses particules distinctes. Il s'agit de particules d'argile avec des éléments de forme variables (sphérique, anguleux (typique des oxyde de Fe) et plaquettes) enrichis en Fe, Zn, Pb et S.



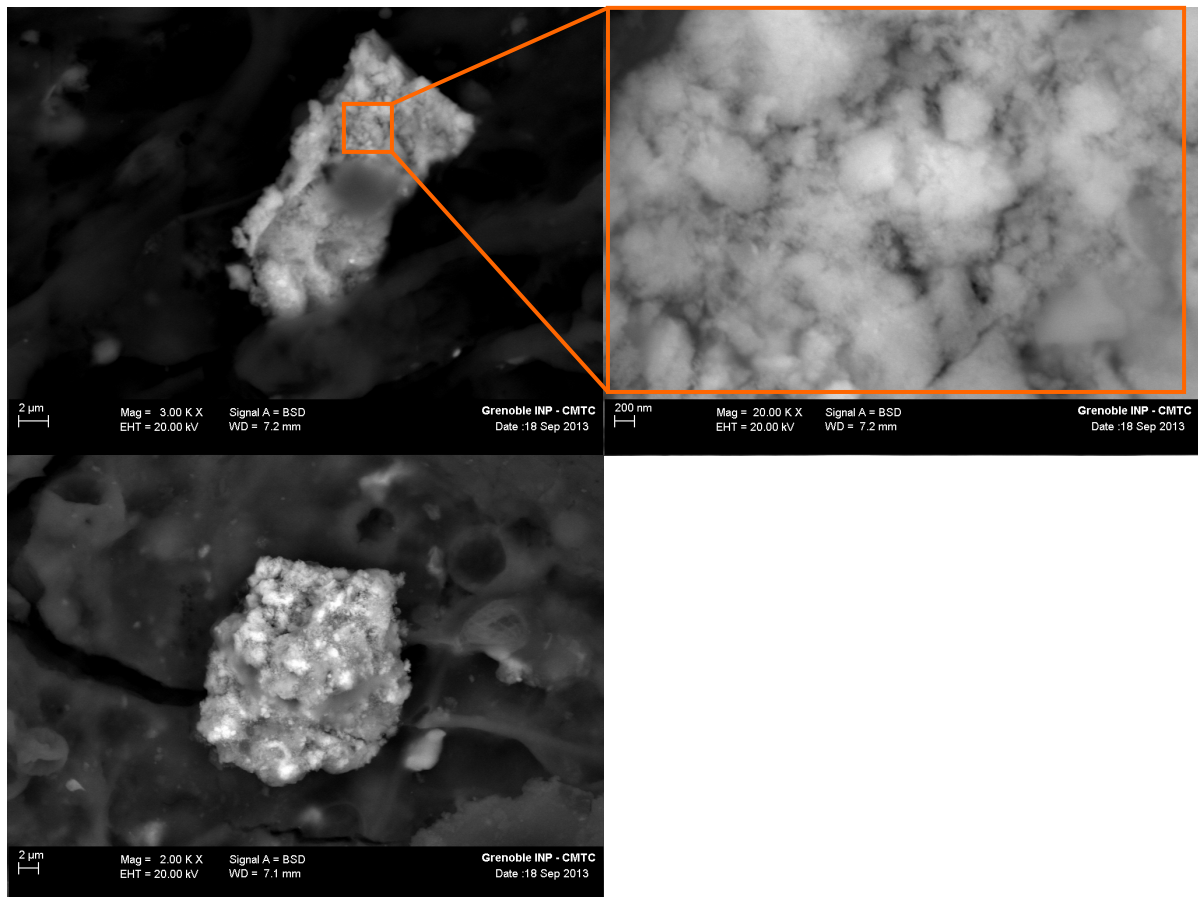
**Figure 3** On observe un triangle bien automorphe de FeS. Autour des particules enrichies en Zn et Pb dans une matrice argileuse sont observées ainsi que des petits « chardons » d'oxyde de Fe.



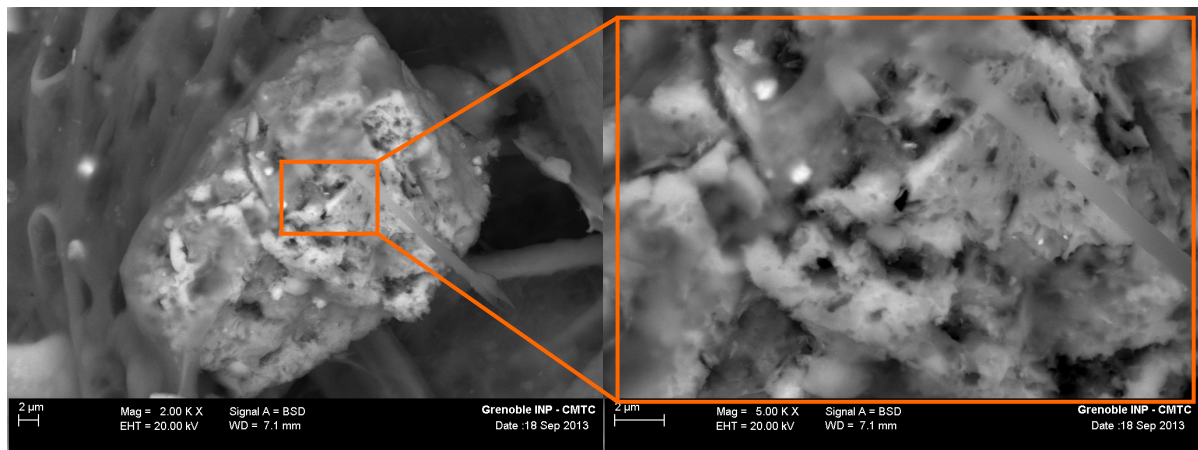
**Figure 4** Billes organiques (gauche) et Diatomés (milieu) présent sur les filtres et une tubulure végétale (droite).



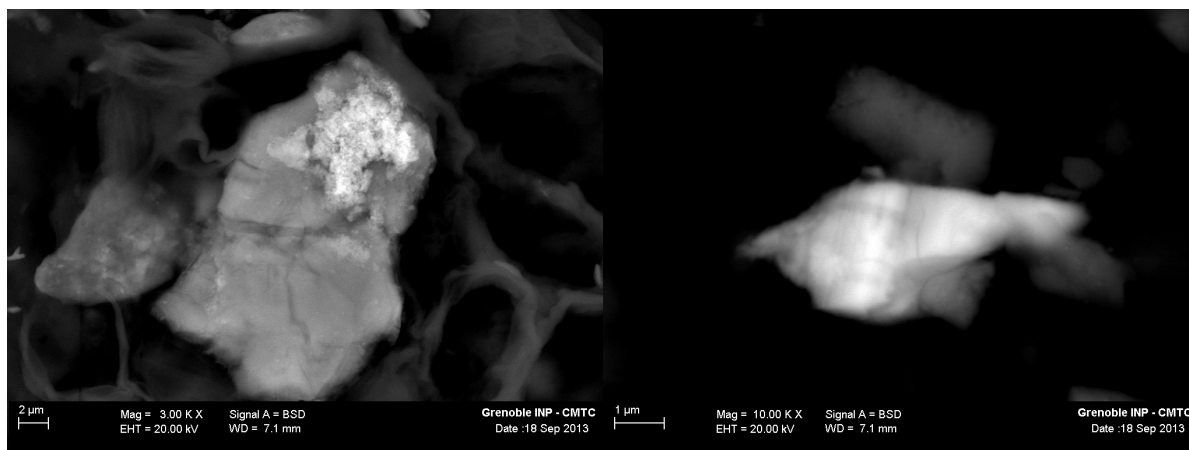
**Figure 5** Particule massive et anguleuse de Fe et Ti



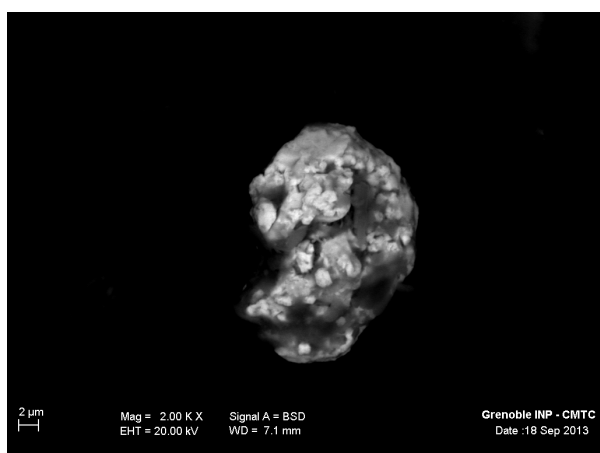
**Figure 6** Fragments (haut et bas) d'oxydes de Fe enrichis en Zn ,Pb, Cr.



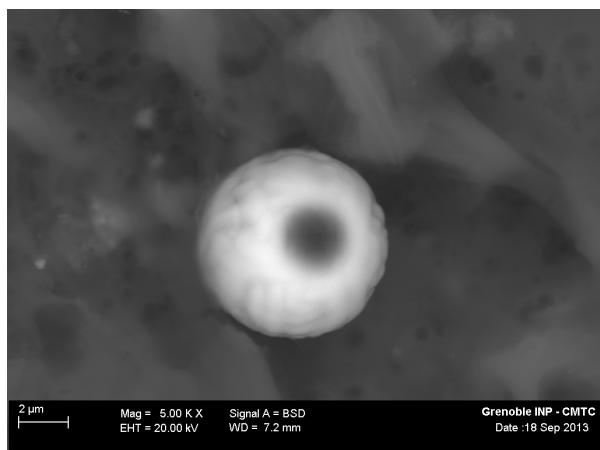
**Figure 7** Agrégats de particules contenant des fibres végétales ainsi que des éléments anguleux de carbonate de Ca et Mg, et d'oxyde de Fe. Ces différents éléments sont enrichis en Zn et Pb.



**Figure 8** Particules caractéristique de la zone : Oxyde de Fe déposé sur une argile (gauche), sulfure de Fe bien cristallisé (droite).



**Figure 9** Agrégat de carbonate de Pb avec un peu de Zn, P et des argiles



**Figure 10** Particules d'oxyde de Fe de structure radiale avec une zone sombre au centre lié à l'activité urbaine.

## **D-Analyse $\mu$ -RAMAN**

Analyse difficile de ce filtre, seules les spéciations de BaSO<sub>4</sub> et PbSO<sub>4</sub>, ont été identifiées.

## **E-Analyse des phases par diffractions au RX**

*a. Retombées atmosphériques du site du centre –ville de Saint Laurent le Minier*

On observe la présence de Qz, de la chlorite, du gypse et peut être du plagioclase.

## **Annexe 8 : Méthodes analytiques**

### **A-Quantification des éléments traces et majeurs totaux**

Dans cette étude, les teneurs en métaux (Pb, Zn, As, Cd, Ni, ...) et en éléments majeurs (Al, Ca, Fe, Mg, ...) ont été quantifiées par ICP-AES après extraction totale acide. Cette méthode consiste à prélever de manière homogène environ 0.5g de poussières sèches prélevées sur les sites sources (Avinières, Mange-Châtaigne, Martinet, Bassins de Sédimentation), ainsi que de faire l'extraction sur les poussières accumulées dans les jauges OWENet concentrées par déposition sur filtres d'acétate de cellulose. Ces différents échantillons ont été mis au contact avec 5 mL de solution d'eau régale pendant 24h à 70°C sur un banc de sable. L'eau régale est un acide fort obtenu par le mélange d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) et d'acide chlorhydrique (HCl) en proportion molaire équivalente (1 :1). Après digestion acide, les échantillons sont dilués dans 50 mL d'eau déminéralisée (dilution 1:10 de l'eau régale), et les éléments quantifiés par ICP-AES (3000 DV, Perkin Elmer Ltd) au laboratoire ISTerre, Grenoble. Des solutions standards sont préparées dans une matrice d'acide nitrique à 1%. La détection limite de ces éléments est d'environ 20 ppb (variable selon les éléments).

La Spectrométrie d'émission optique permet de déterminer la masse des éléments étudiés (métal et majeurs). Une analyse ICP (Inductively Coupled Plasma) – AES (Atomic Emission Spectrometry) est une méthode physique d'analyse-chimique permettant de doser la quasi-totalité des éléments simultanément. La méthode consiste à pulvériser une solution (échantillon) au sein d'un plasma d'argon dont la température avoisine 7000°C. Cette température très élevée dissocie la matière en atomes et ions libres et les excite. Leur retour à un état stable s'accompagne d'une émission de photons dans l'ultraviolet et le visible. La détection et le comptage de ces photons, par un système approprié, permettent une quantification, en comparant le signal mesuré pour un échantillon à celui obtenu pour des solutions de calibration connue.

### **B-Microscopie électronique à balayage couplé à un FEG**

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules ou rayonnements (électrons Auger, électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X), qui après détection permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Les électrons projetés vers la surface doivent être évacués nécessitant l'application d'une couche conductrice en surface de l'échantillon – on galvanise une couche d'or ou de carbone à sa surface.

Le MEB utilisé (MEB-FEG ZEISS ULTRA 55, CMTC Grenoble) intègre un canon à électron de type émission de champ (FEG, Field Emission Gun). A une cathode métallique en forme de pointe très fine est appliquée une tension très intense de l'ordre de 2 000 à 7 000 volts entre la pointe et l'anode. On produit ainsi, par « effet de pointe », un champ électrique très intense. Les électrons sont alors extraits de la pointe par effet tunnel. L'avantage principal



de ce canon de nouvelle génération réside dans l'amélioration importante de la résolution permettant en théorie une détection de formes de quelques nanomètres de longueur, en comparaison à la résolution proche du micromètres des MEB 'classiques'. Dans le cadre du projet, la quasi-totalité des images ont été acquise en électrons rétrodiffusés, car dans ce mode d'acquisition, la réponse dépend du nombre d'électrons des atomes balayés, et donc de la masse des atomes en surface de l'échantillon. En pratique, cela signifie que l'élément le plus lourd d'intérêt, le plomb dans notre cas, peut apparaître en tant 'qu'étoile brillante' permettant ainsi sa distinction facile. Les autres composés d'intérêt tels les oxydes, sulfures et carbonates de Fe et Zn apparaissent en comparaison en gris clair permettant toujours leur relativement facile reconnaissance par rapport à la matrice calcaire (gris foncé) ou organique (très foncé).

Le travail en électrons rétrodiffusés permet donc d'appréhender immédiatement et en image la distribution des éléments lourds majeurs des grains observés. En terme de résolution, un aggloméré d' 1  $\mu\text{m}$  apparaît de façon bien nette permettant de percevoir dans les détails la morphologie de la particule, les zones plus ou moins foncées, etc., tandis que pour une particule de 50 nm la distinction de formes arrondies versus anguleuse devient difficile. Cette analyse est complétée par la microanalyse chimique, qui envoie un faisceau de rayons X sur l'échantillon qui lui renvoie de suite les raies alpha ou beta des éléments rencontrés permettant ainsi la détermination des éléments du solide observé. Le détecteur monté de type sélection d'énergie (EDS, energy dispersive spectroscopy) est un outil indépendant du canon à électron, il détecte les éléments à une concentration d'environ 0.1% massique près (10 000 ppm) avec une résolution d'environ 1  $\mu\text{m}$ ; l'analyse de la composition élémentaire est de type qualitative ou, au mieux semi-quantitative, les éléments léger (C, N, O...) étant par ailleurs très mal résolus. En couplant les deux outils (canon à électron de  $\sim$  50 nm de résolution et microanalyse chimique de  $\sim$  1  $\mu\text{m}$  de résolution), il est ainsi possible de déterminer la spéciation de grains plus petit que 1  $\mu\text{m}$ , par recombinaison intelligible des données élémentaires micro-analytique et des zones différemment grisée en imagerie microscopique. En résumé, le MEB-FEG est un outil d'intérêt primordial lorsqu'il s'agit de détecter l'origine des poussières, car il permet à lui seul d'informer autant sur la morphologie et les associations compositionnelles que sur leur composition élémentaire, le tout en très bonne résolution spatiale.

## C-Microspectrométrie Raman

La spectrométrie Raman exploite le phénomène de la diffusion inélastique d'un photon par la matière. Cette inélasticité implique un échange d'énergie entre le photon incident, et la molécule, via la création ou l'annihilation d'un phonon optique (vibrations collectives d'un ensemble d'atomes en interactions dans un solide cristallin, c'est-à-dire un « paquet élémentaire de vibration ou de son »).

L'intensité des raies Raman, dépend seulement du nombre de molécules dans les différents états vibrationnels qui leur sont associés, et non de la longueur d'onde d'excitation. Expérimentalement, on obtient un spectre de diffusion Raman dont les positions des bandes, et leur rapport d'intensité représentent la « carte d'identité » du produit analysé. Ceci permet d'obtenir les empreintes moléculaires des espèces qui composent un échantillon (la spéciation chimique). Les espèces moléculaires sont identifiées en comparant les spectres expérimentaux (nombres d'ondes des bandes et intensités relatives) aux spectres des banques de spectres Raman des librairies de spectres Raman à l'aide du logiciel Spectral Search ID 301 (Thermo galactic). Le HQI (hit quality index) représente le degré de similitude entre le spectre inconnu

et celui de la base de données. La focalisation du faisceau laser, par un objectif de microscope à la surface de l'échantillon, permet l'analyse d'un volume d'environ  $1\mu\text{m}^3$  dans le cas idéal de solides homogènes, isotropes et transparents (Brémard et al., 1985) ; ce qui n'est pas le cas des particules de process ou des sols par exemple.

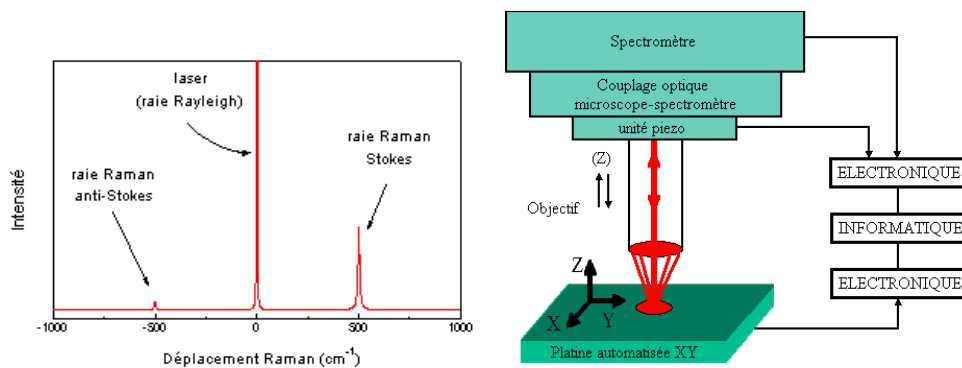


Figure 1 : Spectre Raman et schéma de principe de la microspectrométrie Raman confocale

Toutes les données concernant la caractérisation des particules ont été enregistrées sur un microspectromètre Raman confocal de Jobin Yvon S.A (LabRAM) (Horiba Group) équipé d'un détecteur CCD (2044×512 pixels). La diffusion Raman est obtenue après une excitation dans le visible à 632,8 nm. Le laser est focalisé à la surface de l'échantillon par un objectif ×100 grande frontale (Olympus BX 40- N.A 0,80). Les images Raman ont été réalisées grâce à une platine automatisée en XY permettant une analyse point par point avec un pas de  $1\mu\text{m}$ . Cette platine permet de réaliser des déplacements en XY de  $90 \times 60$  mm.

Les conditions expérimentales utilisées, ont été optimisées pour l'ensemble des analyses. Les spectres ont été enregistrés avec une ouverture du trou confocal de diamètre  $500\mu\text{m}$  et de la fente spectrale de  $150\mu\text{m}$ . Les mesures ont été réalisées en mode autofocus (auto focalisation en Z du faisceau laser à la surface de l'échantillon par un dispositif utilisant un cristal piézoélectrique), le temps d'acquisition du spectre mesuré entre chaque pixel était de 30 secondes.

Préparation des échantillons : Les échantillons sont disposés sur une lame de verre (ou de silice pure) propre directement sous l'objectif du microscope sans autre préparation.

## D-Diffractions des rayons X

La diffractométrie renseigne sur la structure des phases cristallines observées, sur la base de l'enregistrement des distances séparant les plans formés par les atomes dans une structure cristalline. Pour un échantillon de poudre on obtient une série de pics représentant chacun un plan diffractant les rayons X qui dépend de la densité des atomes dans ce plan, et de la masse des atomes constitutifs. La position en abscisse sur le spectre dépendra de l'angle de la couche dans le réseau cristallin. On assigne une phase minérale à une distribution de pics diffractométriques par comparaison avec des références enregistrées. La méthode se veut donc sélective en termes de cristallinité des phases, et se limite de fait aux phases inorganiques cristallines dans le cas présent.

Cette méthode de routine, facile à mettre en œuvre ne s'applique qu'à des systèmes à l'état cristallin (arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires

tridimensionnels des atomes constitutifs). Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires (d), plus ou moins denses, qui sont désignés par leurs indices de Miller (h, k, l). Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit, on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique). La diffraction est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en atomes. Les phases amorphes ne sont pas détectées.

Le principe réside sur la loi de Bragg :

Si  $\lambda$  est la longueur d'onde de la radiation et d est la distance inter-réticulaire du plan cristallin diffractant, alors les directions  $2\theta$  de l'espace dans lesquelles on aura des pics d'intensité (le 0 pour  $2\theta$  étant la direction du faisceau incident) vérifient :

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Avec :  $d$  = distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

$\theta$ , angle de Bragg = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

$n$  = ordre de diffraction (nombre entier) ;

$\lambda$  = longueur d'onde des rayons X.

L'analyse qualitative des phases majoritaires (>1% massiques) cristallines a été réalisée par un diffractomètre de marque INEL, équipé d'un compteur courbe CPS 120, permettant un domaine angulaire de détection de  $120^\circ$  en  $2\theta$ , et fonctionnant avec une anticathode de cobalt.

La méthode de Rietveld permet pour un échantillon représentant un mélange de différentes phases minérales d'en déduire la proportion massique de chaque phase minérale. Ceci est obtenu par comparaison du diffractogramme expérimental avec les banques de données des références. Cette méthode d'analyse avancée permet d'obtenir une distribution des phases minérales en masse qu'on peut considérer quantitative dans les limites des observables atteignables, i.e. la cristallinité des minéraux, leur orientation, la qualité des spectres de référence, la complexité du mélange, entre autres.

Préparation des échantillons : Les échantillons des sources sont broyés dans un mortier en agathe, puis mises en forme à l'aide d'une pastilleuse. Les filtres issus des retombées atmosphériques sont grattés et déposés sur un porte échantillon en silicium.

