HAL
open science

Synthèse, caractérisation et réactivité vis-à-vis du chrome (VI) de la mackinawite (FeS)

Sophie Boursiquot-Michel

To cite this version:

Sophie Boursiquot-Michel. Synthèse, caractérisation et réactivité vis-à-vis du chrome (VI) de la mackinawite (FeS). Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2002. Français. NNT : 2002NAN10236 . tel-01754439

HAL Id: tel-01754439

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754439v1

Submitted on 30 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

DB 67455

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UFR : STMP

Ecole Doctorale : SESAMES

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

Spécialité : Chimie physique

par **Sophie BOURSIQUOT-MICHEL**

Synthèse, caractérisation et réactivité vis-à-vis du chrome (VI) de la mackinawite (FeS)

Soutenue le jeudi 14 novembre 2002 devant le jury composé de :

Rapporteurs :	**M. Fedoroff**	Directeur de recherche CNRS, Vitry-sur-Seine
	P. Marcus	Directeur de recherche CNRS, Paris
Examinateurs :	**J.-J. Ehrhardt**	Directeur de recherche CNRS, Nancy
		Directeur de thèse
	J.-M. Génin	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy I
	B. Henry	Maître de conférences, Université Henri Poincaré, Nancy I
	M. Mullet	Maître de conférences, Université Henri Poincaré, Nancy I
		Co-directeur de thèse
Invitée :	**C. Beaucaire**	Ingénieur, IRSN, Fontenay aux Roses

Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME)
405 rue de Vandœuvre, 54600 Villers-lès-Nancy

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

A mes parents et mes beaux-parents,

A Hervé

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement. Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Jean-Jacques Ehrhardt pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire et pour avoir encadré cette thèse.

Ce travail a également été co-encadré par Mademoiselle Martine Mullet. Je la remercie vivement pour son soutien et ses conseils constants qui ont permis de mener à bien cette thèse.

Monsieur le professeur Jean-Marie Génin m'a fait l'honneur de présider le jury, je le remercie pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je remercie Messieurs Fedoroff et Marcus d'avoir accepté de juger ce travail. Je tiens à remercier également Monsieur Bernard Henry et Madame Catherine Beaucaire d'avoir participé au jury.

J'exprime également toute ma gratitude aux personnes qui ont contribué à ce travail : je remercie tout d'abord Monsieur Jacques Lambert non seulement pour les analyses XPS, mais aussi pour son aide au quotidien. Monsieur Mustapha Abdelmoula a réalisé et interprété les spectres Mössbauer, qu'il soit remercié pour sa disponibilité et son aide précieuse. Je remercie aussi vivement Monsieur Ghanbaja pour les analyses MET, Jérôme Cortot pour les analyses ICP et son aide lors des mesures de mobilités électrophorétiques, Claire Louis pour les analyses en électrophorèse capillaire et Mesdames Lelaurain et Schneider pour les analyses DRX.

Je voudrais également témoigner toute ma sympathie à l'ensemble des permanents du LCPME pour leur disponibilité et leur bonne humeur.

Enfin, j'ai une pensée toute particulière pour les thésards passés et à venir que j'ai pu côtoyer aux cours de ses quatre années au LCPME.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

SOMMAIRE

Introduction générale 7

PARTIE I. Synthèse et caractérisation d'un sulfure de fer, la mackinawite

Chapitre I. La mackinawite dans l'environnement : données bibliographiques **11**

I.1. Les sulfures de fer **11**

I.1.1. Présentation générale **11**

- La mackinawite 13
- La pyrite 14
- La greigite 15

I.1.2. Modes de formation **15**

I.1.2.a. Procédé biologique 15

I.1.2.b. Activité hydrothermale 16

I.1.3. Chemins réactionnels **17**

I.2. La mackinawite **18**

I.2.1. Mécanisme de formation **18**

I.2.2. Les principaux modes de synthèse en laboratoire **20**

I.2.3. Propriétés chimiques **20**

I.2.3.a. Equilibres de dissolution 21

I.2.3.b. Processus d'oxydation 22

Chapitre II. Techniques d'analyse du solide et modes opératoires **25**

II.1. Techniques d'analyse du solide **25**

II.1.1. Spectrométrie de photoélectrons X (XPS) **25**

II.1.1.a. Effet photoélectrique 25

II.1.1.b. Diagramme énergétique 26

II.1.1.c. Libre parcours moyen 28
II.1.1.d. Multiplicité d'états finals 28
- Couplage spin-orbite 28
- Structures satellites : shake up, shake off 29
- Structure multiplet 29

II.1.1.e. Déplacement chimique 29
II.1.1.f. Analyse quantitative 30
II.1.1.g. Appareillage 31
II1.1.h. Traitement des spectres de photoémission 33
- Correction des effets de charge 33
- Lissage 33
- Ligne de base 33
- Décomposition des spectres 33

II.1.2. Spectrométrie Mössbauer en transmission (TMS) **34**
II.1.2.a. Principe de l'effet Mössbauer 34
II.1.2.b. Interactions hyperfines 35
- Déplacement isomérique 35
- Eclatement quadripolaire ΔE_Q 36
- Interaction magnétique H (effet Zeeman) 36

II.1.2.c. Appareillage 38
II.1.2.d. Dépouillement des spectres 39
II.1.3. La microélectrophorèse **39**
II.1.3.a. La double couche électrique 39
II.1.3.b. Mesure du potentiel électrocinétique 41
II.1.3.c. Appareillage 41
II.1.4. Autres techniques d'analyse **43**
II.1.4.a. Diffraction des rayons X (DRX) 43
II.1.4.b. Microscopie électronique en transmission (MET) 43

II.2. Modes opératoires **44**
II.2.1. Conditions expérimentales **44**
II.2.2. Protocole de synthèse de la mackinawite **45**
II.2.2.a. Synthèse à partir de sel ferreux 45

II.2.2.b. Synthèse à partir de fer métallique 46
II.2.3. Expériences d'oxydation de la mackinawite **46**

Chapitre III. Propriétés physico-chimiques de la mackinawite **47**

III.1. Propriétés magnétiques et structurales **47**
III.1.1. Etat initial **47**
III.1.1.a. Etude par DRX 47
III.1.1.b. Etude par MET 50
III.1.1.c. Etude par TMS 52
III.1.2. Oxydation à l'air **55**
III.1.2.a. Etude par DRX 55
III.1.2.b. Etude par MET 57
III.1.2.c. Etude par TMS 60

III.2. Propriétés chimiques et électrochimiques de surface **63**
III.2.1. Etude par XPS **63**
III.2.1.a. Caractérisation de l'état initial de surface 63
- Spectre du niveau fer $2p_{3/2}$ 65
- Spectre du niveau soufre 2p 66
- Spectre du niveau oxygène 1s 68

III.2.1.b. Oxydation à l'air 68
- Spectre du niveau fer $2p_{3/2}$ 70
- Spectre du niveau soufre 2p 71
- Spectre du niveau oxygène 1s 73

III.2.2. Mesure de la mobilité électrophorétique **73**
III.2.2.a. Etat initial 74
III.2.2.b. Oxydation à l'air 76

III.3. Discussion **77**
III.3.1. Propriétés physico-chimiques de l'état initial **77**
III.3.2. Oxydation à l'air : proposition d'un mécanisme **79**

PARTIE II. ETUDE DE LA REACTIVITE DE LA MACKINAWITE VIS-A-VIS DU CHROME (VI) 83

Chapitre IV. Chrome et environnement : données bibliographiques 83

IV.1. Contexte de l'étude 83

IV.1.1. Abondance naturelle du chrome 83

IV.1.2. Sources d'émission 84

IV.1.3. Toxicité 85

IV.2. Propriétés chimiques du chrome 86

IV.2.1. Spéciation et processus d'oxydoréduction 86

IV.2.1.a. Réduction du chrome (VI) 87

- Réduction par le fer (II) en solution 88
- Réduction par les espèces du soufre en solution 89
- Réduction par les phases minérales 91

IV.2.1.b. Oxydation du chrome (III) 94

IV.2.2. Précipitation/dissolution 95

IV.2.3. Adsorption/désorption 96

Chapitre V. Techniques d'analyse de la solution et mode opératoire 98

V.1. Techniques d'analyse de la solution 98

V.1.1. Electrophorèse capillaire 98

V.1.1.a. Principe 98

- Mobilité électrophorétique 100
- Flux électro-osmotique 101
- Mobilité apparente 101

V.1.1.b. Aspects instrumentaux 102

- Introduction des échantillons 102

• Détection spectrophotométrique 102
V.1.1.c. Mode opératoire 103
V.1.2. Spectrophotométrie UV-visible *104*
• Dosage du chrome (VI) 104
• Dosage du fer (II) 104
V.1.3. ICP-AES (Inductive coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry) **105**

V.2. Mode opératoire **106**

Chapitre VI. Réduction du chrome (VI) par la mackinawite **107**

VI.1. Analyse de la solution **107**
VI.1.1. Etude quantitative des espèces du chrome et du fer en solution **107**
VI.1.1.a. Pourcentage d'élimination de chrome (VI) 107
• Influence du temps de réaction 108
• Influence de la concentration initiale en chrome (VI) et en FeS 109
• Influence du pH 110
• Influence de l'anion et de la force ionique 111
VI.1.1.b. Concentrations finales en chrome (VI) et fer (II) 113
VI.1.2. Etude qualitative des espèces du soufre **114**
VI.1.2.a. Chimie des espèces du soufre en solution; rappels théoriques 114
VI.1.2.b. Difficultés inhérentes à l'analyse des espèces du soufre en solution 116
VI.1.2.c. Spéciation du soufre 118

VI.2. Analyse de la phase solide après réaction **120**
VI.2.1. Etude de l'interface solide/solution *120*
VI.2.2. Caractérisation de la surface par XPS *122*
• Spectres du niveau chrome 2p 122
• Spectres du niveau oxygène 1s 123
• Spectres du niveau fer $2p_{3/2}$ 124
• Spectres du niveau soufre 2p 126

VI.2.3. Propriétés structurales *127*

VI.2.3.a. Etude par DRX 127

VI.2.3.b. Etude par MET 128

VI.3. Discussion **130**

Conclusion générale et perspectives **135**

Références bibliographiques **139**

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHEQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

INTRODUCTION GENERALE

SCD - UHP NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES

L'objectif de cette thèse est l'étude des interactions entre un sulfure de fer, la mackinawite et un polluant métallique, le chrome (VI). Elle s'inscrit dans le cadre plus général de l'étude du comportement des métaux lourds dans l'environnement et de la décontamination des sites pollués.

Le chrome (VI) a été retenu car il a été et est encore utilisé pour de nombreuses applications industrielles (traitement anti-corrosion des métaux, peintures, traitement du bois et du cuir, fabrication de l'acier inoxydable...) qui sont parfois à l'origine d'une pollution importante des milieux naturels.

La réduction du chrome (VI), forme très soluble et toxique du chrome, en chrome (III), forme peu soluble et beaucoup moins toxique s'avère, par exemple, être actuellement l'enjeu principal de la stabilisation de sites pollués en chrome. Les sulfures de fer qui contiennent à la fois du fer (II) et des espèces du soufre susceptibles de réduire le chrome (VI) en chrome (III) pourraient offrir ainsi des potentialités de décontamination particulièrement intéressantes.

D'une manière générale, les sulfures de fer constituent un groupe majeur de minéraux parmi lesquels la pyrite est le plus connu et le plus abondant d'entre eux. Ceux-ci sont rencontrés dans des milieux variés comme les sédiments marins, les roches volcaniques, les mines et les sols argileux, le fer et le soufre étant respectivement les quatrième et quinzième éléments les plus abondants de l'écorce terrestre. Du fait de leur ubiquité, les sulfures de fer jouent alors un rôle important dans la régulation et le contrôle des cycles géochimiques du fer et du soufre. En outre, au cours de ces dernières années, l'intérêt pour les sulfures de fer s'est accru, en raison des interactions qu'ils développent avec des polluants organiques ou inorganiques, pouvant ainsi contrôler leur devenir dans les milieux naturels (Gissinger-Bonnissel, 1997; Butler et Hayes, 1998).

Les sulfures de fer ont fait l'objet d'une étude intensive aux températures élevées (supérieures à 250°C) pour lesquelles les relations entre les divers composés sont relativement bien connues : à ces températures, seuls deux minéraux, la pyrite (FeS_2) et la pyrrhotite ($Fe_{1-x}S$) sont représentés, formant ainsi un système relativement simple. Par contre, aux températures plus basses (inférieures à 250°C), les sulfures de fer constituent un groupe diversifié avec des combinaisons variées de fer et de soufre, conduisant ainsi à un ensemble plus complexe et beaucoup moins bien décrit. En plus de la pyrite et de la pyrrhotite, on peut

citer par exemple la greigite (Fe_3S_4), la mackinawite (FeS), la marcasite (FeS_2) ou encore la smythite (Fe_9S_{11}) (Lennie et Vaughan, 1996).

Parmi les minéraux du système fer-soufre aux basses températures, nous avons choisi de nous intéresser dans le cadre de cette étude à l'un d'entre eux en particulier, il s'agit de la mackinawite. Si ce sulfure de fer est relativement peu connu, il occupe une place particulière parmi les autres minéraux, car il est le premier sulfure de fer formé lors de la réaction entre du fer (II) et du soufre (-II) et il est également le précurseur des principaux autres sulfures de fer de ce système. En outre, une étude préliminaire (Patterson *et al.*, 1997) a indiqué que la mackinawite présentait une forte réactivité vis-à-vis du chrome (VI).

Avant d'étudier cette réactivité, il nous est apparu indispensable, dans un premier temps, de préciser certaines propriétés physico-chimiques de ce sulfure de fer et en particulier les propriétés de surface, structurales et magnétiques, celles-ci étant encore mal connues et faisant parfois l'objet de controverses dans la littérature. Ces propriétés sont établies à l'état initial défini comme l'état caractérisant la mackinawite immédiatement après synthèse et leur évolution au cours de l'oxydation à l'air est également suivie en vue de préciser les liens existant avec d'autres minéraux du système fer-soufre.

Ensuite, l'étude de la réactivité de la mackinawite vis-à-vis du chrome (VI) est abordée. L'objectif est alors de contribuer à la compréhension du mécanisme réactionnel mis en jeu entre la mackinawite et le chrome (VI).

L'étude présentée ici est donc divisée en deux grandes parties. La première est consacrée à la synthèse et à la caractérisation de la mackinawite. Il est important de préciser ici que la préparation d'un sulfure de fer de structure parfaitement bien définie et contrôlée est primordiale pour aborder par la suite, au niveau fondamental, sa réactivité. En effet, les sulfures de fer naturels, qui comportent un certain nombres d'impuretés (cobalt, arsenic, cuivre....) ne sont pas considérés dans ce travail.

Le premier chapitre, à partir de quelques données bibliographiques, a pour objectif de donner une présentation générale de la mackinawite et en particulier de la situer par rapport aux autres sulfures de fer. Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des techniques d'analyse utilisées, avec une attention plus particulière pour la spectrométrie de photoélectrons X (XPS) et la spectrométrie Mössbauer, au vu de leur importance dans notre

étude. Enfin, le troisième chapitre de cette première partie est consacré à la synthèse et à la caractérisation de la mackinawite au niveau de la composition élémentaire, de l'environnement chimique et de la structure cristalline. Le suivi de l'oxydation à l'air de la mackinawite est étudié afin de proposer à partir des produits finals formés un mécanisme de réaction.

La deuxième partie est quant à elle consacrée à l'étude de la réactivité de la mackinawite vis-à-vis du chrome (VI). Le premier chapitre de cette deuxième partie (chapitre IV) a pour objectif de présenter le comportement du chrome dans les milieux naturels et en particulier les procédés d'oxydoréduction, de précipitation/dissolution et d'adsorption/désorption régissant la distribution du chrome. Ensuite, les techniques d'analyse de la solution ainsi que le mode opératoire des expériences de réduction du chrome (VI) par la mackinawite mis en oeuvre sont exposés dans le chapitre V. L'étude de la réactivité mackinawite-chrome (VI) est abordée dans le chapitre VI. En particulier l'influence du pH, de la force ionique et de la concentration initiale en chrome (VI) sur l'élimination du chrome (VI) en solution est précisée. D'autre part, les propriétés chimiques de surface et structurales de la phase solide issue de la réaction sont également déterminées. L'analyse de la solution couplée à l'analyse du solide obtenu après réaction permet de proposer un mécanisme global de réduction du chrome (VI) par la mackinawite.

L'originalité de ce travail réside tout d'abord dans la première partie qui est entièrement consacrée à la caractérisation du minéral intervenant dans la réduction du chrome (VI). Ce travail constitue une approche différente des études réalisées précédemment. En effet, lors de l'étude de la réduction du chrome (VI) par les phases minérales, celles-ci sont généralement peu caractérisées (Patterson *et al.*, 1997; Zouboulis *et al.*, 1995; Eary et Rai, 1989), la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques étant pourtant indispensable pour comprendre les mécanismes mis en jeu. Ensuite, la mackinawite contient deux espèces, qui sont le fer (II) et le soufre (-II), capables de réduire le chrome (VI) alors que la plupart des études prend en compte ces deux réducteurs séparément. Nous nous sommes alors efforcés de considérer la réduction du chrome (VI) par ces deux espèces et d'identifier les produits finals de la réaction mise en jeu.

PARTIE I

Synthèse et caractérisation d'un sulfure de fer, la mackinawite

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

CHAPITRE I

La mackinawite dans l'environnement : Données bibliographiques

Cette première partie a pour objectif de décrire la méthode de synthèse et de préciser les propriétés physico-chimiques de la mackinawite, monosulfure de fer étudié lors de ce travail. Après avoir établi une synthèse bibliographique concernant les sulfures de fer et plus particulièrement la mackinawite, nous exposerons ensuite les différentes techniques d'analyse utilisées, ainsi que les modes opératoires. Nous terminerons cette première partie par la présentation de quelques propriétés physico-chimiques de la mackinawite à l'état initial et leur évolution au cours de l'oxydation à l'air.

Chapitre I. La mackinawite dans l'environnement : données bibliographiques

Ce chapitre permet d'établir un bilan des connaissances sur la mackinawite à partir des données de la littérature. Le premier paragraphe présente les sulfures de fer dans leur globalité alors que le second concerne la mackinawite.

I.1. Les sulfures de fer

La mackinawite étant un sulfure de fer relativement peu connu, il est nécessaire dans un premier temps de la situer parmi les autres minéraux constituant le système Fe-S. Les principaux modes de formation sont rappelés ainsi que les relations existant entre les différents sulfures de fer.

I.1.1. Présentation générale

Le tableau I.a. regroupe des informations concernant les différents sulfures de fer avec principalement leur composition, leur structure cristallographique, leur stabilité en fonction de la température ainsi que leur localisation.

Les sulfures de fer sont généralement situés dans les filons hydrothermaux anciens ou au sein de dépôts sédimentaires plus récents. On les trouve parfois en association à diverses roches ou à d'autres sulfures de fer. Par exemple, la pyrite est localisée au sein des roches ignées, métamorphiques ou sédimentaires, incluant les charbons. La mackinawite est quant à elle souvent associée à d'autres sulfures comme la chalcopyrite ($CuFeS_2$) ou la pyrrhotite.

Nom et composition	Structure cristallographique, groupe d'espace et paramètres de maille	Stabilité; T° max. de stabilité	Localisation et abondance
Pyrite (FeS_2)	Cubique Pa3; a=5,42Å	Stable 742°C	Roches ignées, sédimentaires (incluant les charbons), métamorphiques; mines. Sulfure de fer le plus abondant.
Marcasite (FeS_2)	Orthorhombique Pnnm; a=4,44 Å, b=5,41Å, c=3,38Å	Métastable	Certains sédiments, dépôts hydrothermaux.
Pyrrhotite (~Fe_7S_8)	Monoclinique F2/d; a=11,9Å, b=6,86Å, c=22,79 Å, β=90°26'	Stable (?) ~254°C	Origine magmatique, roches mafiques et ultramafiques; dépôts hydrothermaux.
Pyrrhotite intermédiaire (Fe_9S_{10})	Hexagonale; a=6,88 Å, c=28,70 Å	Stable (?) ~100°C (?)	Origine magmatique, roches mafiques et ultramafiques; dépôts hydrothermaux.
Pyrrhotite intermédiaire ($Fe_{10}S_{11}$)	Orthorhombique Cmca ou C2Ca; a=6,89 Å, b=11,95 Å, c=63,18 Å	Stable (?) ~100°C (?)	Origine magmatique, roches mafiques et ultramafiques; dépôts hydrothermaux.
Pyrrhotite intermédiaire ($Fe_{11}S_{12}$)	Hexagonale a=6,89 Å, c=34,48 Å	Stable (?) ~100°C (?)	Origine magmatique, roches mafiques et ultramafiques; dépôts hydrothermaux.
Pyrrhotite (~Fe_9S_{10}-$Fe_{11}S_{12}$)	Orthorhombique ou monoclinique; a=6,89 Å, b=11,95Å, c variable	Stable (?) ~220°C (?)	Origine magmatique, roches mafiques et ultramafiques; dépôts hydrothermaux.
Greigite (Fe_3S_4)	Cubique, de type spinelle inverse (?)Fd3m; a=9,88Å	Métastable	Sédiments récents, dépôts hydrothermaux; rare à l'état naturel.
Smythite (~Fe_9S_{11} ?)	Pseudorhombohédrique ?; a=3,47Å; c=34,4 Å	Stable (?) ~75°C	Roches magmatiques, dépôts hydrothermaux.
Troilite (FeS)	Hexagonale $P\bar{6}2c$; a=5,97Å, c=11,75Å	Stable 138°C	Météorites et roches lunaires, rare sur terre mais trouvé néanmoins dans les roches ultramafiques.
Mackinawite ($Fe_{1+x}S$) (x=0,01-0,08)	Tétraédrique P4/nmm; a=3,60 Å, c=5,03 Å	Métastable	Sédiments récents; associée à d'autres sulfures de fer dans divers environnements.
$Fe_{1+x}S$ cubique (x=0,03-0,10)	Cubique $F\bar{4}3m$; a=5,42Å	Métastable	Produit de synthèse jusqu'à présent; associé à d'autres sulfures.

Tableau I.a. : Les sulfures de fer : structure cristallographique, stabilité et localisation, d'après Vaughan et Lennie, 1991.

Le tableau I.a. souligne la complexité des minéraux du système Fe-S aux températures inférieures à environ 250°C. Tout d'abord, cette complexité est associée au comportement de la pyrrhotite dont la structure est lacunaire en fer : les lacunes peuvent s'ordonner de manière différente, conduisant ainsi à la formation de plusieurs surstructures, la plus connue étant la pyrrhotite monoclinique de composition approximative Fe_7S_8. La situation pour les pyrrhotites dont la composition est comprise entre FeS et Fe_7S_8 n'est pas encore bien établie : plusieurs types de surstructures ont été rapportés pour de telles phases intermédiaires mais la plupart est rarement observée à l'état naturel. Vaughan et Lennie (1991) ont décrit en détail la structure cristallographique des différentes pyrrhotites.

La complexité peut être aussi abordée en terme de stabilité thermodynamique : d'après le tableau I.a., de nombreux sulfures de fer sont métastables, notamment la mackinawite, FeS cubique, la greigite ainsi que la marcasite. Par ailleurs, des incertitudes demeurent aussi quant à la stabilité des pyrrhotites.

Enfin, certaines phases restent encore très mal caractérisées du point de vue de la structure ou de la composition. A titre d'exemple, composition et stabilité de la smythite sont encore incertaines.

Parmi les différents sulfures de fer du tableau I.a., trois sont particulièrement concernés par notre étude : il s'agit de la mackinawite, de la pyrite et de la greigite. Une représentation de leur structure cristallographique, à partir des données du tableau I.a., est précisée sur les figures I.1., I.2. et I.3., respectivement.

- *La mackinawite*

Les atomes de fer sont au centre de sites tétraédriques formés par les atomes de soufre (Figure I.1); la structure est constituée de couches de tétraèdres vacants alternant avec les couches de tétraèdres occupés par les atomes de fer. Il est important de préciser ici, que si l'on rencontre parfois la notation $Fe_{1+x}S$ (tableau I.a.), la plupart des études utilisent FeS_{1-x} ($0,89<x<1$) (Morice *et al.*, 1969; Rickard, 1969b; Morse *et al.*, 1987), faisant ainsi clairement apparaître que la mackinawite est lacunaire en soufre. Néanmoins, il n'existe aucune donnée structurale précise sur l'existence de ces lacunes; c'est pourquoi toutes les études consacrées à la réactivité de la mackinawite sont basées sur le composé stœchiométrique (Patterson *et al.*, 1997; Butler et Hayes, 1998; Cooper et Morse, 1998).

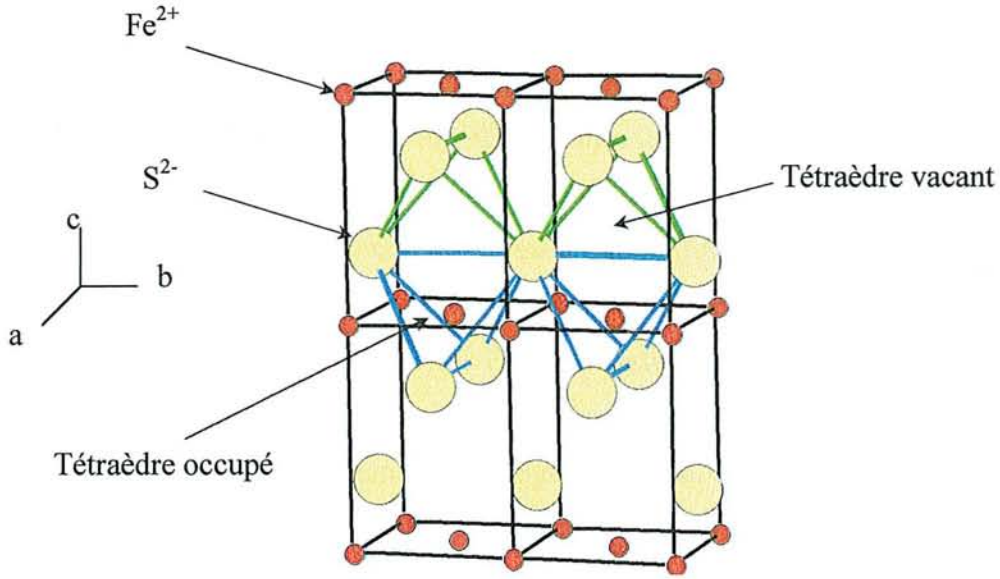


Figure I.1 : Structure cristallographique de la mackinawite (FeS); a=b=3,6735 Å, c=5,0328 Å; groupe d'espace : P4/nmm.

- *La pyrite*

Les atomes de fer (II) forment un réseau cubique face centrée. Les atomes de soufre sont associés en doublets disulfures S_2^{2-} et se trouvent au milieu des arêtes et au centre du cube. La maille élémentaire est formée de 4 molécules de FeS_2. Chaque atome de fer est au centre d'un octaèdre déformé constitué par 6 atomes de soufre et chaque atome de soufre, au centre d'un tétraèdre déformé constitué de 3 atomes de fer.

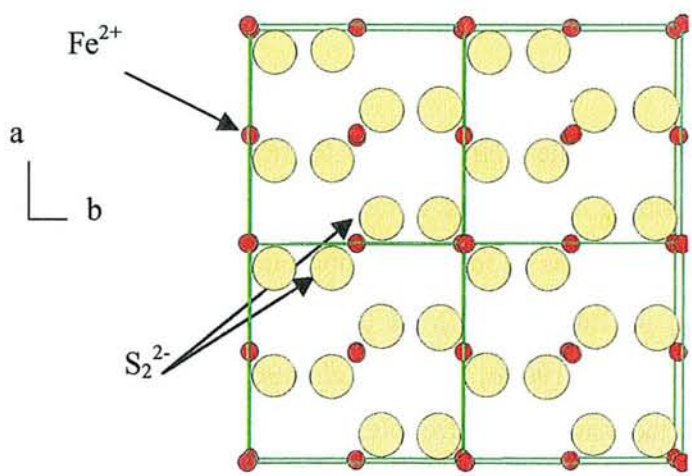


Figure I.2. : Structure cristallographique de la pyrite (FeS_2); a=b=c=5,42 Å; groupe d'espace : Pa3.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

- *La greigite*

C'est le sulfure analogue à la magnétite (Fe_3O_4) : elle adopte une structure spinelle inverse similaire, avec les atomes de soufre à la place des atomes d'oxygène. Les atomes de soufre constituent un réseau cubique; 8 atomes de fer (III) sont en site tétraédrique et 8 atomes de fer (II) et de fer (III), en site octaédrique.

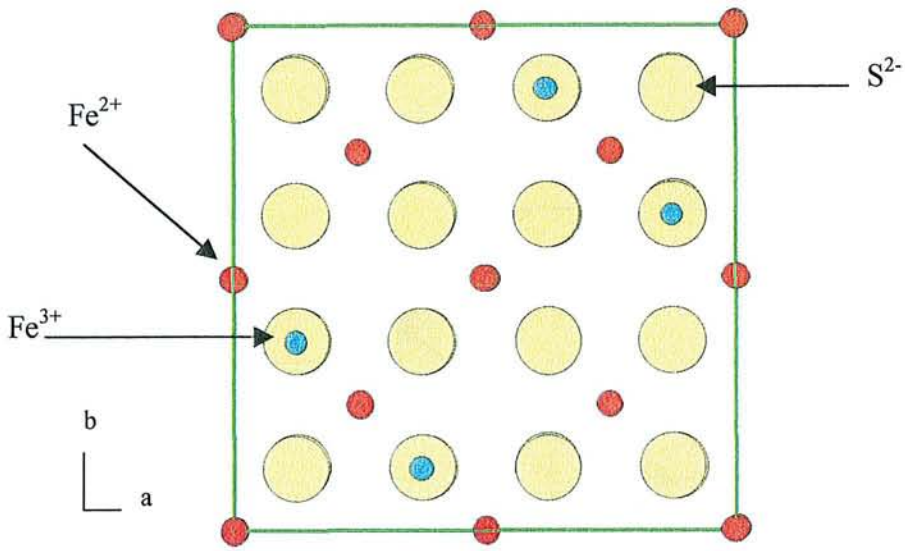


Figure I.3. : Structure cristallographique de la greigite (Fe_3S_4); a=b=c=9,876 Å. groupe d'espace : Fd3m.

I.1.2. Modes de formation

La localisation des sulfures de fer dans les sédiments marins et au sein des dépôts hydrothermaux (tableau I.a.) trouve respectivement son origine dans les procédés biologiques ou lors d'une activité hydrothermale sous-marine.

I.1.2.a. Procédé biologique

Dans les sédiments marins (sédiments récents) où l'oxygène est exclu, la formation par voie biologique des sulfures de fer s'explique par la présence en quantité non négligeable d'ions sulfate, d'oxydes de fer et de bactéries (*desulphovibrio desulphuricans*). Les bactéries réduisent les ions sulfate en sulfure d'hydrogène et en soufre élémentaire, réduction couplée à

l'oxydation de matière organique de faible poids moléculaire (lactate, acétate...) (Rickard, 1969b; Herbert *et al.*, 1998).

Dans ces conditions anoxiques, le fer (III) des oxydes de fer présents est également réduit en fer (II). La réaction entre le fer (II) ainsi libéré et le soufre (-II) conduit à la formation des sulfures de fer et notamment des monosulfures de fer parmi lesquels la mackinawite. Comme les sulfates sont généralement disponibles en quantité suffisante dans ces environnements, le facteur limitant la production de soufre (-II) est la quantité de matière organique et de fer (II).

La figure I.4. présente un schéma proposé par Berner (1972) pour illustrer la formation des sulfures de fer par procédé biologique.

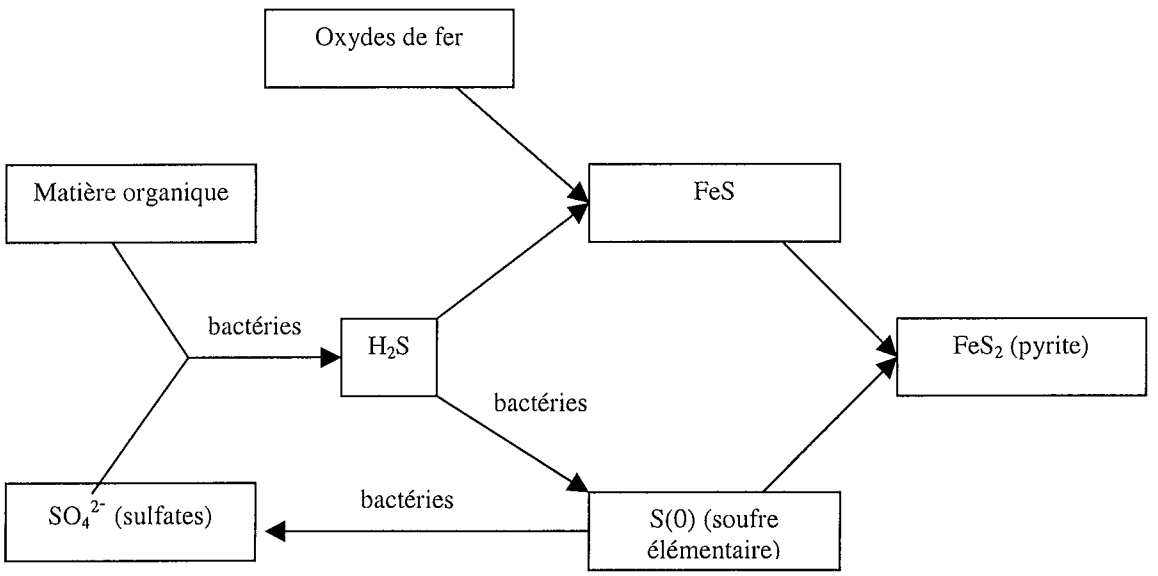


Figure I.4. : Mode de formation des sulfures de fer par le procédé biologique, d'après Berner (1972).

I.1.2.b. Activité hydrothermale

La deuxième voie de formation (dépôts hydrothermaux) a lieu au niveau des failles océaniques où des sources chaudes actives ont été découvertes. Ces fluides, dont les températures sont supérieures à 350°C, entrent en contact avec la lave et le magma basaltiques se trouvant dans les failles océaniques; ces roches sont alors dissoutes dans les fluides hydrothermaux dont l'expulsion dans l'océan entraîne la précipitation directe de sulfures de fer (Vaughan et Lennie, 1991).

I.1.3. Chemins réactionnels

De nombreuses études ont été consacrées aux mécanismes de formation de la mackinawite et de façon plus générale, des sulfures de fer, mettant en avant les liens existant entre les différents composés (Schoonen et Barnes, 1991; Vaughan et Lennie, 1991; Rickard, 1969b). La figure I.5., établie à partir de l'ensemble des données de la littérature, résume les schémas réactionnels proposés et illustre les liens existant entre les différents sulfures de fer.

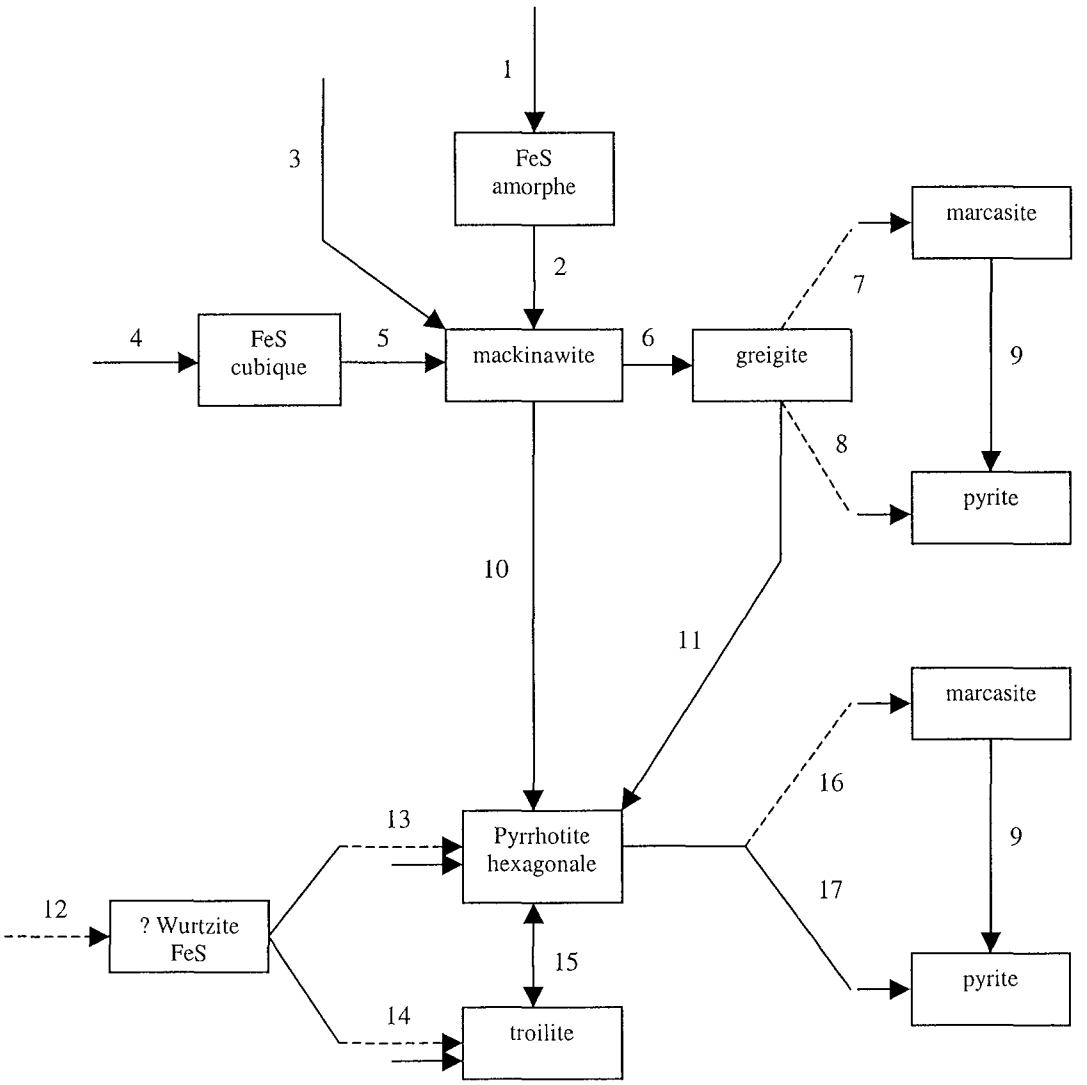


Figure I.5. : Chemins réactionnels reliant les différents sulfures de fer, d'après Lennie et Vaughan, 1996. Les transformations qui n'ont pas été directement démontrées expérimentalement sont représentées par des flèches en pointillé. 1. Formation à partir de Fe^{2+}/HS^- ou H_2S pH=3-10 (T<523K). 2. Formation à partir de FeS amorphe. 3. $Fe(0)/HS^-$ ou H_2S pH=3-10 (T<523 K). 4. Fe^{2+} ou $Fe(0)/HS^-$ ou H_2S pH=4-5 (T<368K). 5. Transformation à l'état solide. 6. Transformation à l'état solide, avec oxydation de Fe^{2+}. 7. Greigite et H_2S pH<5, T<523K. 8. Greigite et H_2S pH>5, T<523K. 9. Transformation à l'état solide. 10. Transformation à l'état solide. 11. Transformation à l'état solide. 12. Fe^{2+}/HS^- ou H_2S pH=4-6 (T<573K). 13. Fe^{2+}/HS^- ou H_2S pH=4-5 (T>413K). 14. Fe^{2+}/HS^- ou H_2S pH=4-5 (T<413K). 15. Equilibre réversible. 16. Transformation à l'état solide 17. Pyrrhotite et H_2S.

Quel que soit le mode de formation des sulfures de fer c'est-à-dire par voie hydrothermale ou bactérienne, il apparaît que le premier sulfure de fer formé par réaction entre du fer (0) ou du fer (II) et du soufre (-II) est en général la mackinawite avec pour précurseur un composé amorphe de formule FeS ou FeS cubique et que la pyrite est le produit final des réactions impliquant ce monosulfure ainsi que la greigite, la marcasite et la pyrrhotite. Néanmoins, le détail des chemins réactionnels est encore le sujet de nombreuses controverses, la difficulté provenant notamment du caractère métastable de certains sulfures de fer.

I.2. La mackinawite

Dans ce deuxième paragraphe, nous allons présenter la mackinawite et plus particulièrement son mécanisme de formation, les différents modes de synthèse en laboratoire ainsi que quelques propriétés chimiques.

I.2.1. Mécanisme de formation

La mackinawite doit son importance à son rôle de précurseur des principaux sulfures de fer et notamment de la pyrite. Quelques études ont ainsi été consacrées au mécanisme de formation de la mackinawite avec pour but ultime la compréhension de celui de la pyrite.

Il fait intervenir une réaction de précipitation entre du fer (II) et du soufre (-II). La plupart des études s'accorde sur le fait que la précipitation de la mackinawite s'effectue en deux étapes avec l'apparition d'un composé intermédiaire dont l'identification s'est avérée délicate en raison des cinétiques de réaction rapides.

De nombreux composés intermédiaires ont ainsi été rapportés dans la littérature, notamment lors d'études voltammétriques. Baas Becking et Moore (1961) ont suggéré un composé de la forme $Fe(SH)_2$, Davison *et al.* (1988), un complexe du type Fe_xS_x et Luther (1991) a proposé un complexe du type $Fe(SH)S_x^-$. Luther et Ferdelman (1993) ont observé la formation des espèces intermédiaires $FeSH^+$ et $[Fe_2(HS)]^{3+}$ aux pH compris entre 7 et 10 et $Fe(H_2S)^{2+}$ pour un pH compris entre 3 et 6.

Plus récemment, on peut citer Rickard (1995) et Wei et Osseo-Asare (1995) qui ont étudié la cinétique de formation à partir de mesures spectrophotométriques.

Selon Rickard, la cinétique de précipitation entre du Fe(II) et du S(-II) en solution peut être interprétée en terme de deux réactions en compétition.

La première réaction traduit la précipitation directe de FeS et est prépondérante pour des pH inférieurs à 8 et pour une concentration totale en soufre (-II) inférieure à 10^{-3}M :

$$Fe^{2+} + H_2S \rightleftarrows FeS_{(s)} + 2H^+ \qquad (1)$$

Par contre, la deuxième réaction fait intervenir un composé intermédiaire $Fe(HS)_2$ en accord avec quelques études précédentes et a majoritairement lieu pour des pH neutres à basiques (7-8) et pour une concentration totale en soufre (-II) supérieure à 10^{-3}M :

$$Fe^{2+} + 2HS^- \rightleftarrows Fe(HS)_2 \qquad (2)$$

Le composé intermédiaire $Fe(HS)_2$ se décompose ensuite en FeS et en sulfure d'hydrogène.

$$Fe(HS)_2 \rightleftarrows FeS_{(s)} + H_2S \qquad (3)$$

Wei et Osseo-Asare (1995) proposent également un mécanisme en deux étapes mais avec la formation d'un composé intermédiaire différent :

$$Fe^{2+} + HS^- \rightleftarrows Fe(SH)^+ \qquad (4)$$

Ensuite, le composé intermédiaire se transforme en FeS et H^+.

$$Fe(SH)^+ \rightleftarrows FeS + H^+ \qquad (5)$$

Il apparaît ainsi que la nature exacte du composé intermédiaire, s'il existe, est incertaine et que le mécanisme de formation n'est pas encore complètement établi.

I.2.2. Les principaux modes de synthèse en laboratoire

Différents modes de synthèse sont décrits dans la littérature, incluant la réaction de précipitation entre du fer (II) et Na_2S ou bien la réaction entre du fer métallique et H_2S ou Na_2S. Par ailleurs, la synthèse à partir de bactéries ayant la propriété de réduire les ions sulfate est décrite par Rickard (1969a) et Herbert *et al.* (1998), mais ne sera pas présentée ici. Il semblerait que la synthèse de la mackinawite à partir d'une solution de fer (II) et d'une solution de soufre (-II) conduise à la formation d'un composé mal cristallisé qui se transforme en mackinawite faiblement cristallisée (Patterson *et al.*, 1997; Rickard, 1969b). Au contraire, la réaction entre du fer (0) et du soufre (-II) conduirait à la formation de la mackinawite bien cristallisée (Berner, 1964; Lennie *et al.*, 1997). Toutefois, aucune étude systématique sur l'influence du pH, du porteur de fer (II) ou du milieu réactionnel sur la précipitation de la mackinawite n'a été menée à notre connaissance. Ainsi, la synthèse à partir d'une solution de fer (II) est en général effectuée à pH non contrôlé (Patterson *et al.*, 1997), Rickard (1969b) ayant toutefois observé la formation de mackinawite pour des pH finaux compris entre 6,5 et 11,7. Au contraire, la synthèse à partir de fer métallique est réalisée en milieu tamponné (Lennie *et al.*, 1995a).

D'autres modes de synthèse, beaucoup moins usuels ont également été rapportés : il s'agit tout d'abord de la synthèse par voie sèche entre un sulfure de fer préalablement synthétisé (pyrrhotite) et des sulfures de cuivre, de nickel et de cobalt pour des températures comprises entre 160 et 185°C. Cette synthèse est relativement complexe et apporte de nombreuses impuretés (cobalt, cuivre, nickel) dans la structure de la mackinawite (Takeno *et al.*, 1970; Moh, 1982). Par ailleurs, la mackinawite peut être synthétisée à partir d'un oxyde de fer, la goethite (α-FeOOH) et de sulfure de sodium pour un pH compris entre 7,2 et 11,4 (Rickard, 1969b). La réaction fait intervenir la réduction des atomes de fer (III) de la goethite en fer (II) par les ions HS^- (Pyzik et Sommer, 1981).

I.2.3. Propriétés chimiques

Les équilibres de dissolution et les processus d'oxydation de la mackinawite décrits ci-après sont des propriétés chimiques particulièrement importantes puisqu'ils régissent les concentrations des espèces chimiques présentes dans les milieux aqueux naturels.

I.2.3.a. Equilibres de dissolution

Les études consacrées à la solubilité et principalement à la détermination du produit de solubilité (pKs) de la mackinawite sont très rares pour plusieurs raisons. Tout d'abord, son caractère métastable et son oxydation très rapide en présence d'oxygène compliquent la mise en oeuvre expérimentale des mesures de solubilité, nécessitant entre autres l'absence d'oxygène. De plus, il existe un amalgame dans la littérature entre les différents monosulfures de fer, alors qu'il s'agit de phases distinctes (paragraphe I.1.3.).

La réaction contrôlant la dissolution est généralement considérée comme étant la suivante (Morse *et al.*, 1987) :

$$FeS + H^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + HS^- \qquad (6)$$

$$\text{avec } Ksp = \frac{\gamma Fe^{2+}\gamma HS^-[Fe^{2+}][HS^-]}{[H^+]} \qquad (7)$$

où Ksp est la constante de la réaction, et γFe^{2+} et γHS^- sont les coefficients d'activité des ions Fe^{2+} et HS^- respectivement.

Cet équilibre de dissolution est établi en accord avec le mécanisme de formation de FeS selon une réaction entre les ions Fe^{2+} et HS^- (paragraphe I.2.1).

Morse *et al.* (1987) et Davison (1991) ont ainsi calculé le produit de solubilité de la mackinawite à partir des données expérimentales de Berner (1967) et obtiennent une valeur proche de 3,6 à 25°C et sous 1 atmosphère.

Plus récemment, Benning *et al.* (2000) ont étudié la dissolution de la mackinawite en fonction de la température pour l'équilibre :

$$FeS + 2H^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + H_2S \qquad (8)$$

Ils ont établi la relation pKs = 2848,779/T-6,347 avec T, la température en Kelvin. Ainsi le produit de solubilité varierait de 3,1 pour 25°C à 1,2 pour 95°C. La valeur obtenue à 25°C est proche de la valeur calculée par Morse *et al.* (1987) et Davison (1991). Benning *et*

al. (2000) attribuent la différence observée à une plus grande cristallinité de leur matériau qui entraînerait un produit de solubilité plus faible.

I.2.3.b. Processus d'oxydation

Les études consacrées à l'oxydation de la mackinawite sont également peu nombreuses et ont été pour la plupart réalisées afin d'établir le mécanisme de formation de la pyrite à partir de la mackinawite.

La formation de la pyrite à partir de la mackinawite nécessitant la participation d'espèces du soufre, les études ont été réalisées pour des conditions expérimentales bien précises : en milieu aqueux, en présence de sulfure d'hydrogène avec ou sans oxygène et à différentes températures. Il apparaît que la nature exacte de l'oxydant n'est pas encore bien définie, ni les nouvelles phases formées identifiées.

Ainsi, deux grandes voies de formation de la pyrite sont proposées : la première correspond à la réaction entre FeS et H_2S selon la réaction générale :

$$FeS + H_2S \rightarrow FeS_2 + H_2 \qquad (9)$$

Rickard (1997) affirme ainsi que la formation de la pyrite à des températures inférieures à 125°C est un processus très rapide et qu'il peut avoir lieu en l'absence de tout autre oxydant que H_2S. Néanmoins, ce chemin réactionnel reste controversé. En effet, Benning *et al.* (2000) n'ont pas observé de réaction entre FeS et H_2S en solution aqueuse, si aucun autre oxydant n'est présent. Ils proposent alors une deuxième voie de formation selon les équations :

$$FeS + S(0) \rightarrow FeS_2 \qquad \text{ou} \qquad (10)$$

$$FeS + S_n^{2-} \rightarrow FeS_2 + S_{n-1}^{2-} \qquad (11)$$

Un autre oxydant, O_2 dans leur cas, oxyderait le soufre (-II) présent dans H_2S en soufre élémentaire et en polysulfures, espèces réagissant ensuite avec la mackinawite pour donner la pyrite.

Les équilibres ci-dessus très généraux ne rendent pas compte du chemin réactionnel conduisant à la formation de pyrite. Or, il est généralement admis que la mackinawite s'oxyde d'abord en greigite puis en pyrite. Horiuchi (1971) et Horiuchi *et al.* (1971) ont ainsi observé

que la mackinawite réagissait au contact du soufre élémentaire pour produire la greigite. En plus de la formation de ces sulfures de fer, différents oxydes de fer ont été identifiés comme produits d'oxydation, leur nature dépendant des conditions imposées initialement au système (température et pression). Ils sont jusqu'à présent mal identifiés en raison de leur mauvaise cristallinité; il s'agirait principalement de la goethite (Benning *et al.,* 2000) et de la magnétite (Fe_3O_4) (Taylor *et al.,* 1979).

Quelques études ont par ailleurs été réalisées sur la phase solide et en fonction de la température (Lennie *et al.*, 1995b; Lennie *et al.*, 1997). Lennie *et al.* (1997) ont mis en évidence par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à transmission la transformation de la mackinawite en greigite pour des températures inférieures à 373 K, la réaction étant totale à 473 K. La greigite se transforme elle-même en pyrrhotite à partir de 518 K et en magnétite, cette dernière phase apparaissant à partir de 643 K.

Ces différentes études reflètent les incertitudes existantes concernant le mécanisme réactionnel ainsi que la composition et la structure des (oxyhydr)oxydes formés.

Conclusion

Cette étude bibliographique souligne la complexité des minéraux constituant le système Fe-S. Certains sulfures de fer sont en effet encore mal caractérisés du point de vue de la composition, de la structure cristallographique et de la stabilité. De même, les chemins réactionnels les reliant sont loin d'être définitivement connus.

En ce qui concerne la mackinawite, les incertitudes portent tout d'abord sur l'existence de lacunes dans la structure, celles-ci n'étant pas bien établies. Ensuite le mécanisme de formation de la mackinawite n'est pas encore complètement élucidé, notamment du point de vue de l'existence d'un composé intermédiaire. Par ailleurs, il faut souligner que plusieurs modes de synthèse sont décrits dans la littérature et qu'ils ne semblent pas à priori tous équivalents, en particulier du point de vue de la cristallinité de la phase obtenue. Des propriétés physico-chimiques sensiblement différentes peuvent ainsi être relevées dans la littérature selon le mode de synthèse utilisé, notamment la solubilité. Enfin, concernant le mécanisme d'oxydation de la mackinawite en pyrite, les études font l'objet de nombreuses controverses et les phases formées ne sont pas encore bien identifiées.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

CHAPITRE II

Techniques d'analyse du solide et mode opératoire de la synthèse

De nombreuses méthodes expérimentales d'analyse sont disponibles pour la caractérisation chimique et structurale du solide. Dans le cas des sulfures de fer, elles doivent être choisies en prenant en compte le caractère métastable (vis-à-vis de l'oxygène de l'air par exemple) de certains d'entre eux, notamment de la mackinawite. Ce deuxième chapitre présente les différentes méthodes utilisées afin d'établir les propriétés physico-chimiques de la mackinawite avec une attention plus particulière pour la spectrométrie de photoélectrons X et la spectrométrie Mössbauer en transmission du fait de leur importance dans cette étude. Ces techniques ont été choisies dans l'objectif d'obtenir une description très complète des propriétés physico-chimiques de la mackinawite dans le volume, à la surface ainsi qu'à l'interface solide/solution. Les modes opératoires de la synthèse et des expériences d'oxydation sont également exposés.

II.1. Techniques d'analyse du solide

II.1.1. Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

La spectrométrie de photoélectrons X ou XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) est une technique d'analyse directe et non destructive des surfaces. Elle permet d'effectuer une analyse élémentaire semi-quantitative ainsi que la spéciation chimique des espèces présentes à la surface d'un solide.

II.1.1.a. Effet photoélectrique

La spectrométrie de photoélectrons X est basée sur l'effet photoélectrique. Lorsqu'un solide est irradié par des photons X d'énergie hν connue, le transfert d'énergie entre un photon et un électron de valence ou de cœur se produit avec une certaine probabilité. Si l'énergie incidente hν est supérieure à l'énergie nécessaire pour promouvoir un électron appartenant à une orbitale atomique donnée jusqu'au niveau du vide, alors l'électron pourra être extrait du solide.

D'après le principe de conservation de l'énergie dans l'effet photoélectrique, l'énergie cinétique des photoélectrons pour un échantillon conducteur est donnée par la relation :

$$h\nu + E_i(N) = E_{cin} + E_f(k,N-1) \qquad (12)$$

où $E_i(N)$ est l'énergie totale du système initial à N électrons et $E_f(k,N-1)$ l'énergie totale du système final à N-1 électrons, l'électron émis provenant du niveau k. E_{cin} est l'énergie cinétique du photoélectron émis.

L'énergie de liaison E_L étant définie comme la différence $E_f(k,N-1)-E_i(N)$, la relation précédente devient alors :

$$h\nu = E_{cin} + E_L \qquad (13)$$

Si on fait l'hypothèse que les orbitales définissant l'énergie $E_f(k,N-1)$ restent gelées lors du processus de photoémission (théorème de Koopmans), l'énergie E_L représente alors l'énergie de liaison de l'électron sur l'orbitale considérée.

L'éjection d'un électron, lorsqu'il est irradié par un photon d'énergie $h\nu$, peut être caractérisée pour un niveau n_{ij} donné d'un élément X par une probabilité de transition ou section efficace de photoionisation $\sigma_{X,nij}$. La section efficace dépend de la nature de l'élément, de l'orbitale considérée et de l'énergie du photon incident. Les valeurs des sections efficaces théoriques ont été calculées; dans ce travail, nous utiliserons celles déterminées par Scofield (1976).

II.1.1.b. Diagramme énergétique

L'énergie de liaison d'une orbitale donnée est exprimée par rapport à une échelle de référence. Dans le cas des échantillons solides, il est commode de prendre le niveau de Fermi comme origine de l'échelle en énergie. La figure I.6. présente le diagramme énergétique correspondant à la photoémission d'un électron d'un niveau k appartenant à un échantillon relié électroniquement au spectromètre. Dans le cas d'un échantillon conducteur, les niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre sont ajustés à la même valeur. Les travaux de sortie Φe et Φs correspondent à l'énergie séparant le niveau de Fermi du niveau du vide pour l'échantillon et le spectromètre respectivement. En général, le travail de sortie du

spectromètre Φs diffère de Φe. Par conséquent, d'après ce schéma, l'énergie cinétique E_{cin} du photoélectron émis et mesurée au niveau du spectromètre E_{cin}^{mes} devient :

$$E_{cin}^{mes} = h\nu - E_L^F - \Phi s \qquad (14)$$

Φs est déterminé expérimentalement grâce à l'étalonnage du spectromètre en utilisant des niveaux de référence tel que par exemple le pic $4f_{7/2}$ de l'or (E_L=84,0 eV).

Dans le cas d'échantillons non conducteurs, une charge électrique positive apparaît sur l'échantillon pendant l'analyse, suite à la perte non compensée des électrons de photoionisation. Un potentiel se développe alors entre l'analyseur et l'échantillon. La charge électrique diminue l'énergie cinétique des électrons éjectés, augmentant donc fictivement leur énergie de liaison. Ce phénomène est appelé effet de charge.

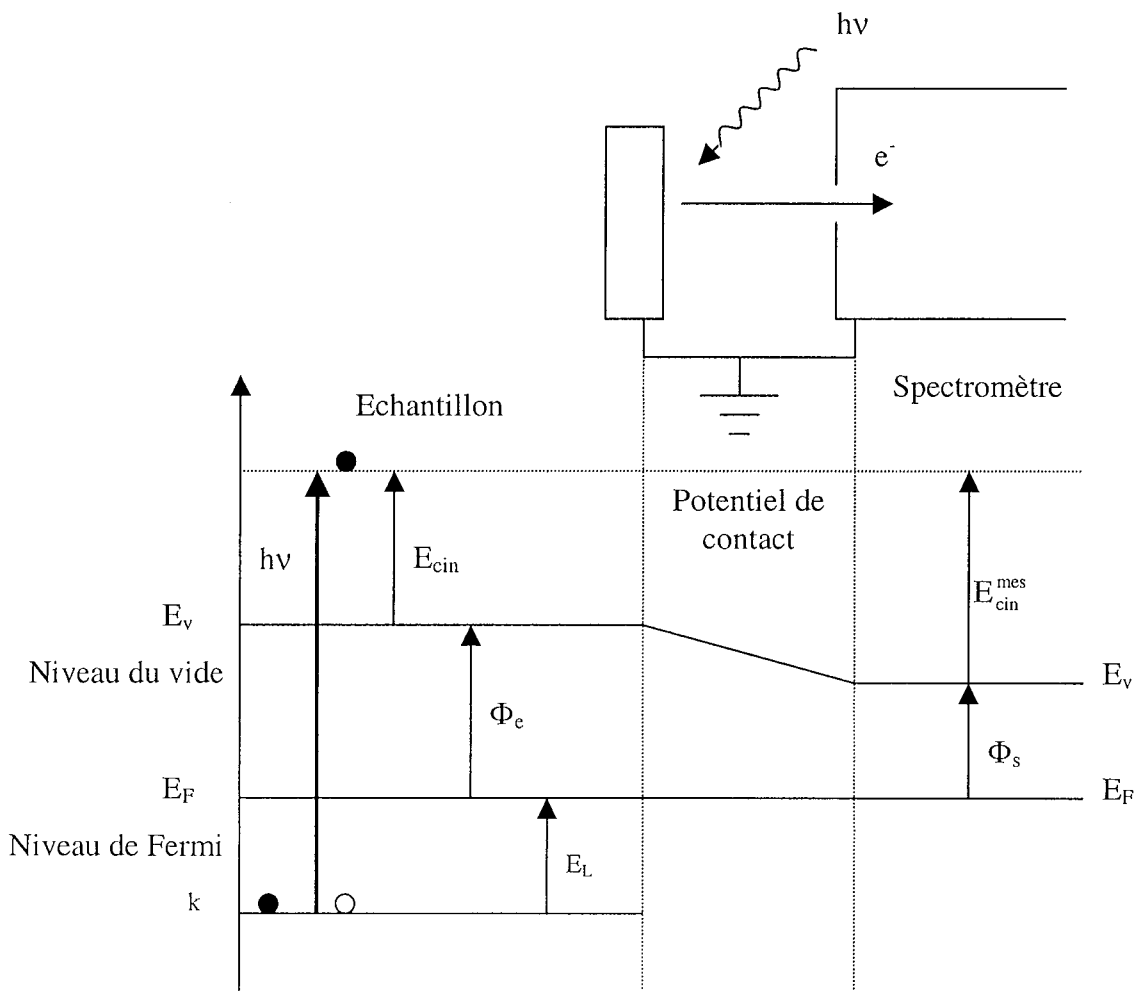


Figure I.6. : Bilan énergétique d'un électron extrait.

II.1.1. c. Libre parcours moyen des photoélectrons

Le libre parcours moyen λ des photoélectrons émis dans un solide est défini comme la distance moyenne parcourue par l'électron entre deux chocs inélastiques. Il dépend fortement de l'énergie cinétique du photoélectron et de la nature de la matrice. Plusieurs relations empiriques ont été proposées dans la littérature pour accéder à ce paramètre dont celles de Seah et Dench (1979) :

$$\lambda\ (\text{Å}) = \frac{538}{E_{cin}^{2}} + a0{,}41\sqrt{aE_{cin}} \qquad \text{pour les éléments simples} \qquad (15)$$

$$\lambda\ (\text{Å}) = \frac{2170}{E_{cin}^{2}} + a0{,}72\sqrt{aE_{cin}} \qquad \text{pour les composés inorganiques} \qquad (16)$$

où a correspond à l'épaisseur d'une couche atomique.

Les analyses XPS utilisent principalement des énergies cinétiques comprises entre 100 et 1500 eV, ce qui correspond à des valeurs de λ comprises entre 0,5 et 5 nm. Ces valeurs confèrent à la spectrométrie de photoélectrons X le caractère d'analyse de surface et l'on considère généralement que le signal provient d'une couche de surface dont l'épaisseur n'excède pas 3λ (cf. paragraphe II.1.1.f.).

II.1.1.d. Multiplicité d'états finals

L'éjection d'un électron peut conduire à plusieurs états finals, ce qui se traduit par plusieurs pics de photoémission sur le spectre. Cette multiplicité d'états finals peut être entre autres liée au couplage spin-orbite, aux structures satellites ou à la structure multiplet.

- ***Couplage spin-orbite***

Au cours d'une expérience de photoémission, la dégénérescence des orbitales p, d et f est partiellement levée par couplage dans l'état final entre le spin de l'électron et le moment orbital, que l'on appelle couplage spin-orbite. Il faut alors considérer le moment cinétique

total associé au nombre quantique j. La dégénérescence d'un état j est 2j+1 et il faut alors prendre en compte les orbitales $np_{1/2}$ et $np_{3/2}$, $nd_{3/2}$ et $nd_{5/2}$, $nf_{5/2}$ et $nf_{7/2}$ etc...

- ***Structures satellites : shake up, shake off***

Ces structures résultent de processus multiélectroniques, les plus probables concernant des transitions à deux électrons. Lorsqu'un électron d'un niveau Y, d'énergie de liaison inférieure à celle du niveau ionisé X subit une transition vers un état liant plus externe, la raie satellite est qualifiée de shake up. Lorsque ce même électron passe dans un état du continuum libre, la raie satellite est appelée shake off. Dans ces deux cas, l'atome se retrouve dans un état doublement ionisé. Pour les oxydes des métaux de transition, certaines transitions de ce type se déroulent entre l'orbitale 2p du ligand oxygène et les orbitales d de l'élément métallique. Les pics satellites sont alors qualifiés de transfert de charge.

- ***Structure multiplet***

On obtient plusieurs états finals lorsqu'un atome possède des électrons non appariés sur la couche de valence. C'est le cas par exemple dans les niveaux d des métaux de transition. Après ionisation d'un niveau de cœur, il peut se produire un couplage entre les électrons non appariés et l'électron rendu célibataire après émission du photoélectron. Il est alors possible de prédire le nombre de configurations pour un niveau d'énergie donné. Gupta et Sen (1974, 1975) ont calculé les structures multiplets pour des ions libres de différents métaux de transition dont le fer en site octaédrique et en configuration haut spin. Ils ont ainsi montré que le nombre d'électrons non appariés détermine le nombre de pics multiplets, tandis que l'intensité et l'écart en énergie de liaison est fonction du numéro atomique de l'élément considéré. Cette notion de structure multiplet sera appliquée dans le traitement de la décomposition du signal du fer $2p_{3/2}$ (paragraphe III.2.1.).

II.1.1.e. Déplacement chimique

La spectrométrie XPS permet également d'effectuer la spéciation des éléments en surface : en effet, l'énergie de liaison peut subir des petites variations appelées déplacement chimique corrélables à des états de valence, de coordination ou de degrés d'oxydation

(Grimblot, 1995). Le déplacement chimique est déterminé à partir d'un état de référence correspondant à l'élément pur.

II.1.1.f. Analyse quantitative

La spectroscopie de photoélectrons X apporte aussi des informations quantitatives sur les éléments présents en surface à partir de la mesure de l'intensité des pics de photoémission. La figure I.7. représente une configuration expérimentale pour l'analyse quantitative.

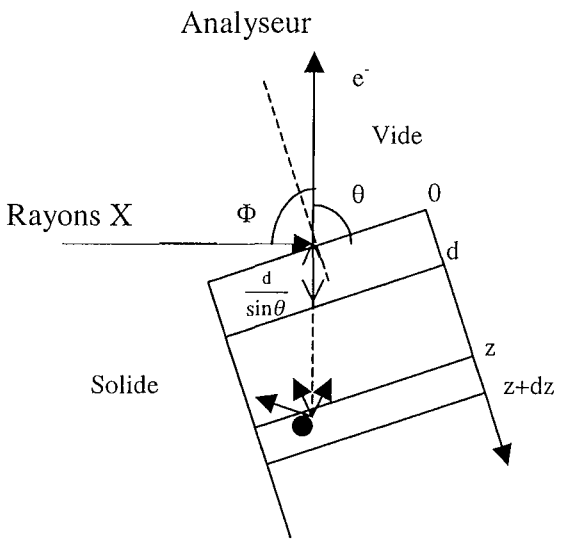


Figure I.7. : Configuration expérimentale au voisinage de l'interface solide/vide.

La direction du flux d'électrons vers l'analyseur avec celle du flux de photons d'une part et avec le plan de surface d'autre part est représentée par les angles Φ et θ respectivement. Dans la configuration expérimentale généralement utilisée, l'angle Φ vaut 60° et l'angle θ, 90°.

L'intensité dI fournie au signal XPS par un volume de cote x, y et z est telle que :

$$dI = F.n.\sigma.T_{spectro}.\exp(-z/\lambda\sin\theta)dxdydz \qquad (17)$$

avec

F, le flux de photons incidents

n, le nombre d'atomes par unité de volume d'échantillon

σ, la section efficace de photoémission

$T_{spectro}$, le facteur de transmission du spectromètre

λ, le libre parcours moyen

θ, l'angle entre l'axe de l'analyseur d'électrons et le plan de l'échantillon.

En supposant que l'échantillon soit homogène en x et en y, l'équation devient après intégration sur une épaisseur infinie :

$$I_0 = \Phi.n.\sigma.T_{spectro}.\lambda\sin\theta \qquad (18)$$

et pour une épaisseur d :

$$I_d = I_0[1-\exp(-d/\lambda\sin\theta)] \qquad (19)$$

L'analyse de ces deux relations montre que la majorité du signal résulte des premières couches atomiques du solide. Ainsi, 95 % du signal (c'est-à-dire $I_d/I_0=0,95$) est produit par une épaisseur correspondant à $3\lambda\sin\theta$, où λ est compris entre 0,5 et 5 nm pour des énergies cinétiques de 100 à 1500 eV. Notons tout de même que ces formules sont d'une application limitée pour les poudres.

II.1.1.g. Appareillage

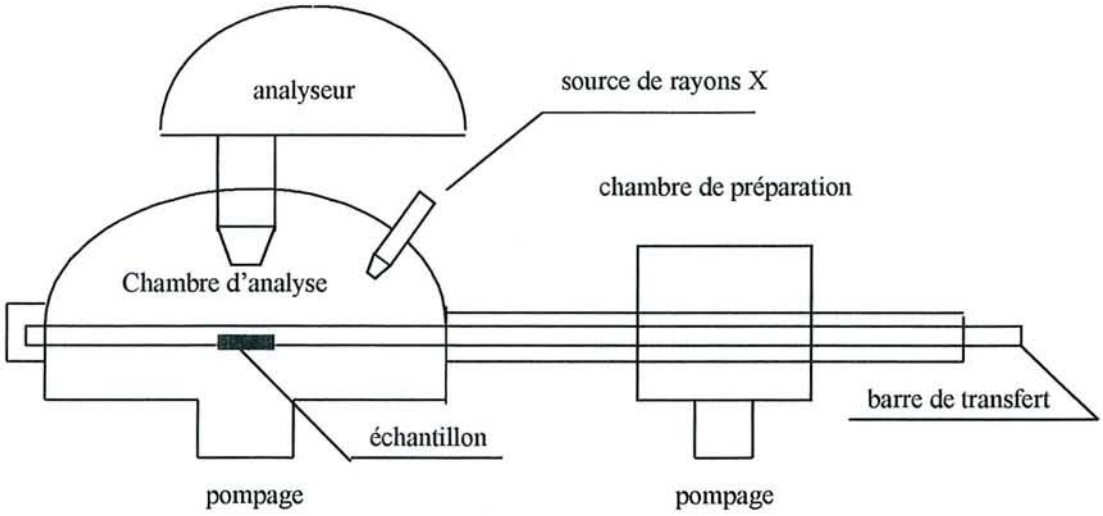
La figure I.8. présente un schéma simplifié ainsi qu'une photographie de l'appareil utilisé. Il est constitué de deux enceintes à ultravide (chambres de préparation et d'analyse) et de deux groupes de pompage indépendants assurant le vide. Les échantillons en poudre sont déposés sur une bande autocollante conductrice en cuivre et les échantillons sous forme de plaquettes sont directement posés sur la barre de transfert. Celle-ci est alors introduite successivement dans la chambre de préparation où les échantillons subissent un éventuel dégazage (eau, solvant...) puis dans la chambre d'analyse. Pour les échantillons altérables à l'air, il est possible d'adapter une boîte à gants sur la barre de transfert afin d'éviter tout contact avec l'oxygène de l'air lors de la fixation de l'échantillon.

La chambre d'analyse est équipée d'une source de rayons X non monochromatique pouvant émettre les radiations $K\alpha_{1,2}$ de l'aluminium (1486,6 eV) ou du magnésium (1253,6 eV). Dans notre étude, les expériences seront réalisées à l'aide d'une source au magnésium, la

sensibilité étant meilleure et la largeur intrinsèque étant plus faible dans le cas du magnésium. Il est important de souligner ici que les spectromètres actuels, équipés d'une source monochromatique, sont beaucoup plus performants que l'appareil utilisé dans notre étude.

L'analyseur hémisphérique permet de compter simultanément des électrons ayant des énergies différentes grâce à un collecteur constitué de galettes multicanaux.

Le spectre de photoémission, dont l'acquisition est pilotée par ordinateur, représente le nombre d'électrons exprimé en coups par seconde en fonction de leur énergie cinétique exprimée en eV.



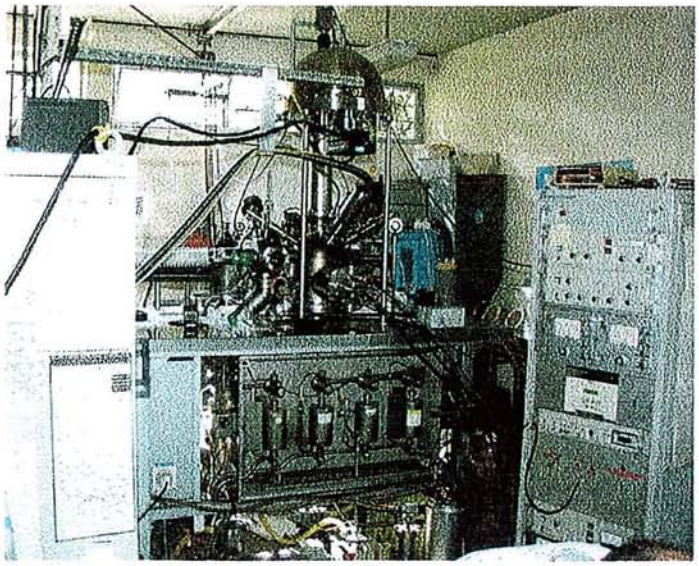


Figure I.8. : Schéma de principe et photographie de l'appareil XPS.

II.1.1.h. Traitement des spectres de photoémission

Un traitement informatique est utilisé pour la correction éventuelle des effets de charge, le lissage des spectres, le tracé de la ligne de base et la décomposition des pics.

- ***Correction des effets de charge***

Dans le cas d'échantillons isolants, l'émission des photoélectrons induit à la surface du solide un excédent de charges positives qui déplace l'ensemble des énergies de liaison mesurées vers des valeurs plus élevées (II.1.1.b). Afin de corriger cet effet de charge, les spectres de l'échantillon considéré sont recalés par rapport à une valeur de référence. Dans cette étude, le pic C(1s) du carbone aliphatique de contamination dont l'énergie de liaison est de 284,6 eV a été utilisé.

- ***Lissage***

Le lissage est réalisé par transformée de Fourier et consiste à réduire le bruit de fond. Cette opération est utile notamment dans le cas de signaux de très faible intensité.

- ***Ligne de base***

Les signaux XPS caractéristiques reposent sur un fond spectral important qu'il faut soustraire afin d'avoir une estimation la plus précise possible de l'aire de chaque pic (Grimblot, 1995). Pour les fonds spectraux relativement parallèles à l'axe des abscisses relatif à l'énergie, l'utilisation d'une ligne de base linéaire est adaptée. Par contre, lorsque la déclivité résultant du fond continu est importante, une ligne de base non linéaire doit être choisie. La méthode de Shirley (1972) est la plus courante et sera utilisée lors de cette étude.

- ***Décomposition des spectres***

La décomposition des spectres permet de déterminer, dans une enveloppe spectrale complexe, la répartition des signaux élémentaires d'une orbitale dans un environnement chimique donné.

Un pic de photoémission est décrit à l'aide de quatre paramètres :

- la position du maximum du pic en énergie de liaison,
- la largeur à mi-hauteur,
- la hauteur,
- la forme du pic (gaussienne, lorentzienne, combinée...)

La décomposition est réalisée en fixant certains de ces paramètres et en créant des liaisons entre eux selon les connaissances chimiques que l'on a des signaux élémentaires.

Mathématiquement, un grand nombre de solutions existe. Pour être acceptable, le résultat doit être compatible avec la chimie du système étudié et les caractéristiques des signaux doivent être raisonnables, notamment pour la largeur à mi-hauteur et le déplacement chimique.

II.1.2. Spectrométrie Mössbauer en transmission (TMS)

La spectrométrie Mössbauer permet d'observer dans les solides l'absorption résonnante sans recul de photons γ (Eymery et Teillet, 1994). Elle s'applique principalement à la détection du fer et de l'étain. Dans cette étude, nous nous intéresserons à l'étude des atomes de fer. La spectrométrie Mössbauer fournit des informations locales sur les noyaux qu'elle sonde : état de valence, liaisons formées avec les atomes voisins, position occupée dans le réseau cristallin. Elle permet également l'étude des propriétés magnétiques de l'échantillon.

II.1.2.a. Principe de l'effet Mössbauer

Le phénomène de résonance gamma nucléaire ou effet Mössbauer se produit lorsqu'un photon γ émis par un noyau émetteur S lors de sa désexcitation est absorbé par un noyau absorbeur A du même élément qui passe alors dans un état excité. La figure I.9. présente schématiquement le principe de la résonance gamma nucléaire.

Pour des atomes libres ou faiblement liés, l'effet de recul du noyau lors de l'émission ou de l'absorption d'un photon γ est très important ainsi que l'élargissement Doppler associé

au mouvement thermique des noyaux et perturbent énormément la résonance au sein du solide. Cependant, il existe une fraction f de noyaux pour lesquels ces perturbations sont négligeables, c'est-à-dire pour lesquels la transition nucléaire s'effectue sans modification de l'état vibratoire du réseau (processus à zéro phonon). C'est cette fraction f de noyaux résonnants (appelée facteur de Lamb-Mössbauer) qui est utilisée dans l'analyse Mössbauer.

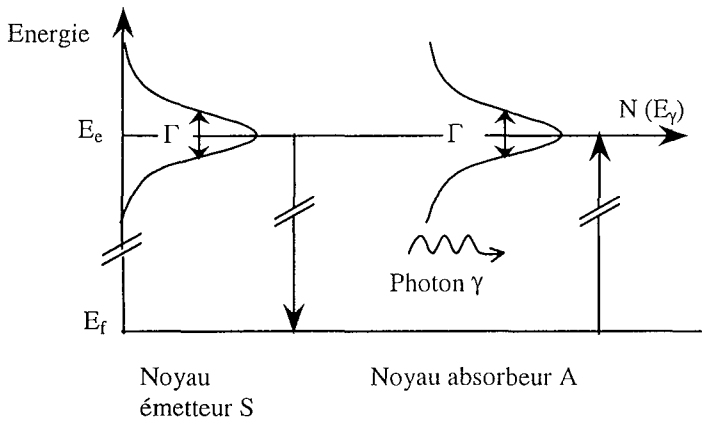


Figure I.9. : Principe de la résonance γ nucléaire. Γ est la largeur naturelle et N(Eγ), la distribution des niveaux d'énergie des noyaux Mössbauer (Reproduit d'après Eymery & Teillet, 1994).

II.1.2.b. Interactions hyperfines

Dans la matière, un noyau est soumis à des champs électrique et magnétique créés par son environnement électronique qui perturbent les niveaux d'énergie nucléaire. Ces perturbations sont appelées interactions hyperfines et permettent d'accéder à des informations locales concernant le noyau. Les perturbations d'origine électrique sont caractérisées par le déplacement isomérique et l'effet quadrupolaire et les perturbations magnétiques résultent de l'effet Zeeman.

- ***Déplacement isomérique δ***

Il est dû à l'interaction entre la distribution de charge nucléaire supposée sphérique et la densité de charge électronique contenue dans le volume nucléaire. Si les environnements électroniques des noyaux émetteur S et absorbeur A diffèrent, la raie d'absorption est alors décalée sur le spectre d'une valeur correspondant au déplacement isomérique δ (cf. Figure

I.10.). Pour un noyau et une source donnée, δ est proportionnel à la densité électronique au noyau de l'isotope de l'échantillon considéré. Seuls les électrons s participent à cette densité électronique car ils ont une probabilité de présence non nulle au niveau du noyau. Toutefois, les électrons non s tels que les électrons de valence influent indirectement sur le déplacement isomérique via leur recouvrement avec les électrons s (effet d'écran). Cette contribution des électrons de valence à la densité d'électrons s au noyau dépend fortement de la structure électronique et, par conséquent, fournit des renseignements chimiques tels que l'état d'oxydation, la coordinence et la valence.

- ***Eclatement quadrupolaire ΔE_Q***

Il est dû à l'asymétrie de la distribution de charges qui entoure le noyau Mössbauer. Cette asymétrie peut provenir de celle résultant de la distribution de charges électroniques de la couche de valence de l'atome et de celle résultant de la distribution de charges extérieures à l'atome.

Pour le noyau ^{57}Fe, où les niveaux énergétiques correspondent aux spins nucléaires I=1/2 et I=3/2, l'interaction quadrupolaire se traduit par une levée de dégénérescence partielle du niveau excité 3/2 et on observe sur le spectre pour un composé non magnétique et polycristallin deux raies d'égale intensité séparées de ΔE_Q formant un doublet paramagnétique (cf. Figure I.10.). L'éclatement quadrupolaire apporte des informations sur la symétrie de l'environnement dans le voisinage de l'atome de fer. Notons que l'éclatement quadrupolaire est nul pour du fer se trouvant dans un site de symétrie strictement cubique. Il caractérise aussi, à l'instar du déplacement isomérique, la valence du fer.

- ***Interaction magnétique H (effet Zeeman)***

L'effet Zeeman résulte des interactions entre le moment magnétique nucléaire et le champ magnétique créé par l'environnement électronique. Le champ magnétique agissant peut être un champ extérieur appliqué ou le champ interne dû au magnétisme intrinsèque du matériau, également appelé champ hyperfin. Elle se traduit par une levée de dégénérescence totale des niveaux 1/2 et 3/2 par effet Zeeman en accord avec les règles de sélection (cf. Figure I.10.). Le spectre d'un composé magnétique et polycristallin est alors constitué de 6 pics (appelé sextuplet) dont les intensités sont dans le rapport 3:2:1:1:2:3; l'écart entre les

raies extrêmes est proportionnel au champ magnétique hyperfin agissant sur le noyau (cf. Figure I.10.).

Les données obtenues à partir de cette interaction peuvent être utilisées pour étudier l'ordre magnétique et la structure de systèmes magnétiquement ordonnés ainsi que la nature du moment magnétique d'atomes particuliers.

La figure I.10. résume les effets des interactions hyperfines sur les niveaux d'énergie des noyaux de ^{57}Fe et les spectres Mössbauer correspondants.

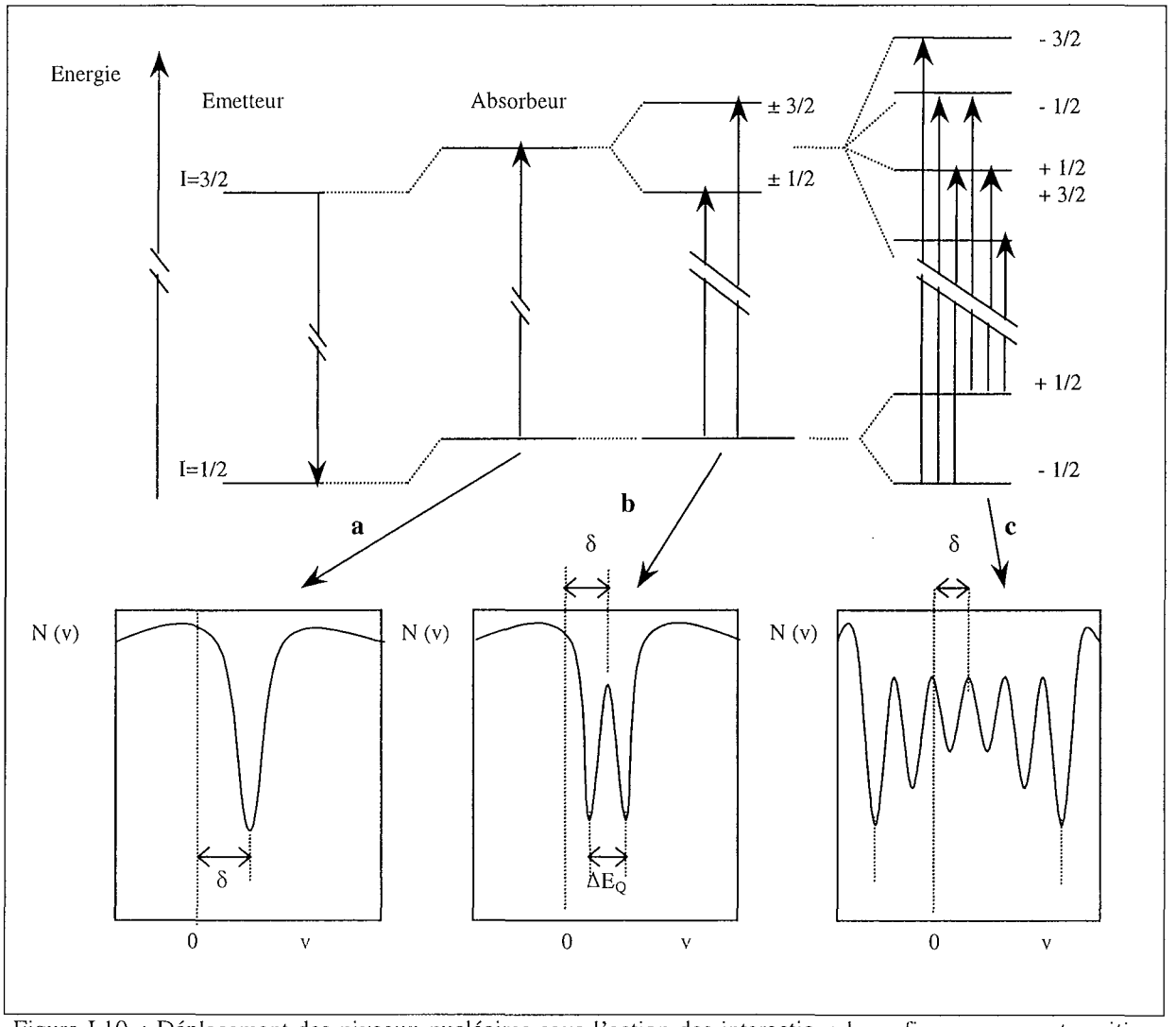


Figure I.10. : Déplacement des niveaux nucléaires sous l'action des interactions hyperfines pour une transition entre des états de spins 3/2 et 1/2 : effets sur le spectre Mössbauer (Eymery & Teillet, 1994). a : déplacement isomérique; b : éclatement quadrupolaire; c : interaction magnétique.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

II.1.2.c. Appareillage

Un spectre Mössbauer est obtenu en faisant varier l'énergie des photons γ émis par l'émetteur (source) et en mesurant l'absorption résonnante de l'absorbeur (échantillon) en fonction de cette énergie.

Un schéma de l'appareillage est représenté sur la figure I.11. : la source est composée d'atomes de ^{57}Co, parent radioactif du ^{57}Fe qui par désintégrations successives émet un photon γ de 14,4 keV. C'est ce rayonnement de 14,4 keV qui est utilisé en spectrométrie Mössbauer. Les noyaux de ^{57}Co sont en substitution dans une matrice de rhodium de symétrie cubique, ce qui permet d'annuler les effets quadrupolaires pour la source. La source est montée sur un vibreur qui l'anime d'un mouvement de va-et-vient. La vitesse de la source, contrôlée par une unité de pilotage, produit par effet Doppler le balayage en énergie nécessaire pour explorer les différentes transitions présentes dans l'absorbeur. Une vitesse de 1 mm s^{-1} correspond à un décalage de $4{,}8.10^{-8}$ eV autour de la transition Eγ de 14,4 keV.

L'absorbeur est l'échantillon qui contient les noyaux de ^{57}Fe (isotope représentant 2,19% du fer naturel) dont on étudie les interactions hyperfines. Dans une expérience en transmission, il est placé entre le vibreur et le détecteur de rayonnement γ.

Pour les expériences à basses températures, l'échantillon est placé dans un cryostat muni d'une tête froide et fonctionnant en circuit fermé avec de l'hélium gazeux comprimé (20 bars). Cette installation permet ainsi des analyses jusqu'à 12 K.

Une électronique de comptage permet de classer automatiquement les photons γ détectés en fonction de la vitesse de la source.

Un spectre Mössbauer représente la transmittance en fonction de la vitesse de la source exprimée en mm.s^{-1}.

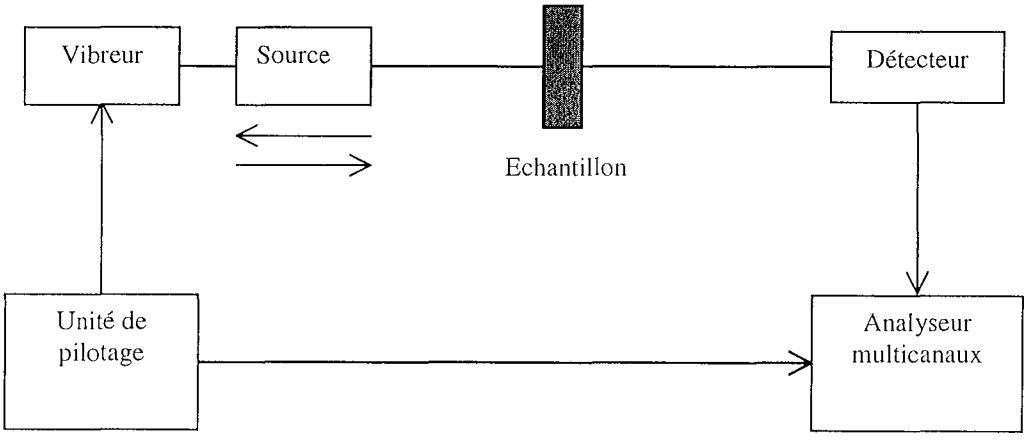


Figure I.11. : Principaux éléments constituants l'appareil Mössbauer.

II.1.2.d. Dépouillement des spectres

Un spectre Mössbauer est en général constitué de la superposition de plusieurs ensembles de pics, plus ou moins bien résolus, qui le rendent complexe. L'analyse informatique se fait selon une méthode linéaire de moindres carrés, couplée à une procédure itérative. Les courbes sont ajustées à l'aide de lorentziennes, les paramètres utilisés étant la position, l'amplitude et la largeur totale du pic à mi-hauteur.

II.1.3. La microélectrophorèse

La mesure de mobilité électrophorétique permet d'accéder au potentiel électrocinétique. Celui-ci étant étroitement lié aux propriétés de l'interface solide/solution, il est nécessaire de rappeler ici quelques notions concernant la double couche électrique.

Lorsqu'un solide est mis en solution, il acquiert une densité de charge de surface, due à l'adsorption/désorption de protons, cette charge étant compensée par les ions au voisinage dans la solution. La description de l'interface permet alors de relier les caractéristiques de la surface (charge, potentiel) à celle du milieu environnant et de rendre compte de la variation avec le pH et la composition de la solution.

II.1.3.a. La double couche électrique

La figure I.12. donne une représentation schématique de la structure de la double couche électrique, faisant apparaître la localisation des espèces chargées sur des plans idéalisés, ainsi que la décroissance du potentiel depuis la surface. On distingue ainsi deux zones dans la double couche électrique, une zone interne appelée couche compacte et une zone externe appelée couche diffuse, ces deux zones étant séparées par le plan externe d'Helmoltz (PHE).

Une approche simple de la description de la double couche électrique consiste à considérer que la charge de surface est compensée par les ions de la couche diffuse. Dans le modèle complémentaire à triple couche, il est considéré que la charge de surface est partiellement écrantée par la présence de contre-ions dits spécifiquement adsorbés dans la couche compacte. Ces ions sont situés sur un plan moyen, à une distance de l'ordre de grandeur du rayon ionique des ions adsorbés, appelé plan interne d'Helmoltz (PHI). Dans la partie compacte de la double couche, les décroissances de potentiel sont linéaires car les ions

sont supposés résider sur des plans distincts (figure I.12.b.). Le plan d, caractérisé par le potentiel Ψ_d, marque ainsi la séparation entre la couche compacte pour laquelle la variation du potentiel est linéaire et la couche diffuse pour laquelle la variation du potentiel est de type exponentiel.

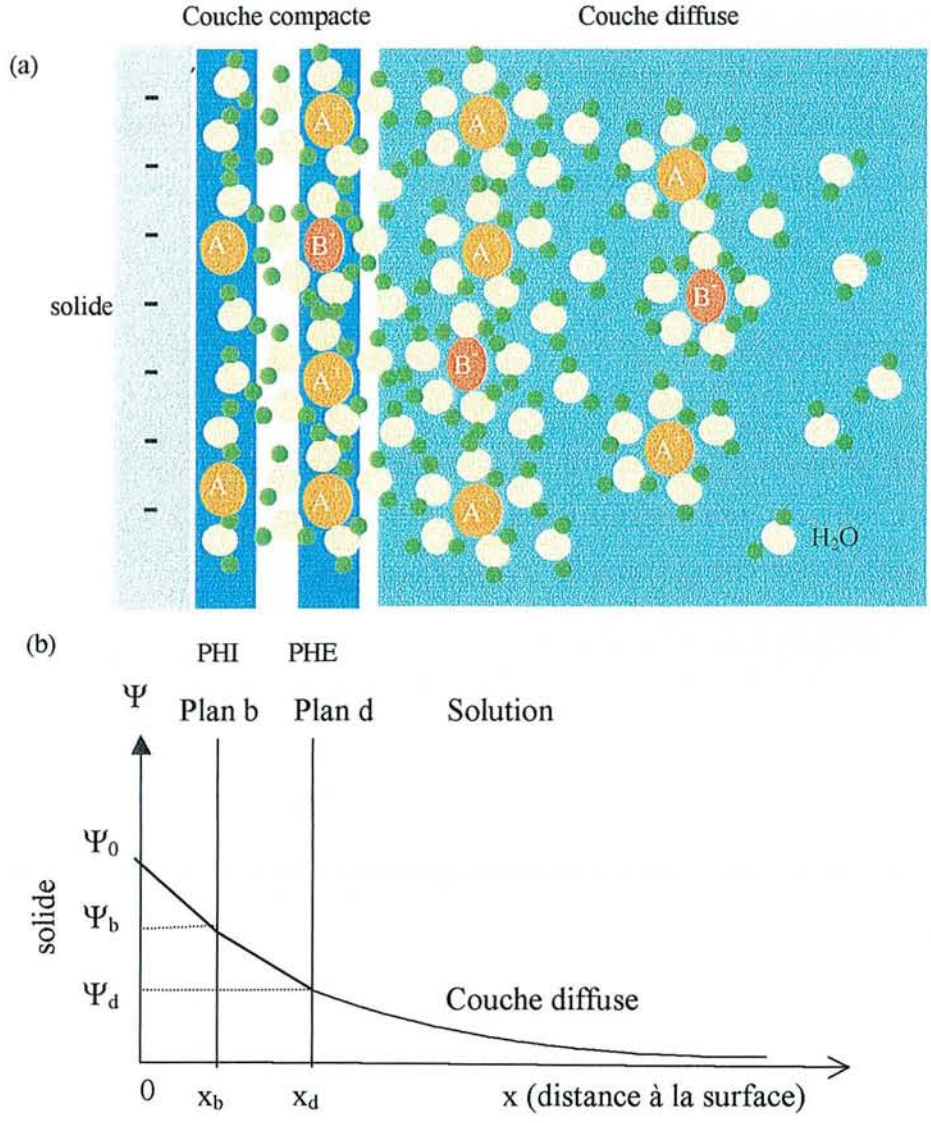


Figure I.12. : Représentation schématique de la double couche électrique (a) selon le modèle de complexation triple couche et de la décroissance du potentiel depuis la surface (b). Ψ, potentiel; PHI : plan interne d'Helmoltz; PHE : plan externe d'Helmoltz.

II.1.3.b. Mesure du potentiel électrocinétique

Le plan d de la figure I.12. est souvent considéré comme étant le plan de cisaillement, c'est-à-dire le plan qui sépare la phase stationnaire de la phase mobile lorsqu'une particule solide dispersée dans un liquide est soumise à un champ électrique. Le potentiel au plan d est interprété ainsi comme étant le potentiel électrocinétique appelé également potentiel Zéta.

Le potentiel électrocinétique est accessible expérimentalement à partir de la mesure de la mobilité électrophorétique. Le principe de la mesure consiste à placer les particules solides dispersées dans un liquide sous l'action d'un champ électrique E et à mesurer leur déplacement sous l'action de ce champ électrique tout en faisant varier les conditions de milieu (pH et force ionique). Selon le signe et la charge des particules, celles-ci se déplacent dans le sens du champ ou inversement. La mobilité électrophorétique μ_E est définie par :

$$\mu_E = \frac{V_E}{E} \qquad (20)$$

où V_E est la vitesse des particules

et E, le champ électrique appliqué.

Le point isoélectrique correspond au pH pour lequel la mobilité électrophorétique est nulle.

Il existe diverses lois qui permettent de calculer le potentiel électrocinétique à partir de la mobilité électrophorétique, la plus connue étant l'équation de Von Smoluchowski (1918). Toutefois, le calcul apparaît souvent complexe car les modèles applicables supposent des particules sphériques et diffèrent selon la valeur du produit Kr, où K représente l'inverse de l'épaisseur de la couche diffuse et r le rayon de la particule sphérique. Ainsi, l'équation de Von Smoluchowski n'est applicable que pour Kr>>1. Ces différents modèles sont décrits en détail par Hunter (1986).

Dans le cadre de cette étude, les résultats seront présentés en terme de mobilité électrophorétique en raison de la complexité du système étudié.

II.1.3.c. Appareillage

Le micro-électrophoremètre est de type Sephy 33-MDV-944. La figure I.13. présente les différents éléments constituant le système.

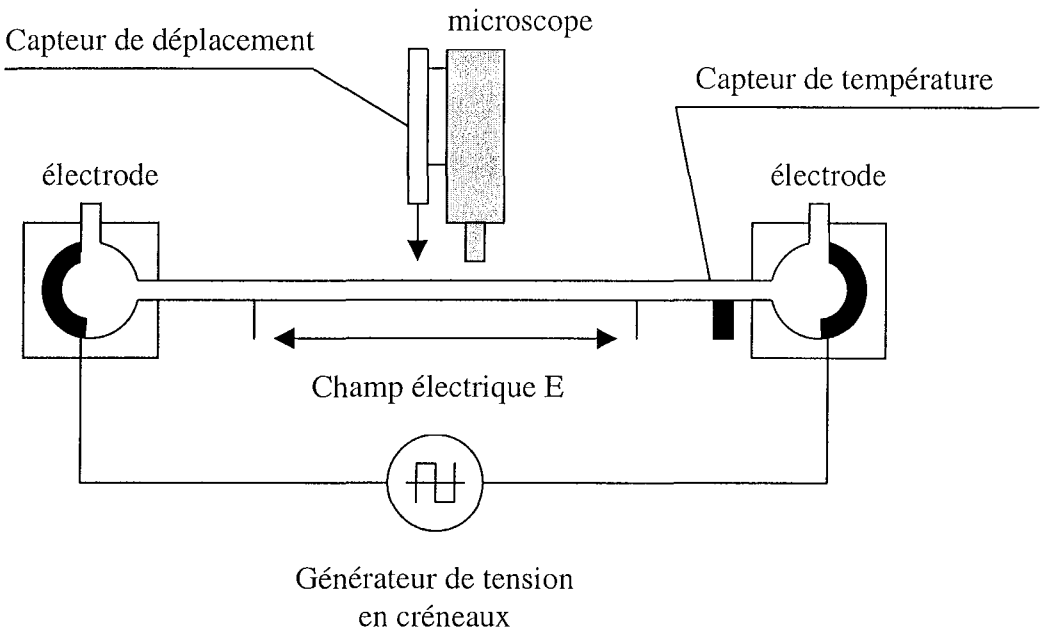


Figure I.13. : Schéma simplifié du microélectrophoremètre Sephy.

La cellule de mesure est constituée d'un canal en quartz relié de part et d'autre à deux compartiments à électrodes. Les électrodes sont en cuivre et recouvertes d'un dépôt électrolytique de 20 µm de palladium. Un microscope, relié à un capteur de déplacement et placé au centre de la cellule de mesure permet l'observation du mouvement des particules. Dans la cellule de mesure, les particules sont éclairées par un faisceau laser perpendiculaire à l'axe optique du microscope. Le système est également équipé d'un capteur de température et de deux électrodes secondaires entre lesquelles le champ électrique est appliqué.
Le microélectrophoremètre est piloté par ordinateur.

II.1.4. Autres techniques d'analyse du solide

II.1.4.a. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive qui permet de déterminer l'ordre à grande distance dans une structure de solide cristallisé.

Dans la méthode des poudres utilisée dans le cadre de cette étude, les échantillons altérables à l'air sont préparés en tube de verre de Lindemann (capillaire de diamètre 0,5 mm) et les autres échantillons sont disposés sur du papier adhésif. L'anode utilisée lors des mesures est au molybdène ($\lambda_{K\alpha 1}$=0,70930 Å) et l'analyse est effectuée par transmission.

Les diffractogrammes sont analysés en utilisant le logiciel Difrac AT 3.2 avec la base de données JCPDF.

Les mesures sont effectuées au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'Université Henri Poincaré, Nancy I.

II.1.4.b. Microscopie électronique à transmission (MET)

Cette technique est utilisée pour visualiser la matière dans son volume, simultanément dans l'espace réel et l'espace réciproque. Elle est couplée à une méthode de microanalyse chimique. Elle permet d'obtenir des informations structurales, diffractionnelles et chimiques. Le principe de cette technique est basé sur les interactions entre les électrons du faisceau incident et l'échantillon.

Les analyses sont effectuées au service commun de microscopie électronique à transmission de l'Université Henri Poincaré, Nancy I.
L'appareil utilisé est un microscope CM 20 Philips® opérant à 120 ou 200 kV; il est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie des photons X EDAX®.

II.2. Modes opératoires

Nous allons maintenant présenter les modes opératoires mis en œuvre pour la synthèse de la mackinawite et les expériences d'oxydation.

II.2.1. Conditions expérimentales

La principale difficulté liée à la synthèse de la mackinawite est son oxydation rapide au contact de l'oxygène de l'air nécessitant ainsi des conditions rigoureuses afin d'éviter toute oxydation au cours de la synthèse et lors de la manipulation des échantillons (Morse et Arakaki, 1993, Lennie *et al.*, 1995b). Pour cette raison, la synthèse ainsi que la préparation des échantillons pour analyse sont effectuées sous atmosphère d'azote U (99,9 %) en caisson de pompage, dans la mesure du possible. Le caisson de pompage, commercialisé par la société Jacomex, présente l'avantage par rapport à une boîte à gants classique de pouvoir effectuer un vide de l'ordre de 10^{-2} millibar à l'intérieur de l'enceinte par l'intermédiaire d'une pompe à palettes à laquelle il est relié (figure I.14.). Avant chaque remplissage par de l'azote, le caisson de pompage est ainsi mis sous vide pendant une nuit. Par ailleurs, toutes les solutions sont préparées avec de l'eau milli-Q qui est préalablement portée à ébullition puis refroidie par bullage d'azote pendant au moins 1 heure afin d'éliminer au maximum les carbonates et l'oxygène dissous.

Figure I.14. : Photographie du caisson de pompage utilisé pour cette étude.

Deux modes de synthèse ont été mis en oeuvre : une solution de soufre (-II) est ajoutée à une solution de fer (II) pour le premier mode de synthèse et à une solution contenant du fer (0), pour le second. Les synthèses sont réalisées à température ambiante.

II.2.2. Protocole de synthèse de la mackinawite

II.2.2.a. Synthèse à partir de sel ferreux

La synthèse est effectuée dans des tubes à centrifuger en polycarbonate de volume total 40 ml, selon le mode opératoire décrit par Patterson *et al.* (1997). 20 ml d'une solution de sulfure de sodium 0,1M sont ajoutés progressivement à 20 ml d'une solution de chlorure de fer (II) de même concentration, conduisant à la formation immédiate d'un précipité noir. La suspension est alors agitée en va-et-vient pendant trois jours. Le temps d'agitation est fixé en tenant compte de l'oxydation éventuelle du produit et de la possible formation d'un précurseur de la mackinawite comme FeS amorphe (cf. figure I.5.).

La phase solide est ensuite séparée de la phase liquide par centrifugation et rincée plusieurs fois à l'eau milli-Q dégazée avant d'être séchée dans un dessiccateur sous vide.

II.2.2.b. Synthèse à partir de fer métallique

Le second mode de synthèse est décrit par Lennie *et al.* (1995a). 5 grammes de fil de fer sont introduits dans une solution tampon d'acide acétique 0,5M (pH=4,8 et V=500 ml) à l'abri de l'air pendant 3 heures. 30 ml d'une solution de Na_2S (0,45 M) sont ensuite ajoutés, conduisant à la précipitation immédiate de FeS. La suspension est alors laissée à l'atmosphère pendant 18 heures, temps au bout duquel le fil de fer résiduel et le surnageant sont retirés et la phase solide récupérée par filtration. Après plusieurs lavages à l'eau milli-Q dégazée, la phase solide est séchée dans un dessiccateur sous vide.

Quel que soit le mode de synthèse, le stockage des échantillons avant leur utilisation est réduit au maximum afin d'éviter toute oxydation fortuite.

II.2.3. Expériences d'oxydation de la mackinawite

Après séchage sous vide, les échantillons de mackinawite sont exposés à l'atmosphère ambiante (température ambiante) sur une période de plusieurs mois. Les échantillons sont alors analysés au moyen des techniques préalablement décrites à des intervalles de temps réguliers (de 5 minutes à 6 mois) afin de suivre l'évolution des propriétés physico-chimiques au contact de l'oxygène de l'air. Il est important de noter ici que le suivi de l'oxydation par XPS a eu lieu à l'air synthétique (20%O_2, 80%N_2), la surface étant particulièrement sensible aux contaminants présents dans l'atmosphère.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

CHAPITRE III

Propriétés physico-chimiques de la mackinawite

Chapitre III. Propriétés physico-chimiques de la mackinawite

Ce troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés physico-chimiques de la mackinawite. Ce travail s'est avéré pleinement justifié au regard des données peu nombreuses et souvent contradictoires de la littérature. Ces propriétés sont établies pour l'état initial, défini ici comme l'état caractérisant la mackinawite immédiatement après synthèse et au cours de l'oxydation à l'air. Le premier paragraphe concerne les propriétés magnétiques et structurales et le second propose les propriétés chimiques de la surface ainsi que de l'interface solide/solution.

III.1. Propriétés magnétiques et structurales

Les propriétés structurales et magnétiques de la mackinawite à l'état initial et leur évolution au cours des expériences d'oxydation à l'air sont établies à partir des analyses par diffraction des rayons X, par microscopie électronique en transmission et par spectrométrie Mössbauer.

III.1.1. Etat initial

III.1.1.a. Etude par DRX

La figure I.14. présente les diffractogrammes d'échantillons de mackinawite préparés à partir d'un sel ferreux et de fer métallique selon les modes opératoires décrits au paragraphe 2 du chapitre précédent. Les distances interréticulaires calculées à partir de la figure I.14. sont rapportées dans le tableau I.b. et comparées à celles obtenues pour un échantillon de mackinawite naturelle.

Le diffractogramme relatif à l'échantillon synthétisé à partir d'un sel ferreux (figure I.14.a) est caractéristique d'une phase mal cristallisée : les raies sont peu intenses et larges. Les paramètres de maille, calculés à partir des données du tableau I.b., sont a=b=3,67 Å et c=5,32 Å. Les paramètres a et b correspondent à ceux de la littérature (Kouvo *et al.*, 1963).

Par contre, le paramètre c mesuré est plus grand, ce qui indique une augmentation de la distance séparant les plans (001). On peut alors se demander si la mauvaise cristallinité de l'échantillon ne pourrait pas induire un décalage des plans (001) et expliquer ce résultat. Un tel paramètre de maille n'a à notre connaissance jamais été rapporté dans la littérature. Vaughan (1971) a toutefois suggéré que la mackinawite était susceptible d'accueillir dans sa structure des cations de rayon atomique voisin de celui du fer (II) (comme le cobalt, le nickel ou le cuivre), ce qui pourrait ainsi affecter le paramètre c. Aucune preuve n'a pour l'instant pu être établie quant à l'existence de cations provenant de la synthèse dans la structure de la mackinawite pour expliquer ce résultat.

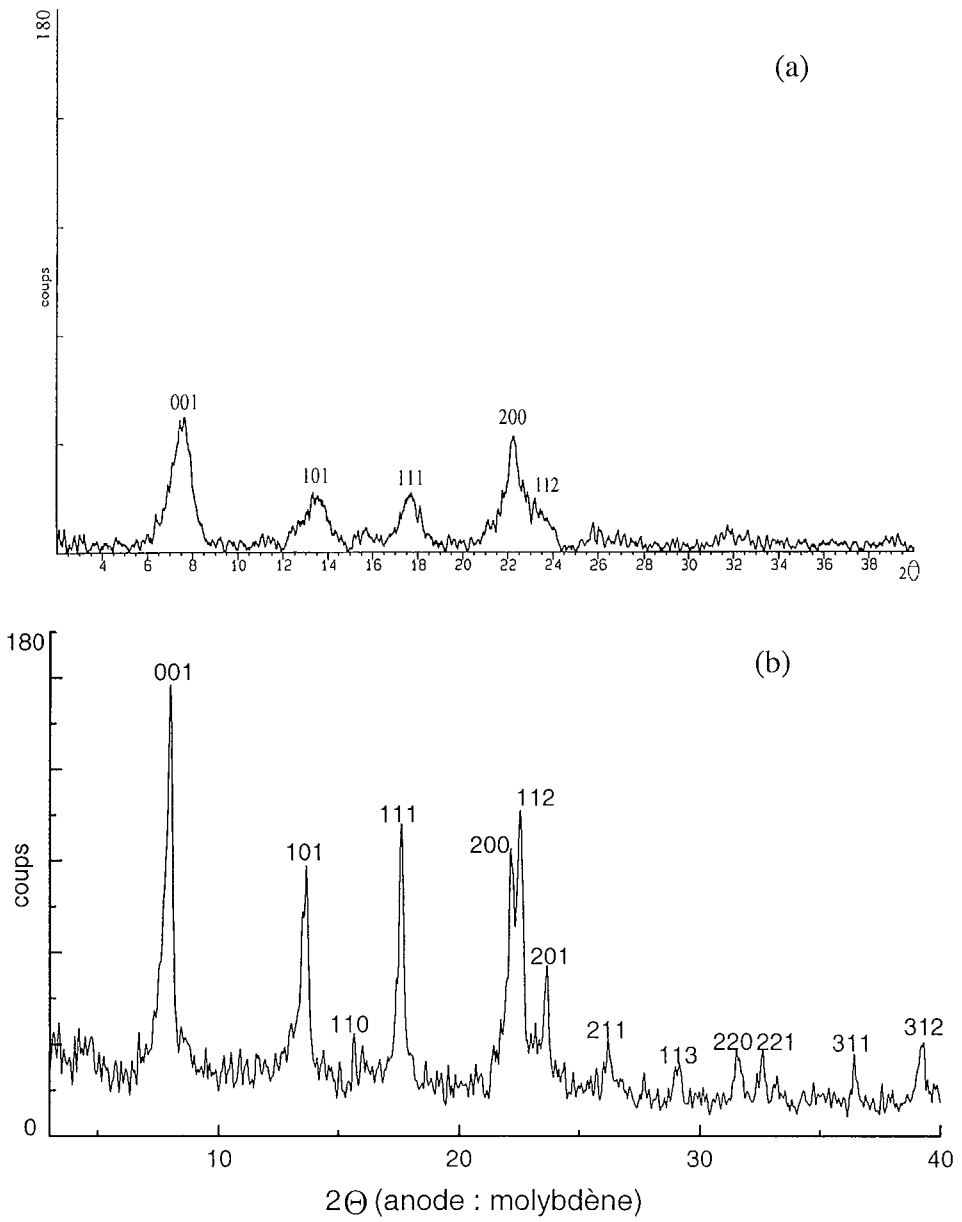


Figure I.14. : Diffractogrammes relatifs à : (a) un échantillon synthétisé à partir de fer (II) et de soufre (-II) et (b) un échantillon synthétisé à partir de fer (0) et de soufre (-II).

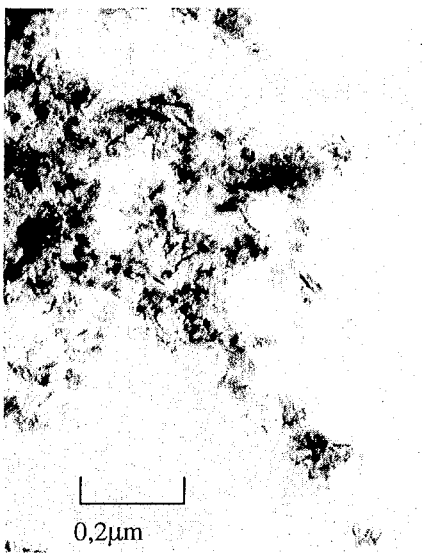
Le diffractogramme correspondant à l'échantillon de mackinawite synthétisé à partir de fer métallique (figure I.14.b.) est très différent de celui obtenu à partir d'un sel ferreux : les raies sont fines et intenses et leur position est en accord avec les résultats de la littérature (tableau I.b.) : les paramètres de maille a=b=3,6664 Å et c=5,0495 Å sont identiques à ceux d'un échantillon de mackinawite naturelle.

hkl	mackinawite synthétisée à partir de fer (II) d(Å)	mackinawite synthétisée à partir de fer (0) d(Å)	mackinawite naturelle (Kouvo *et al.*, 1963) d(Å)
001	5,32	5,0495	5,030
101	3,01	2,9677	2,970
111	2,29	2,3061	2,310
200	1,83	1,8332	1,838
112	1,80	1,8059	1,808
201	/	1,7262	1,725
211	/	1,5605	1,562
103	/	1,5231	1,524
113	/	1,4100	1,409
220	/	1,2992	1,300
221	/	1,2559	1,258
203	/	1,2385	1,240
213	/	1,1742	1,174
114	/	1,1333	1,133
311	/	1,1304	1,130
312	/	1,0534	1,055

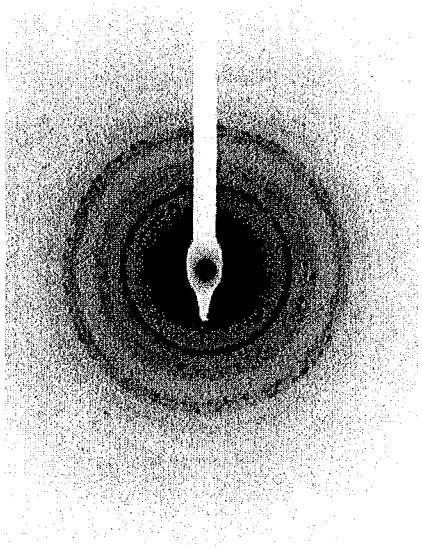
Tableau I.b. : Résultats de diffraction des rayons X pour les échantillons synthétisés à partir de fer (II) et de fer (0) et comparaison à un échantillon de mackinawite naturelle.

III.1.1.b. Etude par MET

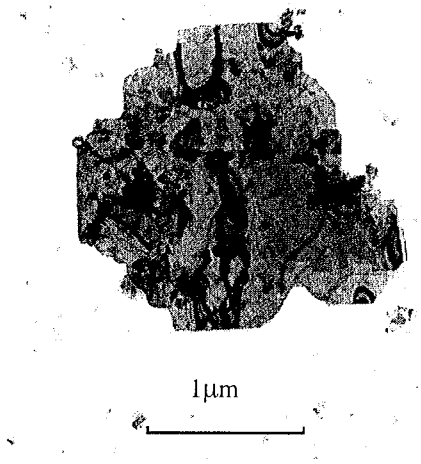
La figure I.15. présente les microphotographies ainsi que les clichés de diffraction des particules de mackinawite obtenues à partir des deux modes de synthèse.



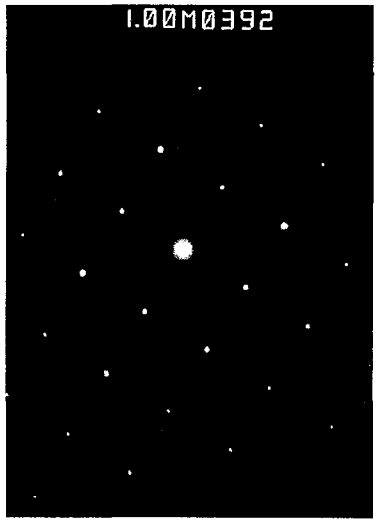
(a) Microphotographie d'un échantillon de mackinawite synthétisé à partir de fer (II).



(b) Cliché de diffraction d'un échantillon de mackinawite synthétisé à partir de fer (II).



(c) Microphotographie d'un échantillon de mackinawite synthétisé à partir de fer (0).



(d) Cliché de diffraction d'un échantillon de mackinawite synthétisé à partir de fer (0); axe de zone [001].

Figure I.15. : Microphotographies et clichés de diffraction d'un échantillon de mackinawite synthétisé à partir de fer (II) (a et b) et à partir de fer (0) (c et d).

La morphologie des particules s'avère très différente d'un mode de synthèse à l'autre : dans le cas de la synthèse à partir d'un sel ferreux, les particules, irrégulières, sont de très petite taille (de l'ordre du nm) et se présentent sous forme d'agrégats importants.

Dans le cas de la synthèse à partir de fer métallique, les particules sont de taille plus importante, de l'ordre du micromètre (de 1 à 2 μm) et sont beaucoup plus régulières; ces particules apparaissent également très souvent sous forme d'agrégats.

De même, les clichés de diffraction sont très différents : celui correspondant à l'échantillon préparé à partir de sel ferreux est constitué d'anneaux (figure I.15.b.), ce qui est caractéristique d'un échantillon mal cristallisé; les distances interréticulaires calculées à partir de ce cliché sont proches de celles obtenues par DRX (tableau I.c.) : la valeur des paramètres a et b est en accord avec la littérature alors que le paramètre c est sensiblement plus grand. L'écart sur le paramètre c observé par MET et DRX s'explique par le fait que la cristallinité de l'échantillon obtenu par ce mode de synthèse est mal contrôlée et varie donc d'une synthèse à l'autre.

hkl	d_{hkl} expérimental (Å)
001	5,2087
101	2,9950
111	2,3038
200	1,8151
201	1,7142

Tableau I.c. : Distances interréticulaires calculées à partir du cliché I.15.b.; a=b=3,66 Å et c=5,21 Å.

Le cliché de diffraction de la mackinawite synthétisée à partir de fer métallique (figure I.15.d.) est quant à lui caractéristique d'une phase bien cristallisée. Les distances interréticulaires calculées à partir de ce cliché permettent d'identifier les cristaux de mackinawite selon l'axe de zone [001]. Les paramètres de maille sont en bon accord avec l'étude par DRX et les valeurs rapportées dans la littérature (tableau I.d.).

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

hkl	d_{hkl} expérimental (Å)
110	2,6043
200	1,8430
220	1,3022

Tableau I.d. : Distances interréticulaires obtenues à partir du cliché I.15.d..

L'analyse élémentaire a été réalisée sur des échantillons issus des deux modes de synthèse. L'analyse de plusieurs grains a mis en évidence qu'ils sont constitués uniquement de fer et de soufre dans un même rapport S/Fe de 0,99 ± 0,08. Cette composition est en accord avec celle rapportée dans la littérature, FeS_{1-x} avec $0<x<0,07$ (Vaughan et Craig, 1978). Le rapport Fe/S étant très proche de 1, la notation FeS sera utilisée pour la suite de cette étude.

Il apparaît ainsi clairement au regard des études structurales par diffraction que les deux modes de synthèse ne sont pas équivalents du point de vue de la cristallinité de la phase formée : la mackinawite la mieux cristallisée est celle obtenue lorsqu'une solution de soufre (-II) est ajoutée à une solution contenant du fer (0). C'est donc à ce second mode de synthèse que nous allons à présent consacrer la suite de cette étude.

III.1.1.c. Etude par TMS

L'étude par spectrométrie Mössbauer est rendue possible par la présence d'atomes de fer dans la structure de la mackinawite; elle apporte des informations complémentaires aux études par diffraction précédentes.

Les spectres Mössbauer d'un échantillon de mackinawite à température ambiante et à 11 K sont présentés sur la figure I.16. et les paramètres hyperfins sont regroupés dans le tableau I.e..

Composantes	δ (mm s^{-1})	ΔE_Q (mm s^{-1})	Γ (mm s^{-1})	Abondance relative (%)
Singulet S_1	0,42	-	0,36	52
Doublet D_1	0,13	0,38	0,36	19
Doublet D_2	0,41	0,64	0,36	29

Tableau I.e. : Paramètres Mössbauer de la mackinawite synthétisée à partir de fer métallique, T=295 K. δ est le déplacement isomérique par rapport au fer métallique, ΔE_Q l'éclatement quadripolaire et Γ la largeur à mi-hauteur des raies.

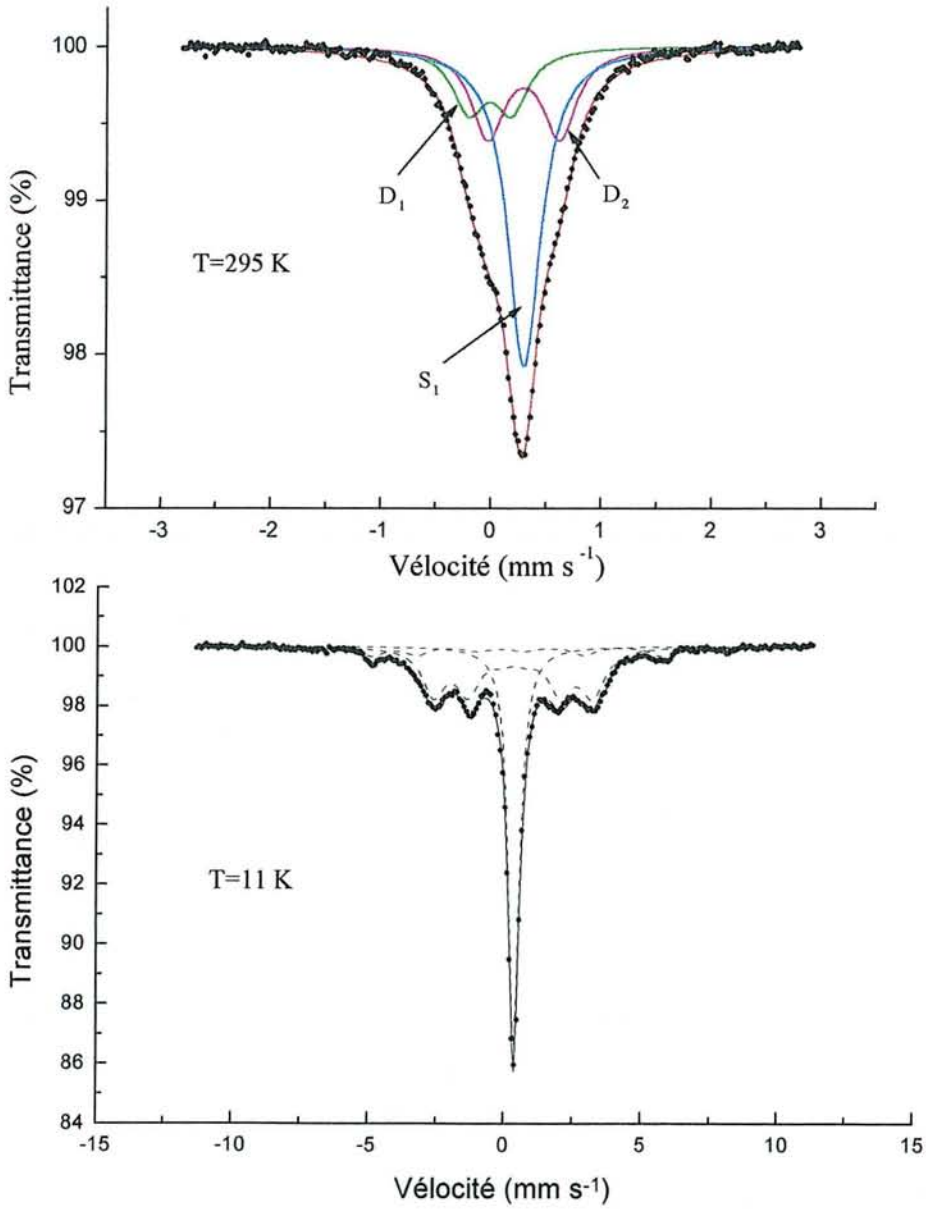


Figure I.16. : Spectres Mössbauer de l'échantillon à l'état initial à 295 K et 11 K.

Dans l'hypothèse où la mackinawite serait constituée uniquement d'atomes de fer (II) en site tétraédrique régulier c'est-à-dire comportant un environnement unique, un spectre Mössbauer à une seule composante devrait être obtenu, un singulet en l'occurrence. Or, les spectres présentés ici sont constitués de toute évidence de plusieurs composantes et leur interprétation s'avère plus complexe.

Le spectre à température ambiante est constitué de deux doublets et d'un singulet, révélant la présence de trois sites différents pour les atomes de fer. Le singulet S_1 est caractéristique d'un environnement isotrope et peut être attribué aux atomes de fer se trouvant dans des sites tétraédriques réguliers, en accord avec la structure cristallographique (paragraphe I.1.1). De plus, la valeur du déplacement isomérique (δ = 0,42 mm s^{-1}) est caractéristique d'atomes de fer au degré d'oxydation (+II) dans la configuration bas spin.

Par ailleurs, le doublet D_1 a quant à lui un déplacement isomérique différent de celui de S_1, caractérisant ainsi des atomes de fer à un degré d'oxydation différent; la faible valeur de δ suggère qu'il s'agit d'atomes de fer (III) dans la configuration bas spin. Il est difficile dans le cas des composés bas spin de discriminer entre les sites tétraédriques et octaédriques en se basant uniquement sur la seule valeur de l'éclatement quadrupolaire. Bien qu'il ne soit pas possible d'éliminer formellement l'une de ces deux possibilités, une étude EXAFS menée sur un échantillon de mackinawite synthétisé à partir de fer métallique semble indiquer que les atomes de fer seraient uniquement en site tétraédrique (Lennie et Vaughan, 1996). D_1 pourrait être alors attribué à des atomes de fer (III) bas spin en site tétraédrique.

Enfin, le doublet D_2 a le même déplacement isomérique que le singulet S_1, caractérisant également des atomes de fer (II) bas spin en site tétraédrique. Son éclatement quadrupolaire non nul pourrait signifier que ces atomes de fer sont en site tétraédrique non régulier. Une interprétation possible serait que les atomes de fer (II) en site tétraédrique auraient dans leur deuxième sphère de coordination un atome de fer (III).

En résumé, il est proposé d'interpréter ce premier spectre obtenu à température ambiante de la manière suivante :

- Le singulet S_1 est attribué à des atomes de fer (II) bas spin en site tétraédrique régulier
- Le doublet D_1 est attribué à des atomes de fer (III) bas spin en site tétraédrique
- Le doublet D_2 est attribué à des atomes de fer (II) bas spin en site tétraédrique ayant pour plus proche voisin un atome de fer (III).

Ainsi, 80 % des atomes de fer sont du fer (II) et les 20 % restant sont sous forme de fer (III).

Le spectre à basse température (11 K) de la figure I.16. est constitué d'un singulet et de deux sextuplets et indique ainsi que la mackinawite s'ordonne magnétiquement lorsque l'on abaisse la température.

La valeur du déplacement isomérique du singulet S_1 augmente de 0,42 à 0,53 mm s^{-1} par effet Doppler du second ordre. Cette composante supplémentaire au déplacement isomérique provient du fait que la vitesse quadratique moyenne de déplacement des atomes est non nulle. Cet effet se traduit ainsi par un déplacement global des raies Mössbauer qui augmente quand la température diminue (Eymery et Teillet, 1994).

Les deux sextuplets se différencient par leur valeur de champs hyperfins de 181 kOe et 329 kOe et peuvent être attribués à du fer (II) et du fer (III) respectivement en accord avec le spectre obtenu à température ambiante. Il est important de noter ici que les paramètres hyperfins de ces sextuplets sont différents de ceux attribués à des oxydes de fer dont le champ hyperfin est beaucoup plus élevé (de l'ordre de 500 kOe à 11 K).

Les propriétés magnétiques et structurales de la mackinawite n'ont été que très rarement étudiées par spectrométrie Mössbauer : trois études ont été à notre connaissance rapportées dans la littérature et font apparaître de nombreuses divergences. Bertaut (1965) a obtenu un singulet jusqu'à 1,7 K; Vaughan et Ridout (1971) ont également obtenu un singulet à 4,2 K, mais cette fois accompagné de sextuplets de faible intensité attribués à de la greigite et à du fer métallique inhérent à la synthèse. Par contre, Morice *et al.* (1969) obtiennent un spectre à température ambiante constitué de trois sextuplets correspondant à des sites distincts dus à une distribution non aléatoire des sites vacants au voisinage du fer. Le singulet obtenu dans cette étude à 11 K est en accord avec les études de Bertaut (1965) et de Vaughan et Ridout (1971). Toutefois, l'enregistrement des spectres sur une large gamme de vitesse (± 11 mm s^{-1}) n'a probablement pas permis à ces auteurs de détecter d'autres composantes.

Il est important de souligner ici que d'une manière générale, les composés en configuration bas spin n'ont pas donné lieu à une étude exhaustive dans la littérature. En plus des rares exemples cités ci-dessus on peut mentionner la pyrite et les ferrocyanures pour lesquels les atomes de fer sont en configuration bas spin et en site octaédrique.

III.1.2. Oxydation à l'air

III.1.2.a. Etude par DRX

La figure I.17. présente les diffractogrammes d'un échantillon de mackinawite synthétisé à partir de fer (0) pour des périodes d'oxydation allant de 7 à 180 jours. Pour comparaison, le diffractogramme relatif à de la mackinawite à l'état initial est également représenté.

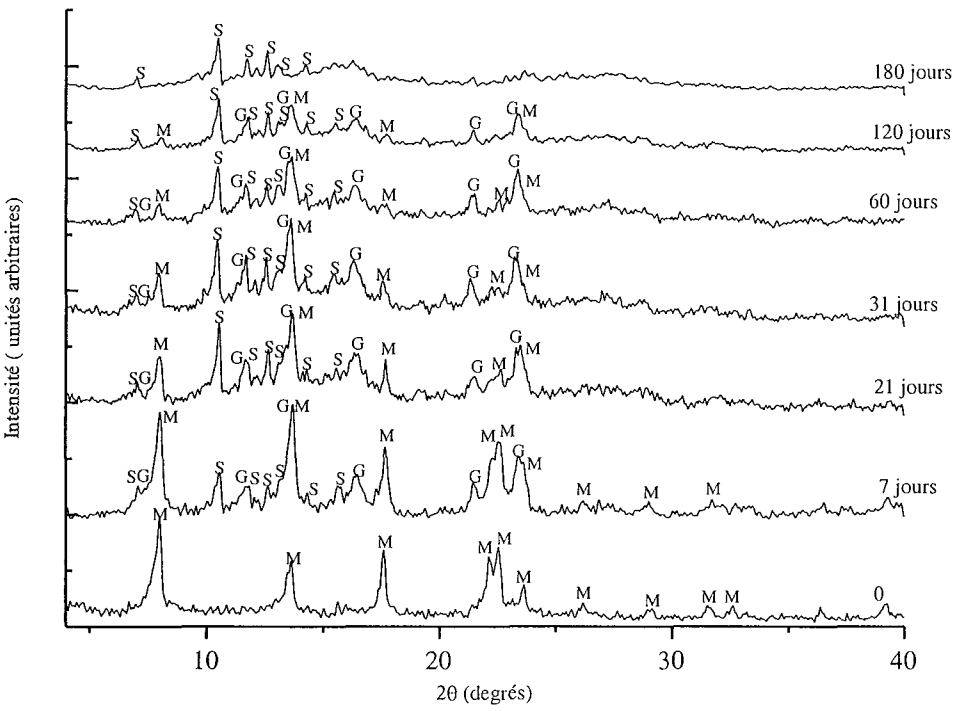


Figure I.17. : Diffractogrammes correspondant à des échantillons de mackinawite après différents temps d'oxydation. M désigne les raies relatives à la mackinawite, S au soufre élémentaire et G à la greigite.

Avant 7 jours d'oxydation, aucune modification notable des diffractogrammes n'apparaît, ceux-ci correspondant au diffractogramme de l'état initial pour lequel seules les raies de diffraction de la mackinawite sont présentes. De nouvelles raies sont observées de manière évidente après 7 jours d'oxydation à l'air ambiant : elles sont caractéristiques de la greigite Fe_3S_4 d'une part et du soufre élémentaire d'autre part. L'augmentation de l'intensité de ces nouvelles raies est ainsi accompagnée de la diminution de celles relatives à la mackinawite jusqu'à 31 jours d'oxydation. A partir de 31 jours d'oxydation, l'intensité des raies relatives au soufre continue d'augmenter alors que celles concernant la mackinawite et la

greigite diminuent jusqu'à disparition : après 6 mois d'oxydation, le soufre élémentaire est la seule phase observée par diffraction des rayons X, la greigite et la mackinawite ayant disparu du diffractogramme.

Cette étude met ainsi en évidence la formation de soufre élémentaire et de greigite, celle-ci étant un produit intermédiaire formé au cours de l'oxydation à l'air de la mackinawite.

III.1.2.b. Etude par microscopie électronique à transmission

L'étude par MET d'échantillons de mackinawite oxydés sur une période allant de 7 à 180 jours a permis d'établir deux clichés de diffraction différents. Nous avons choisi de présenter sur la figure I.18. ceux obtenus pour une période d'oxydation de 31 jours.

(a) (b)

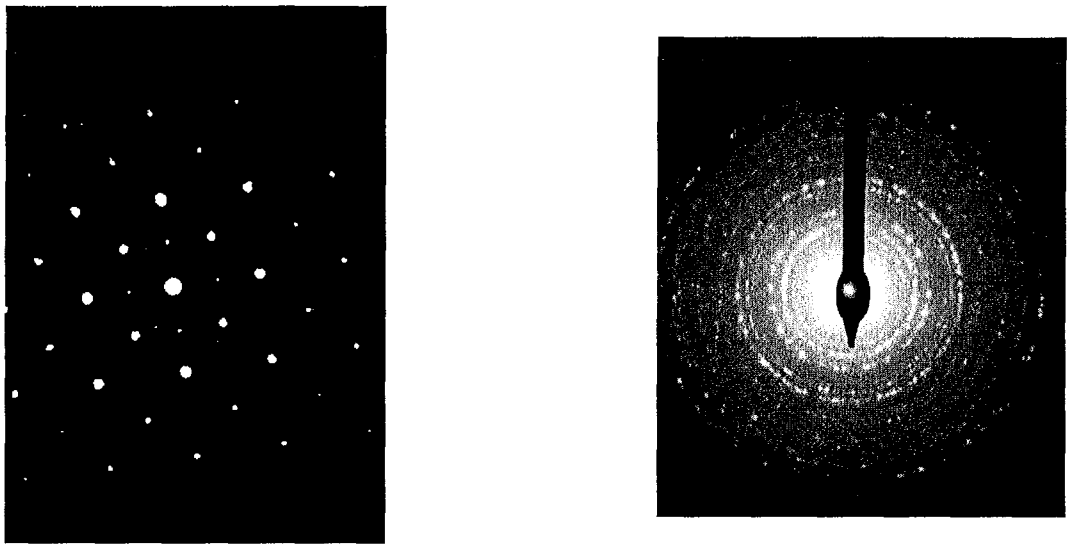


Figure I.18. : Clichés de diffraction d'un échantillon de mackinawite oxydé 31 jours.
(a) phase correspondant au mélange mackinawite/greigite
(b) phase relative à un ou plusieurs (oxyhdr)oxyde(s) de fer.

Le premier cliché de diffraction (figure I.18.a.) est caractéristique d'un échantillon monocristallin. On distingue très nettement les taches de diffraction relatives à la mackinawite (figure I.15.d.) auxquelles viennent s'ajouter de nouvelles taches de diffraction, indiquant ainsi l'apparition d'une nouvelle phase. Les distances interréticulaires calculées à partir de ce cliché sont présentées dans le tableau I.f. et permettent d'identifier la greigite selon l'axe de zone [001], en accord avec l'étude précédente par diffraction des rayons X.

d_{hkl} (Å) expérimental	d_{hkl} (Å) théorique de la mackinawite	d_{hkl} (Å) théorique de la greigite
3,51		d_{220}=3,492
2,89		d_{222}=2,851
2,48	d_{002}=2,5166	d_{400}=2,469
1,86	d_{200}=1,8368	
1,76		d_{440}=1,746
1,43		d_{444}=1,4255
1,312	d_{220}=1,2988	d_{642}=1,3197

Tableau I.f. : Distances interréticulaires obtenues à partir du cliché I.18.a.

Ce premier cliché de diffraction traduit ainsi la transformation partielle de la mackinawite en greigite. Dé plus, il met clairement en évidence une relation d'épitaxie existant entre les réseaux cristallins de la mackinawite et de la greigite, illustrée sur le schéma de la figure I.19..

- Le plan (001) de la mackinawite est parallèle au plan (001) de la greigite
- La direction [110] de la mackinawite est perpendiculaire à la direction [100] de la greigite.

Cette relation d'épitaxie a également été observée par Lennie *et al.* (1997) lors de la transformation de la mackinawite en greigite à 373 K.

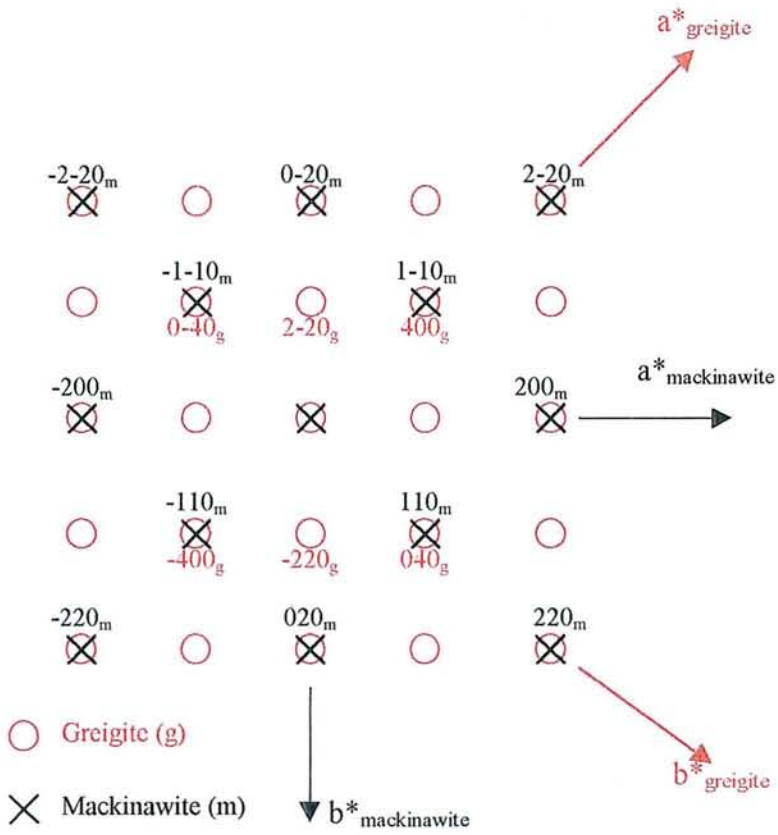


Figure I.19 : Schéma établi à partir du cliché de diffraction I.18.a. et illustrant la relation d'épitaxie entre les réseaux réciproques de la mackinawite et de la greigite.

Le deuxième cliché de diffraction (figure I.18.b.) est constitué d'anneaux diffus, ce qui est caractéristique d'un échantillon polycristallin mal cristallisé. La mauvaise cristallinité du matériau rend son identification délicate. Toutefois, l'analyse élémentaire de cette phase indique qu'elle n'est constituée que de fer et d'oxygène : il s'agit donc d'un (oxyhydr)oxyde de fer. De plus, les distances interréticulaires, calculées à partir de ce cliché de diffraction sont présentées dans le tableau I.g. et permettent de suggérer qu'il s'agirait de magnétite Fe_3O_4, oxyde de fer de structure spinelle inverse, analogue de la greigite. Toutefois, des réflections ne correspondant pas à la magnétite sont également présentes : elles pourraient être attribuées à un autre oxyde de fer, la goethite, α-FeOOH.

Echantillon	Magnétite (Fe_3O_4)			Goethite (α-FeOOH)
d_{hkl} calculé (Å)	d (Å)	hkl	I	
4,75	4,85	1 1 1	8	
4,16				(1 1 0) de la goethite ?
2,93	2,967	2 2 0	30	
2,49	2,532	3 1 1	100	
?	2,4243	2 2 2	8	
2,27				(1 2 1) de la goethite ?
2,04	2,0993	4 0 0	20	
1,75	1,7146	4 2 2	10	
?	1,6158	5 1 1	30	
1,45	1,4845	4 4 0	40	
?	1,2807	5 3 3	10	
1,08	1,0930		12	

Tableau I.g. : Distances interréticulaires d'un échantillon oxydé 31 jours (phase oxyde de fer) en comparaison avec celles de la magnétite.

Ainsi, pour une période allant de 7 à 180 jours, les clichés de diffraction mettent en évidence la transformation partielle de la mackinawite en greigite, ainsi que la formation d'un oxyde de fer, la magnétite. Il est à noter qu'un mélange magnétite/goethite ne peut pas être exclu.

Au-delà de 180 jours d'oxydation, seul le deuxième cliché de diffraction identique à la figure I.18.b. est observé; la mackinawite et la greigite ont donc bien disparu, ce résultat étant en accord avec l'étude précédente par diffraction des rayons X.

III.1.2.c. Etude par TMS

D'une manière générale, l'interprétation des spectres Mössbauer des échantillons de mackinawite oxydés s'avère difficile en raison de la présence simultanée de plusieurs phases. Les études par diffraction des rayons X et microscopie électronique à transmission ont indiqué

qu'il s'agit à la fois de sulfures de fer, la mackinawite et la greigite et d'un ou plusieurs oxydes de fer, la magnétite et éventuellement la goethite.

La figure I.20. présente le spectre Mössbauer mesuré à température ambiante d'un échantillon de mackinawite oxydé 14 jours et la figure I.21., les spectres mesurés à température ambiante et à 11 K pour une période d'oxydation de 180 jours. Les paramètres hyperfins relatifs à ces spectres sont regroupés dans le tableau I.h.

Echantillon	Environnement	δ (mm s^{-1})	Δ (mm s^{-1})	H (kOe)	Γ (mm s^{-1})
Oxydation de 14 jours	S_1	0,37	/	/	0,33
(295 K)	D_1	0,34	0,85	/	0,34
	D_2	0,35	0,49	/	0,33
	S_{t1}	0,32	/	252	0,44
Oxydation de 6 mois	D_1	0,32	0,46	/	0,26
(295 K)	D_2	0,31	0,80	/	0,26
Oxydation de 6 mois	S_{t1}	0,47	-0,10	498	0,51
(12 K)	S_{t2}	0,43	-0,10	484	0,32
	S_{t3}	0,49	-0,05	369	0,61
	S_{t4}	0,70	/	499	0,24
	S_{t5}	0,46	/	434	0,86

Tableau I.h. : Paramètres Mössbauer des échantillons obtenus après 14 jours et 6 mois d'oxydation.

Le spectre d'un échantillon de mackinawite oxydé 14 jours (figure I.20.) est constitué de 4 composantes : un singulet S_1, 2 doublets D_1 et D_2 ainsi qu'un sextuplet S_{t1}.

La présence simultanée de composantes magnétiques et non magnétiques souligne l'hétérogénéité de l'échantillon étudié avec la superposition probable des composantes relatives aux différentes phases. Ainsi, s'il n'est pas possible d'effectuer une interprétation très précise de ce spectre, on note toutefois la présence du singulet S_1 précédemment attribué aux atomes de fer (II) bas spin en site tétraédrique et caractéristique de la mackinawite. De plus, les paramètres hyperfins des composantes D_1, D_2 et S_{t1} sont en bon accord avec ceux proposés par Morice *et al.* (1969) pour la greigite synthétique. Cependant, même si la valeur du champ hyperfin S_{t1}, attribué à la greigite, est bien inférieure à celle attendue dans le cas de la magnétite (Stanjek et Murad, 1994), il est délicat de discriminer entre ces deux composés à température ambiante en raison de leur structure cristallographique très proche et encore plus

dans le cadre de cette étude où une autre phase, la mackinawite, ajoute une difficulté supplémentaire à l'interprétation du spectre.

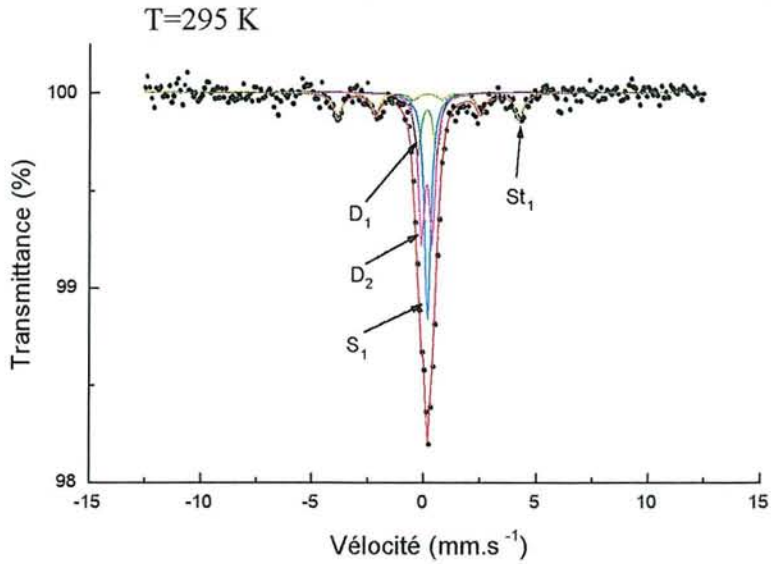


Figure I.20 : Spectre Mössbauer après 14 jours d'oxydation.

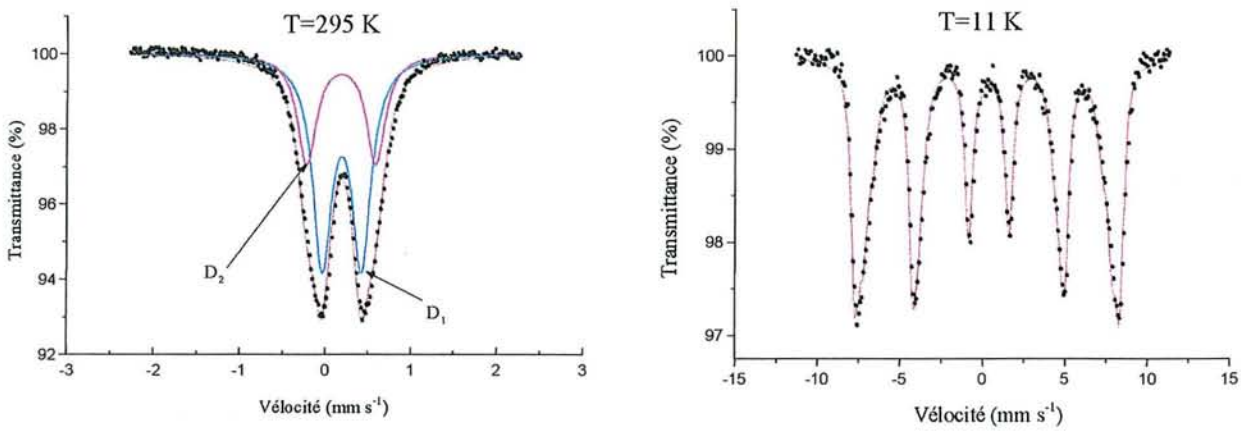


Figure I.21. : Spectres Mössbauer à 295 K et 11 K, obtenus après 180 jours d'oxydation.

Le spectre à 295 K d'un échantillon de mackinawite oxydé 180 jours est constitué de deux doublets (figure I.21.). Les études MET et DRX précédentes suggèrent qu'il s'agit d'un (oxyhydr)oxyde de fer, la magnétite et éventuellement la goethite. L'obtention de doublets pour les oxydes de fer dont la taille des particules est inférieure à 10 nm peut être attribuée à l'apparition du superparamagnétisme (Hartridge *et al.*,1997), conduisant à des particules monodomaines magnétiques dont l'aimantation peut fluctuer entre différentes directions. Par exemple, Hartridge *et al.* (1997) ont étudié les spectres Mössbauer de magnétite à température

ambiante pour des tailles de particules allant de 8 à 50 nm. Ils ont ainsi démontré que l'éclatement quadrupolaire augmente quand la taille des cristallites diminue et que le spectre se présente sous forme de doublets aux plus petites tailles et de sextuplets pour les plus grandes. D'une manière générale, quel que soit l'oxyde de fer considéré, les spectres apparaissent alors sous forme de doublets aux plus petites tailles et il n'est pas possible de discriminer entre les différents oxydes.

Cependant, la relaxation superparamagnétique peut être éliminée en abaissant la température. Le spectre ainsi obtenu à 11 K (figure I.22.) est complexe et est décomposé à l'aide de 5 sextuplets. Srivastava (1981) a également proposé une décomposition du spectre de la magnétite à 4,2 K en 5 sextuplets. Toutefois, les champs hyperfins sont sensiblement différents. Cette différence est probablement liée à la taille des particules. Hartridge *et al.* (1997) trouvent des champs hyperfins pour la magnétite variant de 452 kOe à 486 kOe selon la taille des particules.

Le spectre d'un échantillon de mackinawite oxydé 6 mois peut raisonnablement être attribué à de la magnétite. Il est important de noter qu'un mélange magnétite/goethite ne peut toujours pas être exclu.

III.2. Propriétés chimiques et électrochimiques de surface

Nous allons à présent nous intéresser aux propriétés de surface et de l'interface mackinawite/solution. Les résultats présentés dans ce second paragraphe ne concernent que la mackinawite synthétisée à partir de fer (0).

III.2.1. Etude par XPS

III.2.1.a. Caractérisation de l'état initial de surface

L'interprétation des spectres XPS du $Fe(2p_{3/2})$, du S(2p) et de l'O(1s) est effectuée à partir du tableau I.i. qui regroupe les valeurs des énergies de liaison de la littérature relatives à la pyrite, à la mackinawite, à la pyrrhotite ainsi qu'à leurs produits d'oxydation.

Aucune correction d'effet de charge n'a été nécessaire pour l'état initial.

Composantes	Energies de liaison (eV)	Références
$Fe(2p_{3/2})$		
Fe(II)-S	707,0	Mycroft *et al.*, 1990
	707,1	Pratt *et al.*, 1994b
	707,3	Herbert *et al.*, 1998
Fe(II)-O	709,5	McIntyre et Zetaruk, 1977
	709,0	Thomas *et al.*, 1998
Fe(III)-S	709,2[a]	Pratt *et al.*, 1994b
	709,15[a]	Herbert *et al.*, 1998
	708,75[a]	Nesbitt *et al.*, 1998
Fe(III)-O	710,3[a]	Nesbitt et Muir, 1994
	710,45[a]	Pratt *et al.*, 1994b
	710,8[a]	Schaufuß *et al.*, 1998
$S(2p_{3/2})$		
S(-II)	161,3	Pratt *et al.*, 1994b
	160,9	Herbert *et al.*, 1998
S_n^{2-}	163,6	Nesbitt et Muir, 1994
	163,4	Thomas *et al.*, 1998
S(0)	164,0	Thomas *et al.*, 1998
$S_xO_y^{2-}$	164,2	Thomas *et al.*, 1998
S(VI)	168,1	Thomas *et al.*, 1998
O(1s)		
Oxyde	529,8	Jones *et al.*, 1992
Hydroxyde	531,4	McIntyre et Zetaruk, 1997
	530,9	Harvey et Linton,1981
H_2O adsorbée	532,6	Pratt *et al.*, 1997

Tableau I.i. : Energies de liaison des sulfures de fer et de leurs produits d'oxydation; a : énergie de liaison du pic principal de la structure multiplet.

Spectre du niveau fer $2p_{3/2}$

Le spectre du Fe ($2p_{3/2}$) présenté sur la figure I.22. a été décomposé en faisant l'hypothèse de la présence de trois environnements distincts pour le fer :

- La première composante, prépondérante, est située à 707,0 ± 0,1 eV et correspond à des atomes de fer (II) liés à du soufre, en accord avec la structure cristallographique de la mackinawite. Il a été choisi de décomposer le Fe(II)-S en une seule composante, sans structure multiplet, ce point étant discuté ci-après.
- La deuxième composante correspond à du Fe(III) lié à du soufre et se présente sous la forme d'une structure multiplet. En effet, il existe un électron non apparié sur le niveau t_2, entraînant un couplage avec un des électrons p rendu célibataire après le processus de photoémission. La structure multiplet est décrite par un pic principal à 708,5 ± 0,1 eV et trois pics séparés de 1 eV et dont les aires sont dans le rapport 0,68, 0,24 et 0,11 par rapport au pic principal. Les largeurs à mi-hauteur des pics sont supposées égales. Herbert *et al.* (1998) et Pratt *et al.* (1994a) ont également appliqué cette décomposition en structure multiplet pour la mackinawite et la pyrrhotite respectivement.
- La troisième composante est attribuée à du Fe(II) lié à de l'oxygène et est située à 709,0 ± 0,1 eV. Eggleston *et al.* (1996) ont également observé la composante Fe(II)-O dans le cas de la pyrite, suite à une brève exposition à l'oxygène de l'air et avant que l'oxydation du fer n'ait lieu. Par ailleurs, la présence d'une composante Fe(II)-O peut également résulter de l'hydroxylation de la surface.

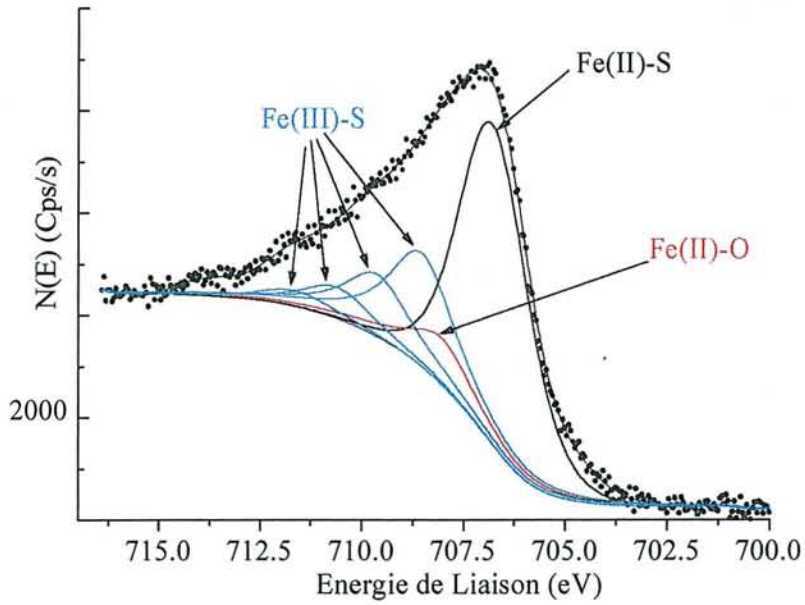


Figure I.22. : Spectre XPS du Fe($2p_{3/2}$) de la mackinawite à l'état initial.

La présence de fer (II) et de fer (III) liés à du soufre suggère que la mackinawite est oxydée en surface. Herbert *et al.* (1998) ont également observé la présence de ces deux espèces en surface de la mackinawite et proposent que le minéral acquiert des propriétés de surface proches de celles de la greigite. Or, comme les atomes de fer (II) de la greigite sont en site octaédrique uniquement et dans la configuration bas spin, tous les électrons sont appariés et ne donnent pas lieu à une structure multiplet. Une décomposition en un seul pic pour le Fe(II)-S est alors privilégiée dans le cadre de cette étude.

L'élargissement du spectre Fe($2p_{3/2}$) vers les énergies de liaison élevées a donné lieu à différentes interprétations dans la littérature. Si Herbert *et al.* (1998) attribuent l'allure du spectre à la présence de la structure multiplet de la composante Fe(III)-S, Lennie et Vaughan (1996) considèrent que l'asymétrie du pic est due à la présence d'une forte conductivité dans le plan (001) de la mackinawite, qui découle des interactions Fe-Fe. Néanmoins, la décomposition du spectre en utilisant les composantes Fe(III)-S et Fe(II)-O est en accord avec les résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer d'une part et le spectre O(1s) d'autre part (*vide infra*); c'est pourquoi cette interprétation est proposée ici.

Spectre du niveau soufre 2p

Chaque composante du soufre est constituée des pics $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ provenant du couplage spin-orbite. Ces deux pics sont séparés de 1,2 eV et le rapport des aires est de 0,5. Les largeurs à mi-hauteur sont supposées être égales. Trois doublets sont nécessaires pour décomposer le spectre de la figure I.23. :

- La première contribution est située à 161,3 ± 0,1 eV et correspond au soufre au degré d'oxydation (-II) de la mackinawite. Ce doublet représente 80 % du spectre du soufre.
- La deuxième est localisée à 163,2 ± 0,1 eV et est caractéristique des polysulfures, S_n^{2-}.

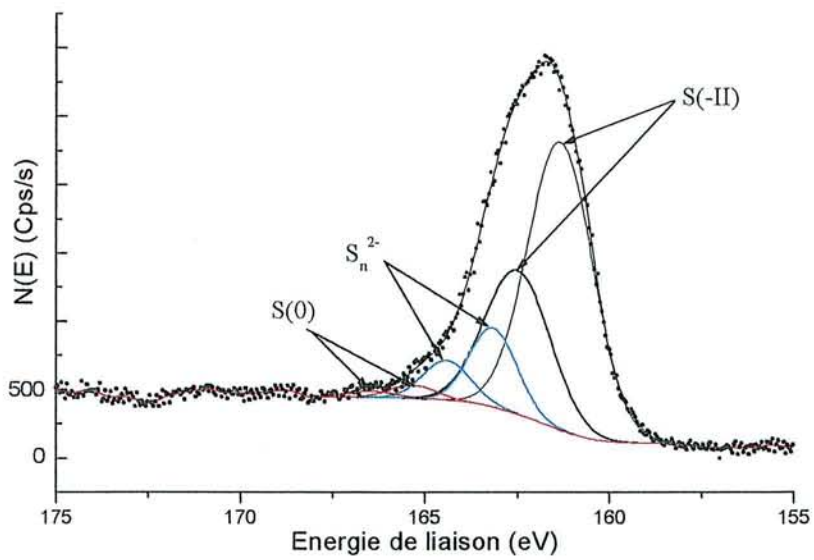


Figure I.23. : Spectre XPS du soufre 2p de la mackinawite à l'état initial.

- La troisième, qui est située à 165,3 ± 0,1 eV est relative au soufre élémentaire. Afin de confirmer l'attribution de cette dernière composante, une expérience a été réalisée à basse température (−180°C). En effet, le soufre élémentaire se sublime sous vide et à température ambiante dans les chambres de préparation et d'analyse de l'appareil. Le spectre ainsi obtenu est présenté sur la figure I.24.. Le pic est élargi à la base vers les hautes énergies de liaison, confirmant la présence de soufre élémentaire et de polysulfures.

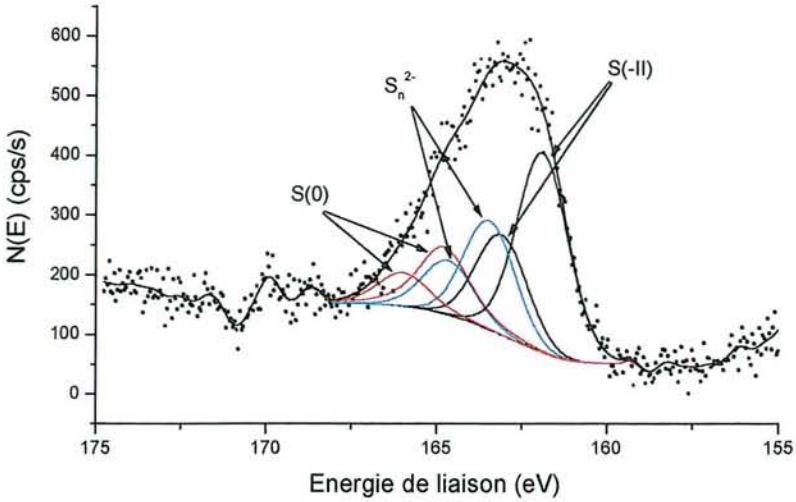


Figure I.24. : Spectre XPS du soufre 2p à –180°C.

Spectre du niveau oxygène 1s

Le pic de la figure I.25. est large et présente trois composantes, pouvant être attribuées à des oxydes (529,5 ± 0,1 eV), des hydroxydes (531,3 ± 0,1 eV) et de l'eau adsorbée (532,5 ± 0,1 eV). Le pic correspondant aux oxydes est minoritaire, confirmant ainsi la présence de la composante Fe(II)-O du spectre Fe($2p_{3/2}$).

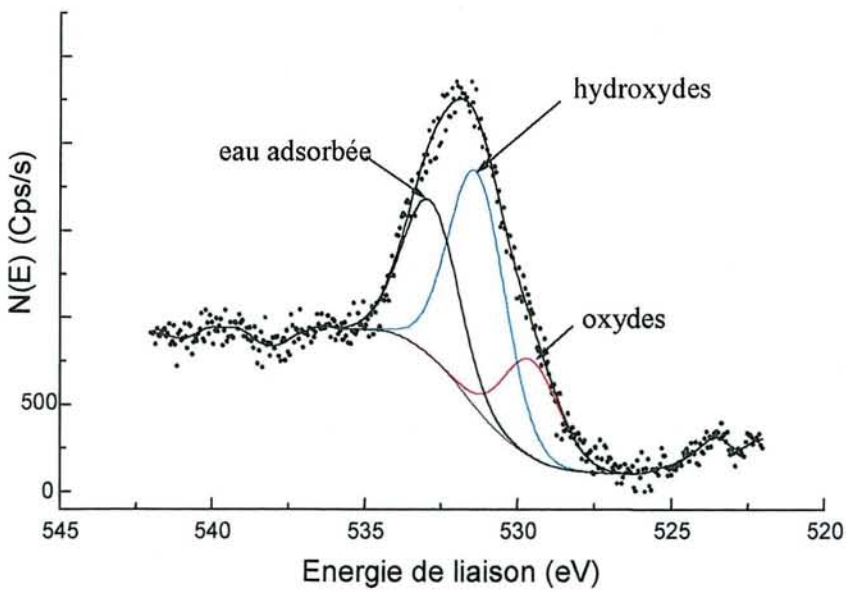


Figure I.25. : Spectre XPS de l'O1s de la mackinawite à l'état initial.

III.2.1.b. Oxydation à l'air

La figure I.26. présente l'évolution des pics XPS des éléments de surface en fonction du temps d'exposition à l'air synthétique (de 15 minutes à 240 heures). Une correction d'effet de charge est nécessaire pour les spectres des échantillons ayant subi une oxydation; l'effet de charge augmente avec le temps d'exposition, traduisant ainsi l'apparition d'une (ou plusieurs) nouvelle(s) phase(s) en surface.

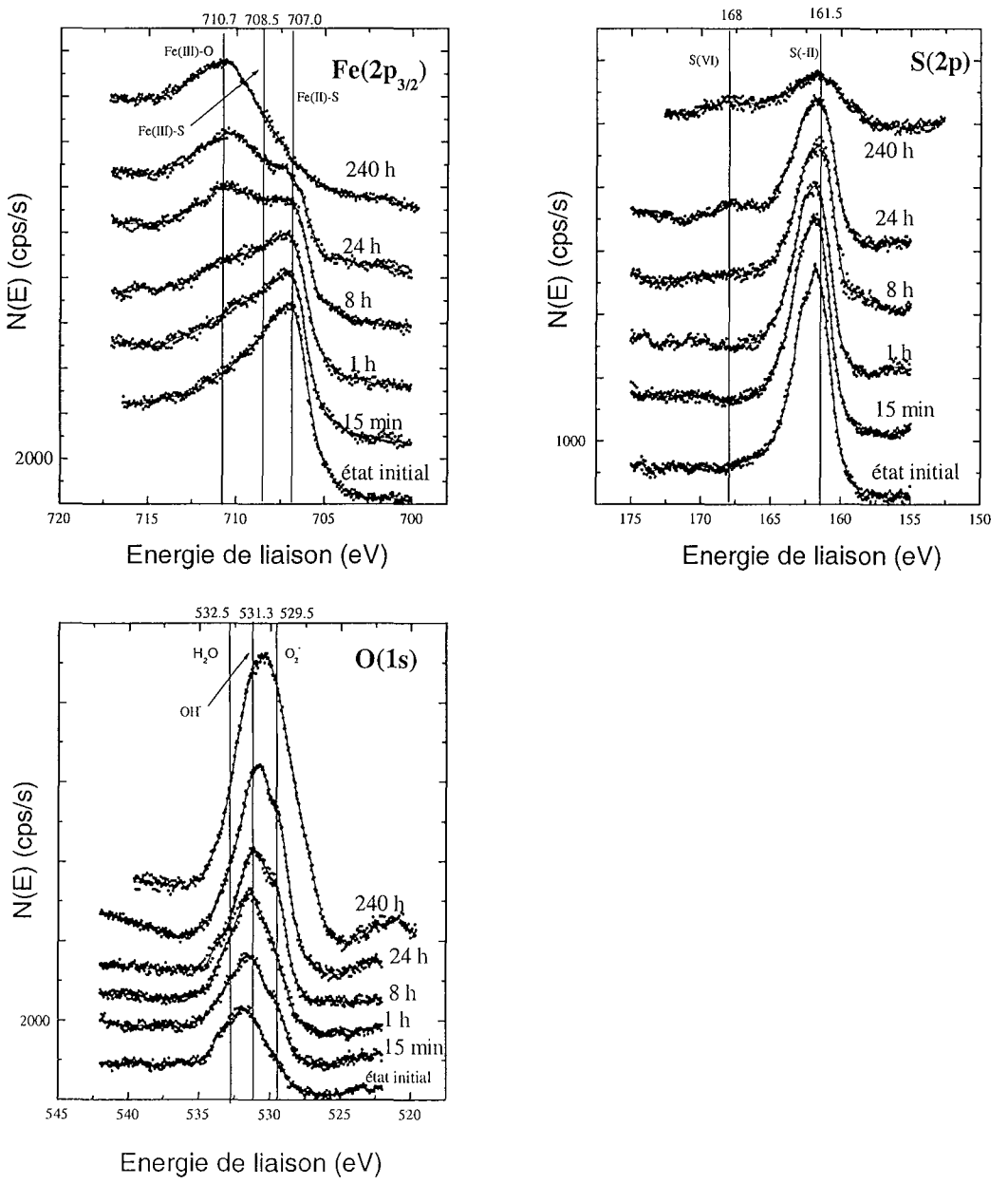


Figure I.26. : Spectres XPS $Fe(2p_{3/2})$, S(2p) et O(1s) de la mackinawite après différents temps d'oxydation.

La figure I.26. met en évidence la diminution de l'intensité des pics du fer $2p_{3/2}$ et du soufre 2p alors que celle relative à l'oxygène 1s augmente avec le temps d'exposition à l'air synthétique. A partir de 240 heures d'oxydation, l'intensité relative du soufre est très faible et les éléments présents en surface sont majoritairement du fer et de l'oxygène.

Spectre du niveau $Fe2p_{3/2}$

Les spectres relatifs à un temps d'oxydation inférieur à 8 heures sont décomposés de manière identique à l'état initial, c'est à dire en n'utilisant les composantes Fe(II)-S, Fe(II)-O et Fe(III)-S. L'intensité de la composante Fe(II)-S à 707,0 ± 0,1 eV diminue au profit de celle relative à Fe(III)-S à 708,5 ± 0,1 eV lorsque le temps d'oxydation augmente.

A partir de 8 heures d'oxydation, les spectres sont décomposés en faisant appel à une nouvelle contribution vers les énergies de liaison élevées et qui correspond à du Fe(III) lié à de l'oxygène (figure I.27.a). Deux exemples de cette nouvelle décomposition sont illustrés sur la figure I.27. pour un temps d'oxydation de 24 et 240 heures.

Elle se présente sous la forme de structure multiplet avec un pic principal situé à 710,7 ± 0,1 eV et trois pics séparés de 1 eV et dont les aires sont dans le rapport 0,68, 0,24 et 0,11 par rapport au pic le plus intense. Les spectres sont ainsi décomposés en utilisant les éléments suivants : Fe(II)-S, Fe(III)-S et Fe(III)-O. Il est important de préciser ici que la contribution Fe(II)-O n'apparaît plus en raison du nombre élevé de pics impliqués dans la décomposition d'énergie de liaison voisine à celles de Fe(II)-O.

La composante Fe(III)-O augmente avec le temps d'oxydation alors que les contributions Fe(II)-S et Fe(III)-S diminuent et est alors majoritaire à partir de 240 heures d'oxydation (figure I.27.b.). Les spectres enregistrés au-delà de 5 mois d'oxydation sont décomposés en utilisant que la contribution Fe(III)-O, les composantes Fe(II)-S et Fe(III)-S ayant totalement disparu de la surface.

Au cours de l'oxydation à l'air synthétique, le Fe(II) présent en surface de la mackinawite est oxydé en Fe(III)-S et Fe(III)-O, cette dernière étant majoritaire après 240 heures d'exposition à l'air.

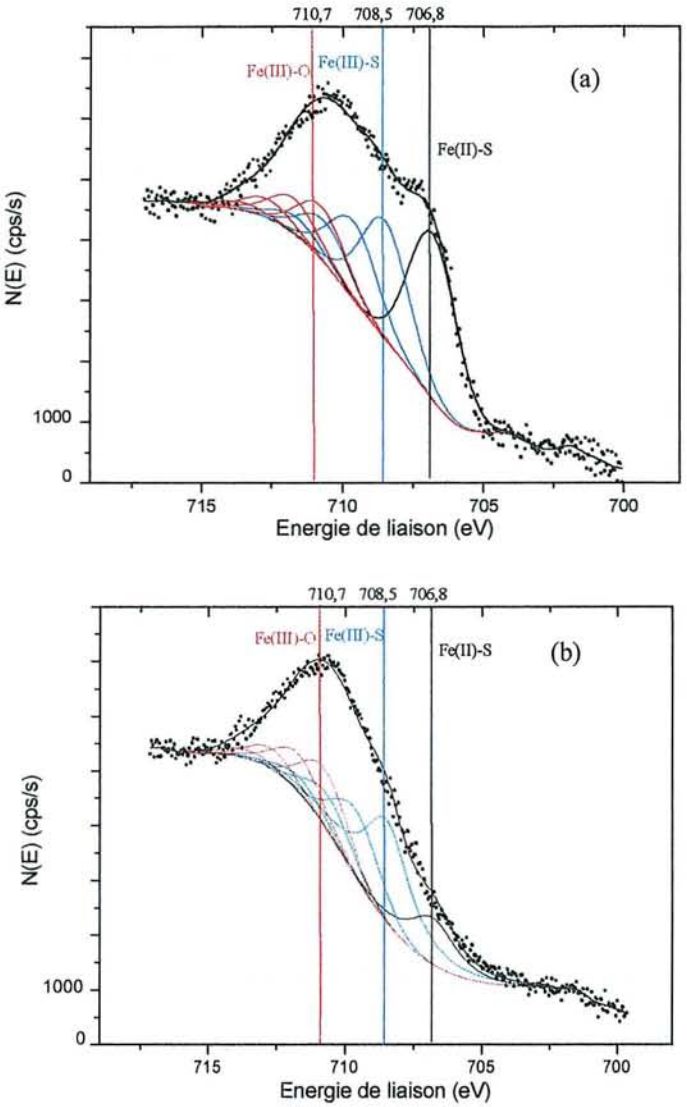


Figure I.27. : Spectres XPS du Fe($2p_{3/2}$) de la mackinawite après (a) 24 heures et (b) 240 heures d'oxydation à l'air synthétique.

Spectre du niveau soufre 2p

La décomposition des spectres S(2p) est également identique à celle de l'état initial pour un temps d'oxydation inférieur à 8 heures. Des changements importants interviennent à partir de 8 heures d'oxydation. Un exemple caractéristique de décomposition du spectre à 24 heures d'oxydation est représenté sur la figure I.28.. Le pic est élargi à la base vers les hautes énergies de liaison indiquant ainsi une augmentation de l'intensité des pics relatifs au soufre

élémentaire et aux polysulfures. La décomposition du spectre du soufre 2p a été simplifiée en regroupant en un seul pic à 163,9 ± 0,1 eV les composantes S(0) et S_n^{2-} en raison du nombre important de pics mis en jeu pour les spectres obtenus à partir de 8 heures d'oxydation. En effet, deux nouvelles composantes apparaissent. L'attribution précise de la première, située à 165,9 ± 0,1 eV est délicate : cette composante a néanmoins été observée sur le spectre du soufre 2p de la pyrrhotite par Pratt *et al.* (1996) et attribuée à des oxysulfures. Moulder *et al.* (1992) ont en effet déterminé les énergies de liaison des oxysulfures (sulfite, thiosulfate, polythionates) qui sont comprises entre 165,6 à 167,7 eV. Le pic situé à 165,9 ± 0,1 eV serait par conséquent attribué à des oxysulfures de formule générale $S_xO_y^{2-}$.

La seconde composante est relative aux sulfates SO_4^{2-} et apparaît sur le spectre à 167,9 ± 0,1 eV.

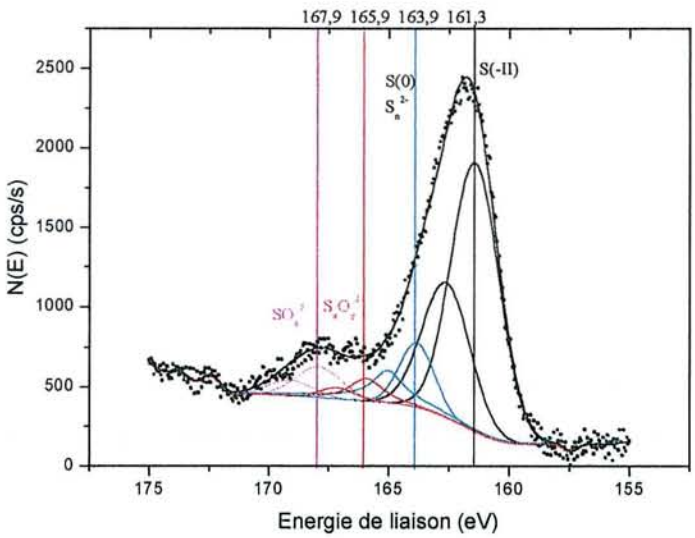


Figure I.28. : Spectre XPS du S(2p) de la mackinawite après 24 heures d'oxydation à l'air synthétique.

L'étude de l'évolution des spectres relatifs au S(2p) au cours de l'oxydation à l'air indique clairement que le soufre (-II) de la mackinawite s'oxyde tout d'abord en soufre élémentaire et en polysulfures, ceux-ci étant présents dès l'instant initial et pour les temps d'oxydation les plus longs, en oxysulfures et en sulfate. De plus, l'intensité du signal du soufre (2p) diminue très fortement et devient très largement minoritaire par rapport au signal du fer 2p et de l'oxygène 1s à partir de 5 mois d'oxydation.

Spectre du niveau oxygène 1s

Les spectres de l'oxygène 1s sont tous décomposés de manière identique à celui de l'état initial, c'est à dire en faisant appel à trois composantes qui sont des oxydes, des hydroxydes et de l'eau adsorbée (figure I.29.). L'intensité du pic relatif à l'oxygène 1s augmente avec le temps d'oxydation, la croissance étant plus rapide pour la composante à 529,5 ± 0,1 eV correspondant aux oxydes. La présence de contributions oxydes et hydroxydes, couplée à la présence de Fe(III) lié à de l'oxygène sur le spectre du fer 2p, indique la formation d'(oxyhydr)oxydes de fer en surface de la mackinawite dès 8 heures d'oxydation à l'air synthétique.

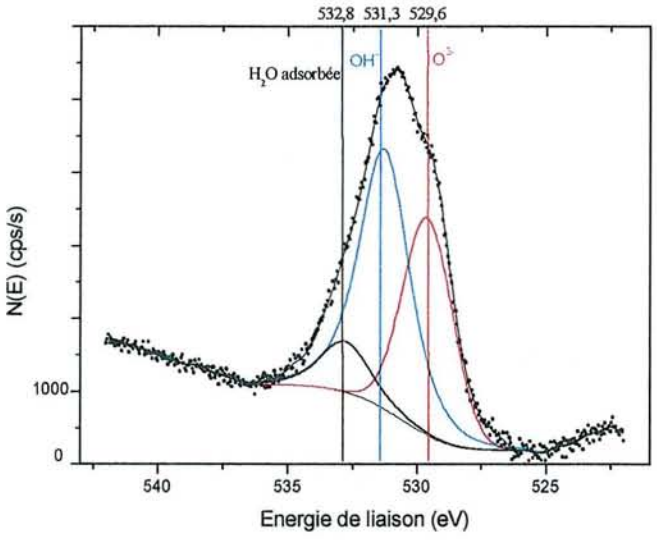


Figure I.29. : Spectre XPS de l'O(1s) de la mackinawite après 24 heures d'oxydation à l'air synthétique.

III.2.2. Mesure de la mobilité électrophorétique

Les mesures de mobilité électrophorétique n'ont été que très peu appliquées aux sulfures de fer pour deux raisons principales. Tout d'abord, le caractère métastable et l'oxydation rapide au contact de l'oxygène de certains d'entre eux compliquent sérieusement la mise en oeuvre expérimentale; ensuite l'interprétation des courbes de mobilité électrophorétique est beaucoup plus délicate que dans le cas des oxydes de fer pour lesquels

les sites de surface, responsables de la charge observée, sont clairement identifiés. Ainsi à notre connaissance, aucune mesure de mobilité électrophorétique n'a été rapportée à ce jour pour la mackinawite.

III.2.2.a. Etat initial

La figure I.30. représente la mesure de la mobilité électrophorétique en fonction du pH pour un échantillon de mackinawite à l'état initial. Les mesures sont restreintes à une gamme de pH comprise entre 4 à 10 pour éviter la détérioration des électrodes en dehors de ces limites. Les échantillons sont préparés en milieu NaCl 5.10^{-3} M et le temps d'équilibre est fixé à 30 minutes afin de limiter au maximum l'oxydation et la dissolution de la mackinawite. Un échantillon différent est utilisé pour chaque pH.

La mobilité électrophorétique (donc le potentiel électrocinétique) est négative sur la plage de pH étudiée. Ce résultat est en accord avec ceux déjà publiés : Bebie *et al.* (1998) affirment que tous les sulfures métalliques non oxydés ont un pH correspondant au point isoélectrique (pH_{iep}) compris entre pH 0,6 et pH 3,3. Par exemple, Dekkers et Schoonen (1994) rapportent un pH_{iep} de 3 pour la greigite et un pH_{iep} de 2 pour la pyrrhotite.

Dans le cas des sulfures métalliques, l'hydratation de la surface conduirait à deux types de site de surface : les groupes thiol (S-H) et les groupes hydroxyde (Me-OH) (Fullston *et al.*, 1999).

Les réactions acido-basiques à l'origine des charges de surface sont alors supposées être :

$$\text{-MSH} + H^+ \rightleftarrows MSH_2^+ \qquad (21)$$

$$\text{-MSH} \rightleftarrows MS^- + H^+ \qquad (22)$$

$$\text{-MOH} + H^+ \rightleftarrows MOH_2^+ \qquad (23)$$

$$\text{-MOH} \rightleftarrows MO^- + H^+ \qquad (24)$$

Dekkers et Schoonen (1994) suggèrent que les groupements thiol S-H sont majoritaires en surface des sulfures métalliques et imposeraient par conséquent la charge de surface. Cette hypothèse est basée sur le fait que l'ensemble des courbes de mobilité électrophorétique en fonction du pH obtenues pour les sulfures métalliques sont toutes proches de celle rapportée pour du soufre élémentaire dont le point isoélectrique est voisin de 2. De plus, la nature du métal semble avoir peu d'influence sur la valeur du pH_{iep}, contrairement à ce qu'il a été démontré pour les oxydes métalliques (Bebie *et al.*, 1998).

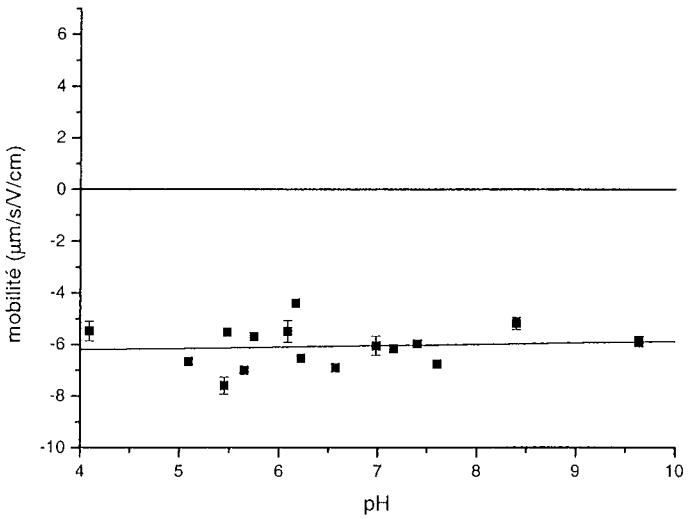


Figure I.30. : Mobilité électrophorétique de la mackinawite à l'état initial.

Il est important de préciser ici que la valeur et le signe de la mobilité électrophorétique dépendent fortement du rapport des activités des cations et anions présents en solution. Cette notion est essentielle dans le cas de certains sulfures et notamment de la mackinawite, pour laquelle la solubilité élevée peut induire des concentrations importantes en fer (II) et en soufre (-II) en solution. Ainsi, plusieurs changements de signe peuvent être observés sur la gamme de pH étudiée. L'influence de l'activité des ions en solution sur la mobilité électrophorétique a été discutée par Bebie *et al.* (1998) dans le cas de ZnS et CdS. Brièvement, la présence d'ions en solution influe sur la distribution des groupes de surface M-OH et M-SH. Par exemple, l'ajout de S(-II) augmente le nombre de groupements M-SH au détriment des groupements M-OH par conversion de M-OH en M-SH. La mobilité électrophorétique mesurée est alors d'autant plus négative que l'activité en S(-II) est supérieure à celle du cation. Le raisonnement inverse est applicable dans le cas où des cations sont ajoutés en solution. Toutefois, cette influence disparaît pour des activités en ions inférieures à 10^{-4} M (Dekkers et Schoonen, 1998).

Les mesures de mobilité électrophorétique ont été effectuées dans le cadre de cette étude pour des activités en Fe(II) et S(-II) inférieures à 10^{-4} M. La mesure de mobilité électrophorétique, négative sur toute la gamme de pH, est en accord avec les études précédentes menées pour d'autres sulfures de fer. Les groupements majoritaires M-SH en surface de la mackinawite pourraient donc expliquer les résultats obtenus. Cette hypothèse est de plus confortée par l'analyse de surface par XPS : en effet, il a été montré que la surface de

la mackinawite est majoritairement constituée de Fe(II)-S et de Fe(III)-S et dans une moindre mesure de soufre élémentaire et de polysulfures.

III.2.2.b. Oxydation à l'air

Des mesures de mobilité électrophorétique ont également été réalisées sur des échantillons de mackinawite oxydés 1 heure et 240 heures et les courbes obtenues sont présentées sur la figure I.31..

La courbe relative à un échantillon oxydé 1 heure est proche de celle obtenue pour l'état initial et est en accord avec l'interprétation du spectre XPS Fe($2p_{3/2}$) : la surface est encore majoritairement constituée de Fe(II)-S et de Fe(III)-S et de façon moindre de soufre élémentaire et de polysulfures. L'allure de la courbe après 240 heures d'oxydation est très différente, traduisant ainsi une modification importante des propriétés chimiques de surface. Un pH_{iep} situé à 8,1 ± 0,2 est ainsi obtenu. La mobilité électrophorétique est positive aux pH inférieurs au pH_{iep} et négative au-delà. Fornasiero *et al.* (1992) ont étudié les modifications des propriétés électrocinétiques de la pyrite après différents prétraitements dont une exposition à l'oxygène de l'échantillon. Les courbes de potentiel sont situées à des valeurs négatives sur toute la gamme de pH étudiée pour la pyrite non oxydée. Après exposition à l'oxygène, les courbes présentent un point isoélectrique, celui-ci étant déplacé vers des pH d'autant plus élevés que le temps d'exposition est important pour atteindre la valeur finale de 8. Le pH_{iep} de 8,1 obtenu dans notre étude est proche de celui rapporté par Fornasiero *et al.* (1992) pour la pyrite oxydée et ne varie plus au-delà de 240 heures d'oxydation. Ces valeurs sont celles généralement rapportées pour les (oxyhydr)oxydes de fer (III) (Crawford *et al.*, 1996). Contrairement à l'état initial où les groupes thiol fixaient la valeur de la mobilité électrophorétique, les groupes hydroxydes (Fe-OH) en sont responsables pour les (oxyhydr)oxydes de fer (Bebie *et al.*, 1998).

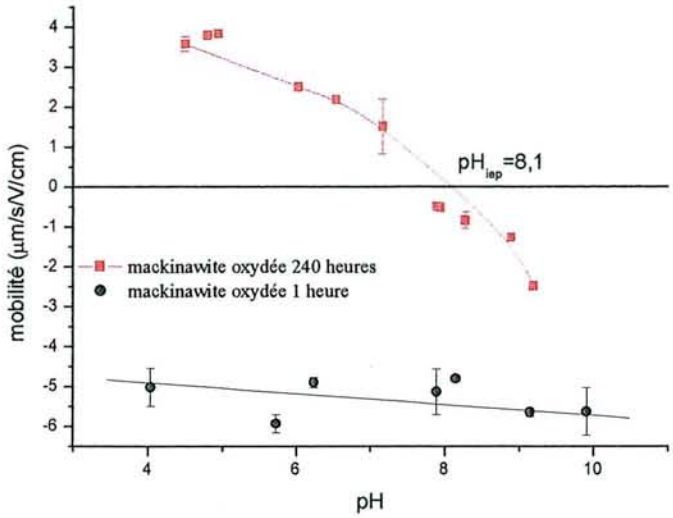


Figure I.31. : Mobilité électrophorétique sur des échantillons de mackinawite oxydés 1 heure et 240 heures.

III.3. Discussion

Deux propriétés physico-chimiques importantes de la mackinawite à l'état initial sont discutées dans ce chapitre, la première concerne la cristallinité de la phase obtenue en relation avec le mode de synthèse mis en oeuvre et la seconde est relative à la présence de fer (III) dans la structure observée par XPS et TMS. L'évolution des propriétés physico-chimiques au cours de l'oxydation à l'air est ensuite examinée en vue de proposer un mécanisme d'oxydation.

III.3.1. Propriétés physico-chimiques de l'état initial

Dans les environnements où l'oxygène est absent, l'ajout d'une solution de soufre (-II) à une solution de fer (II) conduit à la formation d'un précipité noir caractéristique. Berner (1967) suggère que le monosulfure de fer ainsi formé est une phase mal cristallisée distincte de la mackinawite (schéma I.5.) avec notamment un produit de solubilité différent. A l'échelle de quelques jours, le précipité initial développe les réflections caractéristiques de la mackinawite, en particulier la réflexion basale à ~5 Å et la transformation complète en mackinawite bien cristallisée peut être obtenue à l'échelle de deux ans (Herbert *et al.*, 1998). Au contraire, Rickard (1969b) soulève la question de l'existence même d'une phase

strictement amorphe distincte de la mackinawite car il observe toujours les raies de diffraction caractéristiques de la mackinawite plus ou moins bien cristallisée.

Aucune preuve de l'existence d'une phase amorphe n'a été apportée ici lors de l'étude du produit de la réaction de précipitation entre du soufre (-II) et du fer (II). En effet, les raies de diffraction relatives à la mackinawite sont toujours observées. Par contre, l'étude par DRX et MET met clairement en évidence qu'une phase mal cristallisée est formée lors de la synthèse conduite à partir d'une solution de sel ferreux. Ce résultat apparaît en accord avec les données de la littérature, quel que soit le porteur de fer (II) utilisé (Rickard, 1969). Au contraire, une phase bien cristallisée, identique à la mackinawite naturelle est obtenue à partir de la synthèse mettant en jeu du fer métallique. Des propriétés physico-chimiques sensiblement différentes sont ainsi rapportées dans la littérature et peuvent être expliquées par le mode de synthèse différent mis en oeuvre. Par exemple, Berner (1967) rapporte ainsi un produit de solubilité pKs=2,55 pour FeS amorphe et Davison (1991), un pKs de 3,6 pour la mackinawite bien cristallisée, la phase amorphe étant plus soluble (paragraphe I.2.3.a).

L'analyse de surface par XPS indique la présence de Fe(II)-S, de Fe(III)-S et dans une moindre mesure de Fe(II)-O, de soufre élémentaire et de polysulfures. De plus, les mesures de mobilité électrophorétique suggèrent que la surface est majoritairement constituée de groupements thiol S-H en accord avec l'analyse XPS. La présence de fer (II) lié à de l'oxygène peut aisément être expliquée par une exposition fortuite de l'échantillon de mackinawite à l'air lors du transfert de celui-ci du caisson de pompage à la chambre de préparation du spectromètre. La présence de fer (II) et de fer (III) liés à du soufre a par ailleurs déjà été mise en évidence à la surface de la mackinawite (Herbert *et al.*, 1998), de la pyrrhotite (Pratt *et al.*, 1994a) et de la pyrite (Nesbitt et Muir, 1994). Dans le cas de la mackinawite synthétisée en conditions anoxiques, Herbert *et al.* (1998) interprètent la présence de Fe(III)-S en suggérant que le minéral acquière des propriétés de surface similaire à la greigite.

L'analyse des propriétés physico-chimiques par spectrométrie Mössbauer révèle également la présence d'atomes de fer (II) et de fer (III) dans la structure de la mackinawite. Les paramètres hyperfins, très différents de ceux obtenus pour les oxydes de fer, suggèrent la présence de fer (II) et de fer (III) liés à du soufre en configuration bas spin, en accord avec l'analyse par XPS. La présence de fer (III) dans la structure de la mackinawite, observée par XPS et TMS ne peut donc raisonnablement pas être attribuée à la formation d'une phase oxyde de fer. D'après l'étude bibliographique précédente, la mackinawite s'oxyde en greigite

(figure I.5.). Rickard (1969), lors d'une étude consacrée à la synthèse de différents sulfures de fer, n'a jamais observé la formation directe de greigite : un précurseur, la mackinawite, doit nécessairement être présent. Il propose que la greigite se forme par réaction entre la mackinawite et du soufre (-II) présent en solution ou du soufre co-précipité. Toutefois, la greigite n'est pas observée par MET dans notre étude.

Si la mackinawite est très majoritairement constituée de fer (II) lié à du soufre, l'ensemble des résultats obtenus suggère la modification des propriétés de surface de la mackinawite avec la présence d'atomes de fer (II) et de fer (III) liés à du soufre. L'altération de la mackinawite en surface a pu se produire au cours de la synthèse même ou au cours de la récupération du minéral. En effet, si Benning *et al.* (2000) rapportent que la mackinawite est stable plusieurs semaines en milieu aqueux réducteur, l'ensemble des auteurs s'accorde sur le fait que toute tentative de récupération de la phase solide modifie sensiblement les propriétés de surface du minéral (Taylor *et al.*, 1979; Morse et Arakaki, 1993) et que l'oxydation du minéral est alors inévitable. Ainsi, Taylor *et al.* (1979) préconisent que l'exposition à l'air d'un échantillon de mackinawite pendant quelques minutes seulement suffit à la formation de produits d'oxydation amorphes vis-à-vis des rayons X.

III.3.2. Oxydation à l'air : proposition d'un mécanisme

Les expériences d'oxydation menées dans cette étude démontrent la réactivité importante de la mackinawite lorsqu'elle est exposée à l'oxygène de l'air. D'après les travaux publiés dans la littérature, l'état de surface du matériau initial semble influencer fortement la cinétique d'oxydation aussi bien que la nature des produits d'oxydation. Ainsi, Taylor *et al.* (1979) lors d'une étude consacrée à la transformation de la mackinawite en greigite sous atmosphère ou non d'H_2S gazeux et pour des températures inférieures à 130°C constatent que la greigite est le produit majoritaire de la transformation uniquement si l'échantillon est initialement "pré-oxydé", la greigite étant ensuite transformée elle-même en pyrite en présence d'H_2S. De même, en l'absence de H_2S, la magnétite accompagne la formation de greigite uniquement si l'échantillon est également "pré-oxydé". Plus récemment, Cahill *et al.* (2000) ont montré que la conversion de la mackinawite en pyrite en phase aqueuse et en équilibre avec H_2S était plus rapide lorsque la mackinawite était oxydée partiellement à l'état initial. Dans le cadre de cette étude, il a été mis en évidence que la mackinawite à l'état initial est constituée d'atomes de fer (II) et de fer (III) liés à du soufre en surface des particules. La présence de celle-ci pourrait influencer fortement la cinétique d'oxydation de la mackinawite

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES

par l'oxygène. L'étude comparative des résultats obtenus au cours de l'oxydation à l'air dans cette étude et dans la littérature doit ainsi prendre en compte l'état initial de surface du matériau.

L'analyse en diffraction des rayons X montre que l'oxydation par l'oxygène de l'air conduit à la formation de greigite et de soufre élémentaire. L'analyse par MET met en évidence une relation d'orientation entre les réseaux cristallins de la mackinawite et de la greigite. Lennie *et al.* (1997) ont observé la même relation d'épitaxie et proposent que la transformation ait lieu via un réarrangement des atomes de fer à l'intérieur de la structure cubique faces centrées formée par les atomes de soufre de la mackinawite. L'oxydation partielle et la diffusion des atomes de fer auraient lieu de telle sorte à ce que les atomes de fer occupent 1/8 des sites tétraédriques et la moitié des sites octaédriques, en comparaison avec l'occupation initiale de la moitié des sites tétraédriques dans la structure de la mackinawite. Par ailleurs, la formation de soufre élémentaire comme produit d'oxydation de la mackinawite a été jusqu'à présent occasionnellement observée par Taylor *et al.* (1979), par Horiuchi (1970) et plus récemment par Benning *et al.* (2000) lors d'une étude consacrée aux relations entre phases dans le système Fe-S en milieu aqueux en équilibre ou non avec H_2S et aux températures inférieures à 100°C.

Les différentes techniques utilisées pour caractériser l'oxydation à l'air de la mackinawite, à l'exception de la DRX, mettent également en évidence la formation d'(oxyhydr)oxydes de fer, il s'agit de la magnétite et peut-être dans une moindre mesure de la goethite. Ces (oxyhydr)oxydes ne sont pas observés par DRX en raison de leur faible cristallinité. Ce sont, avec le soufre élémentaire les produits finals d'oxydation de la mackinawite par l'oxygène.

L'ensemble de ces résultats obtenus et en particulier l'identification de certaines phases intermédiaires nous permet de proposer un mécanisme d'oxydation de la mackinawite par l'oxygène de l'air.

L'oxydation de la mackinawite par l'oxygène conduirait dans un premier temps à la formation de magnétite et de soufre élémentaire selon :

$$3FeS + 2O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 3S(0) \qquad (25)$$

Le soufre élémentaire ainsi formé peut également oxyder la mackinawite en greigite :

$$3FeS + S(0) \rightarrow Fe_3S_4 \qquad (26)$$

Toutefois, la greigite est un produit intermédiaire dans l'oxydation de la mackinawite puisqu'elle réagit elle aussi avec l'oxygène pour donner de la magnétite et du soufre élémentaire selon l'équation suivante :

$$Fe_3S_4 + 2O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 4S(0) \qquad (27)$$

Des réactions similaires peuvent être proposées avec l'eau adsorbée en surface du minéral pour rendre compte de la formation éventuelle de goethite :

$$2\,FeS + 3/2O_2 + H_2O \rightarrow 2FeOOH + 2S(0) \qquad (28)$$

$$Fe_3S_4 + 9/4O_2 + 3/2H_2O \rightarrow 3FeOOH + 4S(0) \qquad (29)$$

Conclusion

La première partie de ce chapitre a été consacrée à la caractérisation de la mackinawite synthétisée à partir des deux modes de synthèse les plus couramment rencontrés dans la littérature et qui mettent en oeuvre l'ajout d'une solution de soufre (-II) à une solution de fer (II) ou à une solution contenant du fer (0). Les résultats obtenus montrent clairement que ces deux modes de synthèse ne sont pas équivalents du point de vue de la cristallinité de la phase obtenue. La cristallinité de la phase synthétisée à partir d'un sel ferreux est mauvaise et mal maîtrisée; au contraire, la mackinawite synthétisée à partir de fer métallique est bien cristallisée et identique au produit naturel. Pour cette raison, la synthèse de la mackinawite à partir de fer métallique a été retenue pour cette étude.

Ensuite, la modification des propriétés de surface avec la présence d'atomes de fer (II) et de fer (III) liés à du soufre a été mise en évidence. L'altération des propriétés de surface, qui

paraît inévitable, peut avoir lieu au cours de la synthèse même ou au cours de la manipulation du produit.

La deuxième partie du chapitre a été consacrée à l'étude de l'oxydation à l'air de la mackinawite. La mackinawite est un sulfure de fer très réactif vis-à-vis de l'oxygène de l'air et l'étude s'est avérée complexe en raison de la présence simultanée de plusieurs produits d'oxydation qui sont la greigite, le soufre élémentaire et des (oxyhydr)oxydes de fer, la magnétite et éventuellement la goethite. Les (oxyhydr)oxydes de fer et le soufre élémentaire sont les produits finals de la réaction de la mackinawite avec l'oxygène. Enfin, l'ensemble des résultats obtenus a permis de proposer un mécanisme d'oxydation de la mackinawite par l'oxygène de l'air.

PARTIE II

Réactivité chrome (VI)-mackinawite

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

CHAPITRE IV

Chrome et environnement : Données bibliographiques

Dans la partie précédente, nous nous sommes efforcés d'obtenir une description détaillée des propriétés physico-chimiques de la mackinawite. Il est maintenant possible d'aborder l'étude de la réactivité de ce sulfure de fer vis-à-vis du chrome (VI). Après quelques rappels bibliographiques sur la chimie du chrome dans l'environnement, les techniques analytiques et les modes opératoires sont présentés. Nous étudierons ensuite l'interaction mackinawite-chrome (VI).

Chapitre IV. Chrome et environnement : données bibliographiques

Ce premier chapitre a pour objectif principal de rappeler quelques points essentiels relatifs à la chimie du chrome dans l'environnement, données sur lesquelles s'appuie notre étude expérimentale. Le premier paragraphe a pour but de situer ce travail dans une problématique environnementale, quant au second, il présente les principaux facteurs contrôlant la distribution du chrome dans les systèmes naturels. Il s'agit des processus d'oxydoréduction, de précipitation/dissolution et d'adsorption/désorption.

IV.1. Contexte de l'étude

IV.1.1. Abondance naturelle du chrome

Le chrome est le 21ème élément le plus abondant de l'écorce terrestre avec une concentration moyenne de 100 mg/kg de roche où il est présent majoritairement sous forme trivalente (Alloway, 1995). Par exemple, on le rencontre dans les roches ignées en substitution du Fe(III), les roches mafiques et ultramafiques étant les plus riches en chrome (jusqu'à 3400 mg/kg). De plus, ces dernières sont souvent associées à la chromite, oxyde mixte de type $FeO.Cr_2O_3$, minerai dont le chrome est extrait. Le chrome est également présent dans d'autres minéraux, comme les tourmalines, les grenats ou les micas où il est en substitution du Fe(III) et de l'Al(III). Enfin, il est à noter que des traces de chrome présentes

dans certains minéraux sont à l'origine de leur couleur, comme le rouge du rubis ou le vert de l'émeraude.

IV.1.2. Sources d'émission

Les sources d'émission du chrome dans l'environnement peuvent être d'origine naturelle ou le résultat d'une activité industrielle.

Les émissions naturelles dans l'atmosphère sont peu abondantes et principalement liées à l'altération des roches et aux activités volcaniques; le chrome issu de ces différentes roches est alors généralement sous forme trivalente.

L'émission de chrome dans l'environnement par voie anthropique est plus importante. En effet, les applications industrielles utilisant les propriétés chimiques du chrome sont très nombreuses. Par exemple, dans l'industrie sidérurgique, l'utilisation de chrome pour la fabrication de l'acier inoxydable et de divers alliages permet d'augmenter la dureté et la résistance à hautes températures des métaux. De plus, le chromage des métaux leur confère à la fois un aspect brillant et améliore la résistance à la corrosion. On peut également citer l'utilisation du chrome pour ses propriétés réfractaires : la chromite sert directement pour la fabrication des briques dans les fours industriels. Enfin, de nombreux composés à base de chrome sont utilisés dans les industries chimiques et plus précisément comme pigments et colorants pour la peinture et l'industrie textile, comme agent de tannage du cuir, dans le traitement du bois...(Barnhart, 1997).

L'utilisation massive de chrome a entraîné le rejet de résidus industriels considérable à base de chrome, même s'ils tendent à diminuer depuis quelques années (Kimbrough *et al.*, 1999). Des stockages inadaptés ou des structures défaillantes sont ainsi à l'origine de graves pollutions industrielles. Les composés du chrome, observés de manière significative dans l'environnement, sont alors les composés trivalents chrome (III) et les composés hexavalents chrome (VI). Ils proviennent de rejets industriels sous forme de poussières : les composés du chrome sont émis dans l'atmosphère sous forme de fines particules transportées par le vent et qui se déposent progressivement sur les sols et les surfaces aquatiques (Alloway, 1995). L'autre type de rejet concerne directement les cours d'eau : les différentes industries chimiques et plus particulièrement les installations de chromage contribuent d'une manière générale à la libération de chrome (III) et de chrome (VI) dans les cours d'eau. Si les composés du chrome (III) sont généralement peu solubles dans les milieux naturels, les composés du chrome (VI) sont très solubles.

IV.1.3. Toxicité

L'accumulation de résidus de chrome (III) et de chrome (VI) en concentrations importantes dans les milieux naturels a des effets néfastes aussi bien pour l'homme que pour la faune et la flore. Toutefois, la toxicité du chrome est généralement attribuée à la forme hexavalente : le chrome (III) est un oligo-élément essentiel à la vie alors que le chrome (VI) est plus particulièrement toxique et même cancérigène et mutagène.

Il est ainsi établi que le chrome (III) joue un rôle fondamental dans la régulation du glucose : il agit comme activateur de l'insuline et par conséquent améliore la tolérance au glucose. Par ailleurs, une relation entre carence en chrome et des problèmes cardio-vasculaires a déjà été mise en évidence (Norseth, 1981). Le chrome (III) est donc un élément essentiel puisqu'il influence le métabolisme glucidique, protéinique et lipidique chez l'homme et l'animal (Travacio *et al.*, 2000).

Les effets néfastes du chrome (VI) se manifestent de différentes façons. Tout d'abord, le chrome (VI) est responsable de l'apparition d'allergies cutanées : ainsi, la présence de traces de chrome dans les poudres à lessiver ou l'eau de Javel est mise en cause dans les réactions allergiques de la peau (principalement de l'eczéma) chez les personnes hypersensibles. Ensuite, l'ingestion de sels de chrome entraîne une inflammation massive du tube digestif suivie d'une nécrose. Ces manifestations d'apparition rapide (quelques heures) entraînent la mort par collapsus circulatoire. Ainsi, la dose létale de trioxyde de chrome par voie orale est estimée de 1 à 3 g/kg de poids corporel et de 50 à 70 mg/kg de poids corporel pour les chromates (Ineris, 2000).

La toxicité du chrome est aussi liée à son pouvoir cancérigène. Il provoque par inhalation des cancers broncho-pulmonaires. Des études épidémiologiques sur des salariés d'usines de production de chromate ont largement mis en évidence un excès de risque de cancer du poumon. L'exposition aux chromates pourrait également favoriser des cancers localisés dans la cavité nasale, le larynx ou l'estomac.

Enfin, les composés du chrome (VI) présentent un pouvoir mutagène. Contrairement au chrome (III) qui ne franchit que difficilement les membranes cellulaires, le chrome (VI) peut pénétrer dans différents types de cellules, au sein desquelles il est réduit rapidement en chrome (III). Le chrome réduit peut alors former des complexes étroitement liés à l'ADN et entraîner un blocage dans la réplication de celui-ci. La réduction du chrome (VI) peut également induire des lésions directes de l'ADN.

Seuls les principaux effets néfastes liés au chrome sont rapportés dans ce paragraphe, une description complète de la toxicité liée au chrome étant par ailleurs accessible dans la littérature (Travacio *et al.*, 2000; Norseth, 1981)

IV.2. Propriétés chimiques du chrome

Comme l'activité industrielle mettant en oeuvre le chrome est responsable d'une introduction massive de celui-ci dans les milieux naturels, il devient alors essentiel de comprendre les processus qui régissent le transport et la transformation du chrome dans l'environnement. En particulier, le devenir du chrome dépend fortement des interactions créées à la surface des solides. Ce deuxième paragraphe est ainsi consacré à un bilan des connaissances sur les propriétés chimiques du chrome et plus précisément la spéciation et les processus d'oxydoréduction, de précipitation/dissolution et de sorption/désorption.

IV.2.1. Spéciation chimique et processus d'oxydoréduction

Le chrome existe à des degrés d'oxydation variant de 0 pour la forme métallique à +VI pour la forme la plus oxydée. Toutefois, seuls les degrés d'oxydation +III et +VI sont observés dans l'environnement, le chrome (III) correspondant à la forme la plus stable.

A des concentrations inférieures à 10mM, le Cr(VI) existe sous les formes : H_2CrO_4, $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-}, celles-ci donnant une couleur jaune caractéristique aux solutions; en milieu acide et pour des concentrations supérieures à 10 mM, $HCrO_4^-$ dimérise pour former le dichromate $Cr_2O_7^{2-}$, qui se différencie par sa couleur orange.

La figure II.1. donne une représentation du diagramme Eh-pH des espèces dissoutes du chrome pour une concentration totale de 10^{-4} M, établi à partir des données de Sass et Rai (1987) et Beverskog et Puigdomenech (1997). Aux potentiels élevés et pour un pH inférieur à 6,51, le chrome (VI) est sous la forme prépondérante $HCrO_4^-$; il est sous la forme CrO_4^{2-} pour un pH supérieur à 6,51. Pour des pH inférieurs à 3,57 et des potentiels moins élevés, la forme trivalente prédominante en solution aqueuse est les ions Cr^{3+}; quand le pH augmente, le Cr(III) s'hydrolyse et forme les espèces suivantes : $CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_3$, $Cr(OH)_4^-$, ainsi que $Cr(OH)_2^+$ avec toutefois un domaine d'existence très restreint compris entre 6,27 et 6,35.

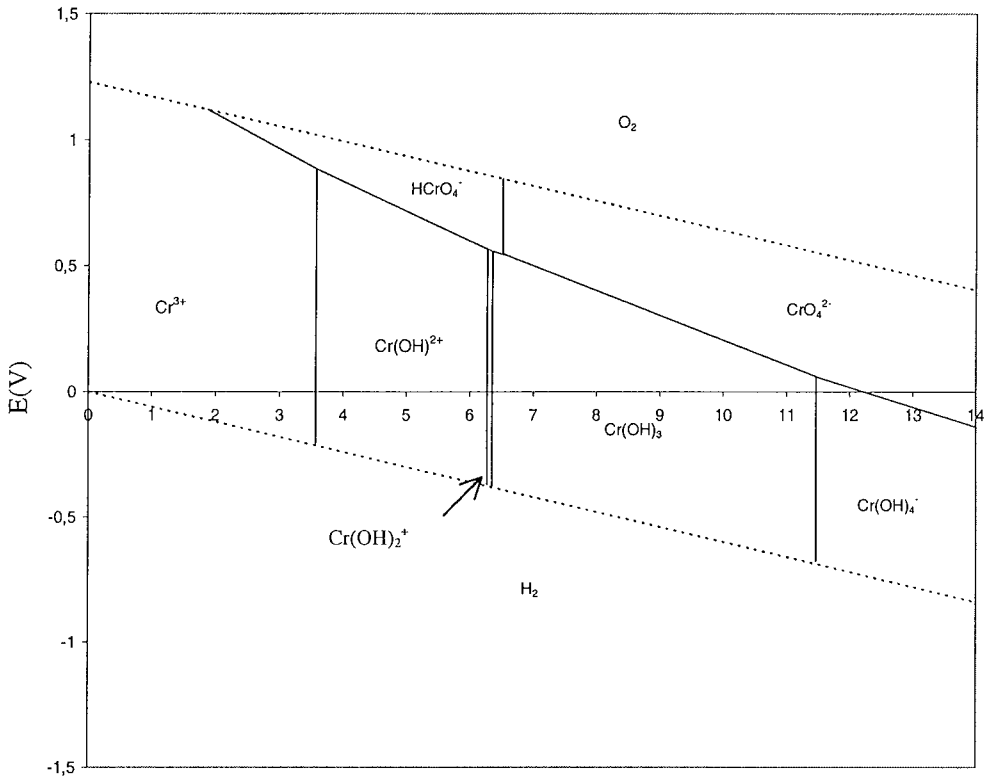


Figure II.1. : Diagramme Eh-pH du système Chrome-H_2O pour une concentration totale en espèces du chrome dissoutes de 10^{-4} M.

IV.2.1.a. Réduction du chrome (VI)

Les principaux réducteurs du chrome (VI) dans l'environnement sont le fer (II) et les espèces du soufre, ceux-ci étant présents en solution aqueuse ou dans la structure de phases minérales. La réduction du chrome (VI) peut également avoir lieu en présence de matière organique, par voie photochimique et microbiologique mais ces modes de réduction ne seront pas développés ici car ils dépassent le contexte de cette étude.

- Réduction par le fer (II) en solution

La réduction du chrome (VI) par le fer (II) en solution est décrite par la réaction très générale suivante :

$$Cr(VI) + 3\ Fe(II) \rightarrow Cr(III) + 3\ Fe(III) \qquad (30)$$

Les différentes études s'accordent sur le fait que la cinétique de réduction du chrome (VI) par le fer (II) en solution est très rapide, la réaction étant totale à l'échelle de quelques secondes à quelques heures (Schlautman et Han, 2001, Fendorf et Li, 1996).

De plus, les études cinétiques réalisées en particulier par Pettine *et al.* (1998a) et Buerge et Hug (1997) démontrent l'importance du pH sur la vitesse de réaction : pour un pH inférieur à 4, elle diminue lorsque le pH augmente tandis que pour un pH supérieur à 4, elle augmente avec le pH.

Toutefois, plusieurs lois de vitesse sont rapportées dans la littérature, ces différences provenant très probablement des conditions expérimentales (rapport initial [Fe(II)]/[Cr(VI)], force ionique, température, présence ou non d'oxygène dissous). Elles conduisent ainsi à des constantes de réaction très différentes d'une étude à l'autre.

Par exemple, Buerge et Hug (1997) proposent que la réduction du chrome (VI) par le fer (II) suive une cinétique d'ordre global égal à deux et que la loi de vitesse soit la suivante pour un pH compris entre 4,4 et 7,2 :

$$-d[Cr(VI)]/dt = k_{obs}[Cr(VI)][Fe(II)] \qquad (31)$$

La constante de vitesse observée à 25 °C k_{obs} dépend du pH selon :

$$k_{obs} = a + b[OH^-] + c[OH^-]^2 \qquad (32)$$

avec $a = 0{,}34 \pm 0{,}47\ M^{-1}\ s^{-1}$

$b = (3{,}29 \pm 0{,}66) \times 10^9\ M^{-2} s^{-1}$

$c = (4{,}82 \pm 1{,}53) \times 10^{16}\ M^{-3} s^{-1}$

L'étude réalisée par Pettine *et al.* (1998a) prend en compte non seulement l'influence du pH mais aussi de la force ionique et de la température. Ils concluent qu'il existe deux domaines de pH conduisant à deux expressions distinctes de la constante de vitesse :

Pour un pH de 1,5 à 4,5, la constante de vitesse dépend du pH et de la température :

$$\log k_{obs} = 6{,}74 - 1{,}01pH - 188{,}5/T \qquad (33)$$

Pour un pH compris entre 5 et 8,7, la force ionique intervient également :

$$\log k_{obs} = 11{,}93 + 0{,}95pH - 4260{,}1/T - 1{,}06I^{0,5} \qquad (34)$$

avec T en Kelvin.

Ainsi, en prenant par exemple un pH de 7, Buerge et Hug (1997) obtiennent un $\log k_{obs}$ de 2,91. Pour la même valeur de pH et pour une force ionique nulle, l'expression de Pettine *et al.* (1998a) conduit à une valeur de $\log k_{obs}$ de 4,13. Ces résultats mettent en avant l'importante divergence des valeurs de la constante de vitesse pour la réaction (30).

Un autre aspect intéressant des études consacrées à la cinétique de réduction du chrome (VI) par le fer (II) concerne l'influence de l'oxygène dissous.

Aucune influence significative de l'oxygène dissous n'a ainsi été observée sur la cinétique de réduction, aux pH inférieurs à 10 et pour des concentrations en PO_4^{3-} inférieures à 10^{-4} M (Eary et Rai, 1988). En effet, le rapport du nombre de moles de fer (II) oxydé sur le nombre de moles de chrome (VI) réduit est égal à 3, en accord avec la stœchiométrie de la réaction (30).

Aux pH supérieurs à 10 ou en présence de concentrations en PO_4^{3-} supérieures à 10^{-4} M, ce même rapport est supérieur à trois, ce qui indique que le fer (II) est également oxydé par l'oxygène dissous, les phosphates jouant le rôle de catalyseur lors de l'oxydation du fer (II) par l'oxygène (Eary et Rai, 1988).

- Réduction par les espèces du soufre en solution

La réduction du chrome (VI) par les espèces du soufre n'a été que très peu étudiée, en raison probablement de la complexité de la chimie du soufre en solution, le degré d'oxydation du soufre variant de –II à +VI. Ces études sont très largement consacrées à la réduction du chrome (VI) par le sulfure d'hydrogène S(-II). On peut toutefois citer les études de Wawrzenczyk et Cyfert (1994) et Haight *et al.* (1965) portant sur la réduction du chrome (VI) par les sulfites S(IV).

Réduction par les sulfites S(IV)

La réduction du chrome (VI) par les sulfites à un pH de 1,5 est décrite en terme de deux réactions en compétition :

$$2HCrO_4^- + 4HSO_3^- + 6H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 2SO_4^{2-} + S_2O_6^{2-} + 6H_2O \qquad (35)$$

$$2HCrO_4^- + 3HSO_3^- + 5H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 5H_2O \qquad (36)$$

La réaction (35) serait favorisée aux faibles concentrations en chrome (VI) (inférieures à $8{,}6.10^{-4}$ M) alors que la réaction (36) serait davantage observée en présence d'un excès de chrome (VI) en solution (Wawrzenczyk et Cyfert (1994)).

La cinétique de la réaction, étudiée aux faibles concentrations en chrome (VI) (équation 35), dépend du pH et serait d'ordre global égal à trois :

$$-d[Cr(VI)]/dt = k_{obs}[Cr(VI)][S(IV)]^2 \qquad (37)$$

avec $k_{obs} = (k_0 + k_1[H^+])$

$k_0 = (2{,}83 \pm 0{,}13) \times 10^4\ M^{-2}\ s^{-1}$

$k_1 = (4{,}89 \pm 0{,}02) \times 10^6\ M^{-3}\ s^{-1}$

Par ailleurs, la force ionique n'aurait pas d'influence sur la cinétique de réaction.

Réduction par le sulfure d'hydrogène

Le sulfure d'hydrogène est l'un des réducteurs du chrome (VI) le plus fort rencontré dans les milieux naturels (Pettine *et al.*, 1994; Kim *et al.*, 2001).

Les différentes études consacrées à la réduction du chrome (VI) par le sulfure d'hydrogène révèlent les difficultés à déterminer la stœchiométrie de la réaction et à identifier les espèces du soufre formées. Ainsi, s'il est clairement établi que le chrome (VI) est réduit en chrome (III), les espèces formées par oxydation du soufre (-II) peuvent être nombreuses et conduisent à des résultats divergents dans la littérature.

Deux réactions sont généralement proposées dans la littérature pour rendre compte de la réduction du chrome (VI) par le sulfure d'hydrogène. Pettine *et al.* (1994) par exemple, suggèrent que les produits majoritaires de la réaction sont les ions sulfate et l'hydroxyde de chrome (III) suivant la réaction :

$$8CrO_4^{2-} + 3H_2S + 10H^+ + 4H_2O \rightarrow 8Cr(OH)_{3(s)} + 3SO_4^{2-} \qquad (38)$$

Toutefois, les concentrations en sulfate mesurées sont généralement supérieures à celle attendue par la stœchiométrie de la réaction, suggérant ainsi que le soufre (-II) est également oxydé par l'oxygène qui serait présent dans le milieu réactionnel. De plus, les sulfates pourraient également résulter de l'oxydation d'une espèce intermédiaire du soufre formée lors de la réaction.

Au contraire, Kim *et al.,* (2001) suggèrent que le soufre (-II) est oxydé en soufre élémentaire selon la réaction :

$$2CrO_4^{2-} + 3H_2S + 4H^+ \rightarrow 2Cr(OH)_{3(s)} + 3S_{(s)} + 2H_2O \qquad (39)$$

Dans cette seconde étude, le soufre élémentaire est clairement identifié par MET. De plus, le rapport du nombre de moles de soufre (-II) oxydé sur le nombre de moles de chrome (VI) réduit est proche de 1,5, en accord avec la stœchiométrie de la réaction.

Les différentes études proposent que la réaction suive une cinétique du premier ordre par rapport à la concentration en sulfure d'hydrogène et en chrome (VI), la vitesse de réaction augmentant lorsque le pH diminue (Pettine *et al.*, 1994). Par ailleurs, aucun effet de la force ionique sur la vitesse de réaction n'a été observé. Par contre, celle-ci augmente en présence de cations métalliques (Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}). Cet effet est attribué à la formation de complexes Me-CrO_4 qui réagiraient plus vite avec le sulfure d'hydrogène que les ions libres CrO_4^{2-} en solution (Pettine *et al.,*1998b).

- Réduction par les phases minérales

Réduction par les oxydes de fer

Les phases minérales concernées sont dans une large mesure les oxydes de fer qui contiennent du fer (II) dans la structure cristallographique : il s'agit principalement des

rouilles vertes chlorurée ($[Fe_3^{(II)}Fe^{(III)}(OH)_8][Cl,4H_2O]$) et sulfatée ($[Fe_4^{(II)}Fe_2^{(III)}(OH)_{12}][SO_4,nH_2O]$), de la magnétite ($Fe_3O_4$) et de l'hydroxyde ferreux ($Fe(OH)_2$). Dans certains oxydes de fer étudiés comme l'hématite (Fe_2O_3) ou la biotite ($K(Fe,Mg)_3AlSi_3O_{10}(F,OH)_2$), le fer (II) résulte d'impuretés.

Une des préoccupations majeures dans l'étude de la réduction du chrome (VI) par les phases minérales consiste à déterminer si le mécanisme de la réaction a lieu en solution par dissolution du fer (II) issu des différentes phases ou directement à la surface du minéral.

Eary et Rai (1989) proposent lors d'une étude consacrée à la cinétique de réduction du chrome (VI) par l'hématite et la biotite un mécanisme réactionnel en solution. Le chrome (VI) réagirait en effet avec le fer (II) issu de la dissolution des phases minérales selon la réaction (30). La dissolution du fer (II) serait alors le facteur limitant la cinétique de la réaction. D'après cette étude, la vitesse de la réaction augmente à pH acide et en présence d'anions complexant le fer (II) comme les sulfates SO_4^{2-} et les chlorures Cl^-. Enfin, il semble que le rapport surface/volume influe également sur la cinétique de la réaction : plus ce rapport est élevé, plus la cinétique est rapide.

Au contraire, Peterson *et al.* (1997) et Kendelewicz *et al.* (2000) suggèrent que la réduction du chrome (VI) par la magnétite a lieu selon un mécanisme en surface, au niveau des atomes de fer (II) qui sont oxydés en fer (III) selon l'équation suivante :

$$6Fe_3O_4 + 2Na_2CrO_4 + 4H^+ \rightarrow 9\gamma\text{-}Fe_2O_3 + 2CrOOH + 4Na^+ + H_2O \qquad (40)$$

La réaction serait alors limitée par la formation de couches d'oxydes en surface; il s'agirait de la maghémite (γ-Fe_2O_3) et d'un oxyhydroxyde de chrome (III) (CrOOH) qui passiveraient progressivement la surface, ne rendant ainsi plus disponibles les sites de fer (II).

Enfin, Loyaux-Lawniczak (1999) a mis en évidence l'efficacité des rouilles vertes d'une part et de l'hydroxyde ferreux d'autre part à réduire le chrome (VI) à partir du suivi du potentiel d'oxydoréduction et du pH au cours de la réaction. Dans le cas de l'hydroxyde ferreux, le produit final de la réaction serait un oxyhydroxyde mixte de fer (III) et de chrome (III) de composition δ-$Fe_{0,75}Cr_{0,25}OOH$. Dans le cas des rouilles vertes, le produit final serait la ferrihydrite-2 raies dans laquelle les atomes de chrome sont en substitution, le taux de substitution étant différent selon la rouille verte considérée.

Réduction par les sulfures de fer

L'étude de la réactivité des sulfures de fer vis-à-vis du chrome (VI) est abordée de façon très anecdotique dans la littérature. On peut citer principalement les travaux de Patterson *et al.* (1997), ainsi que ceux de Zouboulis *et al.* (1995).

Patterson *et al.* (1997) ont étudié la réduction du Cr(VI) par un monosulfure de fer amorphe FeS pour des pH de 5, 7 et 8 et des concentrations en chrome (VI) comprises entre 5 et 5000 µM. Dans ces conditions, 100% du chrome (VI) est éliminé de la solution et 85 à 100 % du chrome présent dans la phase solide est sous la forme trivalente. L'analyse de la solution et de la phase solide après réaction permettent de distinguer deux mécanismes réactionnels :

Aux pH neutres ou faiblement basiques (pH 7 et 8), la réaction aurait lieu majoritairement à la surface du minéral. La phase solide issue de la réaction serait un hydroxyde de Fe(III) et de Cr(III) et les espèces du soufre seraient principalement oxydées en thiosulfate :

$$3CrO_4^{2-} + 2FeS + 9H_2O \rightarrow 4Cr_{0,75}Fe_{0,25}(OH)_3 + Fe^{2+} + S_2O_3^{2-} + 6OH^- \qquad (41)$$

Aux pH plus acides (c'est-à-dire à pH 5), la réaction aurait plutôt lieu en solution, le Cr(VI) réagissant avec les ions ferreux issus de la dissolution du minéral selon :

$$3Fe^{2+} + HCrO_4^- + 8H_2O \rightarrow 4Cr_{0,25}Fe_{0,75}(OH)_3 + 5H^+ \qquad (42)$$

Le produit de la réaction serait également un hydroxyde de Cr(III) et de Fe(III) avec un rapport Fe/Cr inverse à celui obtenu en milieu neutre ou basique.

Patterson *et al.* (1997) soulignent toutefois que le mécanisme réactionnel n'est pas totalement élucidé. En effet, si les thiosulfates sont les principales espèces du soufre observées en solution après réaction, les sulfites et les sulfates sont également présents et attestent ainsi de la complexité du mécanisme mis en jeu.

Zouboulis *et al.* (1995) ont également mis en évidence la réduction du chrome (VI) en chrome (III) pour des concentrations initiales en chrome (VI) comprises entre 0 et 600 mg/L, par la pyrite (5 à 20 g/L) et pour des pH compris entre 1 et 6. La quantité de chrome (VI) éliminée de la solution est d'autant plus importante que le pH est acide; elle augmente quand la concentration initiale en chrome (VI) diminue et quand la concentration en pyrite

augmente. Ainsi, il a été montré que 10 mg de chrome (VI) est en moyenne éliminé par un gramme de pyrite.

De plus, si le mécanisme de la réaction n'est pas établi, les auteurs suggèrent toutefois la formation d'un hydroxyde de chrome (III) ($Cr(OH)_3$) en surface de la pyrite, à partir de mesures de mobilités électrophorétiques.

IV.2.1.b. Oxydation du chrome (III)

Si les réducteurs du chrome (VI) en chrome (III) sont nombreux dans les milieux naturels, les seuls oxydants du chrome (III) sont l'oxygène dissous et les oxydes de manganèse.

L'oxydation du chrome (III) par l'oxygène dissous serait toutefois un processus lent et limité. En effet, Eary et Rai (1987) ont suivi l'oxydation d'une solution de chrome (III) ($1{,}9.10^{-5}$ M) par l'oxygène dissous (8 ppm) sur une période de 24 jours et n'observent pas l'apparition de chrome (VI) en solution. Par contre, Schroeder et Lee (1975) ont observé une faible oxydation d'une solution de Cr(III) à $2{,}4.10^{-6}$ M (de l'ordre de 2 à 3%) sur une période de 14 jours. Les principaux oxydants du chrome (III) en chrome (VI) seraient alors les oxydes de manganèse.

Bartlett et James (1979) proposent que l'oxydation du chrome (III) par l'oxyde de manganèse a lieu selon la réaction générale suivante :

$$Cr(OH)^{2+} + 1{,}5MnO_2 \rightarrow HCrO_4^- + 1{,}5Mn^{2+} \qquad (43)$$

Cette réaction suivrait un mécanisme en trois étapes :

- adsorption du Cr(III) en surface de l'oxyde de manganèse Mn(IV)
- oxydation du Cr(III) en Cr(VI) par Mn(IV)
- désorption des produits de la réaction, Cr(VI) et Mn(II)

La formation d'espèces intermédiaires Cr(IV), Cr(V) et Mn(III) a été mise en évidence lors d'une étude XPS (Banerjee et Nesbitt, 1999).

La vitesse d'oxydation et la quantité de chrome (III) oxydé augmentent quand le rapport surface/volume de la solution augmente et quand le pH diminue (Eary et Rai, 1987).

IV.2.2. Précipitation/dissolution

Les concentrations en Cr(III) en solution dans les milieux naturels sont généralement limitées entre pH 6 et 12 par la formation d'hydroxyde de Cr(III) peu soluble (Rai *et al.*, 1989). La nature exacte de la phase précipitée reste incertaine mais elle est toutefois très souvent attribuée à $Cr(OH)_3$ amorphe (Rai *et al.*, 1989; Fendorf, 1995).

Plusieurs études ont suggéré qu'en présence de fer (III), en fonction du pH et de l'activité des ions en solution, la précipitation du chrome (III) pourrait avoir lieu sous la forme d'une solution solide de type $Cr_xFe_{1-x}(OH)_3$ avec $0<x<1$ plutôt que sous la forme $Cr(OH)_3$. La formation de $Cr_{0,25}Fe_{0,75}(OH)_3$, en accord avec l'oxydation de trois moles de fer (II) pour une mole de chrome (VI) réduit est en général rapportée (Eary et Rai, 1988; Buerge et Hug, 1997; Eary et Rai, 1989). Eary et Rai (1989) ont déterminé les concentrations en chrome (III) à l'équilibre après réaction de la biotite et de l'hématite avec des solutions de chrome (VI). Les concentrations en chrome (III) mesurées seraient en bon accord avec celles prédites par la solubilité de $Cr_{0,25}Fe_{0,75}(OH)_3$ pour des pH compris entre 3 et 6, et de $Cr(OH)_3$ aux pH compris entre 8 et 12.

Toutefois, les travaux récents de Loyaux-Lawniczak (1999) sur la réduction du chrome (VI) par les ions ferreux en solution ne sont pas en accord avec la formation d'un composé mixte de chrome et de fer. En effet, l'analyse par spectrométrie Raman du produit final de la réaction suggère plutôt la présence d'un mélange de phases, l'une riche en chrome (Cr_2O_3) et l'autre en fer (probablement la ferrihydrite δ-FeOOH). De même, l'analyse par MET du produit final de la réaction ne conduit pas à un rapport Fe/Cr de 3 comme c'est le cas dans les travaux précédemment cités.

Il apparaît au travers de ces quelques résultats que l'identification précise de la phase solide issue de la précipitation des produits de la réaction entre le chrome (VI) et le fer (II) est délicate, ce qui peut être expliqué par le fait que les produits formés sont amorphes.

Les composés du chrome (VI) sont généralement très solubles, quel que soit le pH considéré. Toutefois en présence d'ions Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} et Cu^{2+}, la formation de produits peu solubles tels que $PbCrO_4$, $CaCrO_4$, $BaCrO_4$ etc... a été rapportée. Les vitesses de précipitation et de dissolution entre le chrome et les cations dépendent fortement du pH (Kimbrough *et al.*, 1999).

IV.2.3. Adsorption/désorption

La très grande majorité des études a été consacrée à la sorption/désorption du chrome (VI) par les oxyhydroxydes de fer, ceux-ci étant largement représentés dans les sols et les milieux aquatiques. Dans ces études, le modèle de complexation triple couche est généralement utilisé et décrit de manière satisfaisante l'adsorption du chrome (VI) (Ainsworth *et al.*, 1989; Zachara *et al.*, 1987). Celle-ci dépend de manière évidente du pH. Music *et al.* (1986) ont ainsi montré que l'adsorption du chrome (VI) sur de la ferrihydrite amorphe ($Fe_2O_3.H_2O$) et sur de l'hématite α-Fe_2O_3 est d'autant plus importante que le pH est acide et par conséquent que la charge de surface de l'oxyde est positive, les composés du chrome (VI) étant présents uniquement sous forme anionique. Ces auteurs rapportent également l'existence d'un pH pour lequel l'adsorption est maximale et commence à diminuer au-delà, les ions OH^- étant alors en compétition avec le chrome (VI) pour les sites de sorption. Enfin, Music *et al.* (1986) mettent également en évidence que l'adsorption du chrome (VI) est plus importante pour l'oxyde de fer amorphe que la phase cristallisée, le nombre de sites de sorption étant moins nombreux pour cette dernière.

Par ailleurs, l'adsorption du chrome (VI) dépend fortement des anions présents dans le milieu, alors que les cations n'ont aucun effet. Par exemple, en présence de sulfate, l'adsorption du chrome (VI) peut être diminuée jusqu'à 80 % de sa valeur initiale, du fait de la compétitivité entre les sulfates et le chrome (VI) sur les sites de sorption.

Dans les milieux naturels, les oxydes de fer sont en général associés à de nombreuses impuretés. Ainsworth *et al.* (1989) ont étudié l'adsorption du chrome (VI) sur des goethites à différents taux de substitution en aluminium. L'adsorption sur la goethite substituée en aluminium serait très inférieure à celle obtenue sur la goethite non substituée. L'adsorption du chrome (VI) est décrite à partir du modèle de complexation triple couche en faisant appel à deux sites de sorption différents Al et Fe et en considérant que la sorption du chrome (VI) sur les sites Al est négligeable.

Enfin, plusieurs études ont essayé de déterminer la nature du complexe formé à la surface des oxydes. Zacchara *et al.* (1989) postulent sur l'existence de complexes à sphère externe monodentate sans toutefois de mise en évidence spectroscopique. Music *et al.* (1986) rapportent plutôt l'existence de complexes bidentates et hydratés dans le cas d'un hydroxyde de fer amorphe $Fe_2O_3.H_2O$. Enfin, on peut citer l'étude EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) menée par Fendorf (1995) sur la goethite afin de déterminer le type, le nombre et la distance des atomes coordinés aux atomes de chrome. Cet auteur démontre ainsi que le chrome (VI) forme trois types de complexes de sphère interne en fonction du taux de

recouvrement : aux faibles taux, le complexe formé serait monodentate monomoléculaire, aux taux intermédiaires il s'agirait à la fois de complexes monodentate et bidentate monomoléculaires et aux plus forts taux de recouvrement, les complexes présents seraient bidentate monomoléculaire et bidentate bimoléculaire.

De même, le chrome (III) peut se sorber à la surface de solides chargés négativement, comme des silicates. Chakir *et al.* (2002) ont étudié la sorption du Cr(III) sur de la bentonite et de la perlite et ont mis en évidence que la quantité sorbée augmente quand le pH augmente. Les réactions de sorption sont donc fortement influencées par le pH mais aussi par l'aire spécifique et la densité de sites actifs pour un matériau donné. La quantité sorbée dépendra donc de la composition du matériau. Manceau *et al.* (1992) ont également étudié la sorption du chrome (III) sur un hydroxyde de fer (III), le chrome (III) ayant une forte affinité pour ces composés. Selon ces auteurs, le phénomène de rétention peut avoir lieu selon deux mécanismes différents : le premier est la formation de complexes de surface sur les atomes de fer (III) et le second, l'hydrolyse simultanée du fer (III) et du chrome (III), comme dans un procédé de coprécipitation.

Conclusion

Il apparaît au travers de cette étude bibliographique que le chrome est un polluant introduit de manière importante dans les milieux naturels, la forme hexavalente étant plus particulièrement toxique et soluble, contrairement à la forme trivalente. Le traitement des sols et des eaux pollués s'appuie alors sur une bonne connaissance des propriétés chimiques du chrome.

En ce qui concerne les propriétés d'oxydoréduction, la synthèse bibliographique des travaux effectués fait apparaître de nombreuses incertitudes. On peut citer comme exemple le cas de la réduction du chrome (VI) par les phases minérales pour lesquelles le mécanisme de la réduction, en solution ou en surface du minéral n'est pas définitivement établi.

De même des résultats contradictoires sont rapportés sur la nature de la phase précipitée lorsque du fer (III) est présent dans le milieu. En effet, la formation d'une solution solide $Cr_xFe_{1-x}(OH)_3$ avec $0<x<1$ plutôt que la formation de deux phases distinctes oxyde de chrome (III) et oxyde de fer (III) a été rapportée mais cette hypothèse ne fait pas l'unanimité.

Enfin, en ce qui concerne l'adsorption du chrome (VI), les incertitudes reposent sur la détermination exacte de la structure des complexes formés.

Ces nombreuses incertitudes justifient ainsi l'étude de la réduction du chrome (VI) par les sulfures de fer que nous allons présenter dans la suite de ce travail.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHEQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

CHAPITRE V

Techniques d'analyse de la solution

Chapitre V. Techniques d'analyse de la solution et mode opératoire

L'étude de la réactivité de la mackinawite vis-à-vis du chrome (VI) sera menée en associant l'analyse des solutions à celle des phases solides issues de la réaction. Seules les techniques d'analyse de la solution mises en oeuvre seront présentées dans ce chapitre, les techniques d'analyse du solide ayant été détaillées dans la partie précédente (chapitre II). Il s'agit de l'électrophorèse capillaire, de la spectrophotométrie UV-visible et de l'ICP-AES (Inductive Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry). Les modes opératoires des expériences de réduction du chrome (VI) par la mackinawite sont également exposés.

V.1. Techniques d'analyse de la solution

Les informations recherchées au travers de l'analyse de la solution concernent d'une part la détermination des concentrations en fer (fer (II) et fer total) et en chrome (chrome (VI) et chrome total) et d'autre part la spéciation des espèces du soufre.

V.1.1. Electrophorèse capillaire

L'électrophorèse est une méthode de séparation d'espèces chargées en solution. Elle a été utilisée dans l'objectif d'effectuer la spéciation des espèces du soufre.

V.1.1.a. Principe

L'électrophorèse capillaire est basée sur la migration différentielle d'espèces chargées en solution sous l'effet d'un champ électrique.

La figure II.2. donne une représentation schématique du principe de l'électrophorèse capillaire.

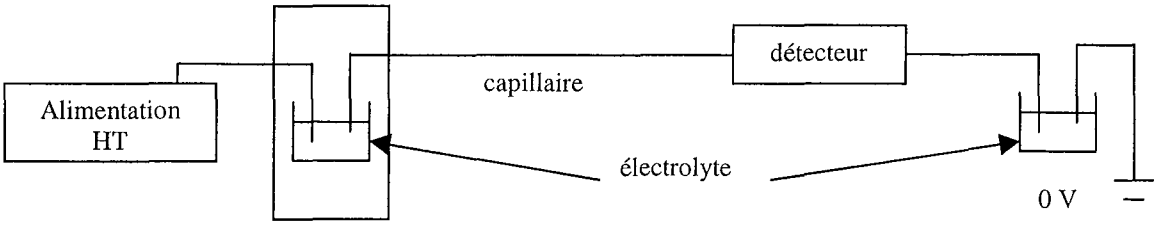


Figure II.2 : Schéma de principe d'un système d'électrophorèse capillaire.

Le système est constitué d'un tube capillaire ouvert aux deux extrémités, en verre de silice de très faible diamètre et d'une longueur comprise entre 0,3 et 1 m. Chacune des extrémités plonge dans deux réservoirs remplis d'électrolyte tampon, ceux-ci étant reliés par deux électrodes à un générateur de tension pouvant atteindre 30 kV.

Sous l'effet d'un champ électrique, les espèces chargées se déplacent en fonction de leur mobilité électrophorétique et du flux électro-osmotique.

- *Mobilité électrophorétique*

La mobilité électrophorétique (μ_e) correspond au déplacement des molécules chargées dans un électrolyte supposé immobile vers l'électrode de signe opposé et est définie par :

$$\mu_e = \frac{v_e}{E} = v_e \frac{L}{V} \qquad (44)$$

où L est la longueur du capillaire v_e, la vitesse de déplacement des molécules chargées et V, la différence de potentiel appliquée.

μ_e est exprimé en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$

Le transport des cations s'effectue dans le sens du champ E et le transport des anions, dans le sens opposé.

- *Flux électro-osmotique*

Le phénomène d'électro-osmose résulte de l'interaction entre les ions de la solution et la paroi du capillaire. La paroi interne de silice est constituée de groupements silanols qui se déprotonnent à des pH supérieurs à 2 pour former une couche polyanionique fixe. Les cations du milieu tampon, qui viennent recouvrir la paroi (double couche électrique) se mettent en mouvement dès qu'un champ électrique est appliqué au capillaire. Les ions du tampon et les ions H^+ entraînent les molécules électrolytiques de l'échantillon vers la cathode.

On définit μ_{os} par la relation :

$$\mu_{os} = \frac{v_{os}}{E} = v_{os}\frac{L}{V} \qquad (45)$$

où v_{os} est la vitesse électro-osmotique des molécules neutres de la phase mobile.

Il est possible de contrôler le flux électro-osmotique (sens du déplacement et vitesse électro-osmotique) en intervenant sur plusieurs paramètres (nature du capillaire, modification chimique de la surface à l'aide d'additifs présents dans l'électrolyte...).

- *Mobilité apparente*

Le flux électro-osmotique est à prendre en compte pour évaluer la vitesse réelle de migration des molécules chargées. On observe que chaque ion a une vitesse apparente v_{app} à partir de laquelle on définit une mobilité électrophorétique apparente μ_{app} telle que :

$$\mu_{app} = \mu_{os} + \mu_e \qquad (46)$$

avec $\mu_{app} = v_{app}\frac{L}{V}$ et $v_{app} = \frac{L}{t}$

Le temps de rétention t est alors donné par :

$$t = \frac{L^2}{\mu_{app} V} \qquad (47)$$

Le temps de rétention est ainsi caractéristique d'une espèce donnée dans des conditions électrophorétiques précises.

V.1.1.b. Aspects instrumentaux

- *Introduction des échantillons*

Deux modes d'introduction des échantillons peuvent être utilisés en électrophorèse capillaire, il s'agit de l'injection hydrostatique et de l'injection par électromigration. Dans le premier cas, au moment de l'introduction de l'échantillon une différence de niveau est créée entre le récipient contenant l'échantillon et le récipient où est placée l'autre extrémité du capillaire. Un volume de l'échantillon dépendant de la valeur de la différence de niveau et du temps durant lequel l'écart de niveau est maintenu, pénètre dans le capillaire.

Dans le cas du chargement par électromigration, les espèces chargées de l'échantillon sont introduites préférentiellement dans le capillaire en imposant un potentiel connu, inférieur au potentiel appliqué lors de la séparation, pendant un intervalle de temps déterminé.

- *Détection spectrophotométrique*

En électrophorèse capillaire, la détection spectrophotométrique est très fréquemment utilisée, en mode direct ou indirect. La cellule de détection est constituée par une zone du capillaire débarrassée de la membrane de protection.

Dans le cas de la détection directe, les propriétés spectrophotométriques des analytes eux-même sont exploitées. Elle permet des seuils de détection relativement bas mais son efficacité est limitée dans le cas de la plupart des mélanges puisque peu d'anions ont des propriétés spectrophotométriques caractéristiques.

La détection indirecte exploite les propriétés spectrophotométriques d'un composé ajouté à l'électrolyte et l'absence de propriétés spectrophotométriques des analytes dans le même domaine de longueurs d'onde.

V.1.1.c. Mode opératoire

Les analyses ont été effectuées sur un appareil de type WATERS. La détection est en mode UV-indirecte à une longueur d'onde de 214 nm. La tension appliquée est de +25kV, le capillaire utilisé est en silice et a pour dimension 75 µm de diamètre et 60 cm de longueur. Le mode d'injection hydrostatique est utilisé, le temps d'injection étant fixé à 5 secondes.

L'électrolyte a été préparé selon la méthode proposée par Motellier et Descostes (2001). Il est composé d'acide sulfosalicylique (SULSAL) à 2.10^{-3} M et d'un modifiant de flux électro-osmotique OFM-OH à $0,5.10^{-3}$ M. Le pH est ajusté à 7 avec un tampon Bis-Tris (bis(2-hydroxyethyl)amino-tris(hydroxymethyl)methane) à $1,1.10^{-2}$ M.

L'électrophorèse capillaire a été utilisée dans l'objectif d'identifier les espèces du soufre présentes en solution. Les espèces recherchées sont les ions sulfures S^{2-}, les thiosulfates $S_2O_3^{2-}$, les sulfates SO_4^{2-}, les tétrathionates $S_4O_6^{2-}$ et les sulfites SO_3^{2-}. Le tableau II.a. regroupe les temps de rétention relatifs aux espèces du soufre analysées par cette méthode. Les temps de rétention d'anions rencontrés dans cette étude (Cl^- et ClO_4^-) sont également précisés.

Il est important de souligner ici que l'analyse des sulfates en présence des ions chlorure n'est pas possible puisque ces deux anions ont des temps de rétention voisins.

Afin d'identifier et d'obtenir un ordre de grandeur des concentrations des différentes espèces du soufre, une gamme de quatre étalons est préparée pour chaque espèce étudiée en caisson de pompage.

Espèce	Temps de rétention (mn)
$S_2O_3^{2-}$	2,365
Cl^-	2,474
SO_4^{2-}	2,503
$S_4O_6^{2-}$	2,6
ClO_4^-	2,861
SO_3^{2-}	3,221
HS^-	4,468

Tableau II.a. : Temps de rétention des espèces du soufre, des ions chlorure et perchlorate.

V.1.2. Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie d'absorption moléculaire a été utilisée pour doser le Cr(VI) et le Fe(II) en solution. L'absorbance d'un rayonnement monochromatique est proportionnelle à la longueur l du trajet d'absorption dans le milieu et la concentration C de l'espèce absorbante selon la loi de Beer Lambert :

$$A = \varepsilon C l \qquad (48)$$

A : absorbance

ε : coefficient d'absorption molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)

C : concentration ($mol.L^{-1}$)

l : chemin optique (cm)

Cette relation n'est valable que dans un domaine de concentration compris entre la limite de détection et une valeur limite au-delà de laquelle la relation n'est plus linéaire.

- *Dosage du chrome (VI)*

Le dosage du chrome (VI) est réalisé selon la norme NFT-90-043. Il est basé sur la complexation du chrome (VI) par la 1,5-diphenylcarbazide. Le complexe formé est rose-violet et absorbe dans le visible, le maximum d'absorbance étant situé à 540 nm (figure II.3.). La figure II.4. présente la droite d'étalonnage établie à partir de la mesure de l'absorbance au maximum d'absorption. La loi de Beer Lambert n'est plus vérifiée au-delà de 8.10^{-6} M en chrome (VI).

- *Dosage du fer (II)*

Le fer (II) est dosé après complexation en milieu acide par la 1,10-orthophénantroline selon le mode opératoire décrit par Charlot (1966). Le complexe formé est rouge-orangé et absorbe dans le visible avec un maximum d'absorption à 510 nm.

L'appareil utilisé pour ces dosages est un spectromètre UV-visible Beckman DU7500.

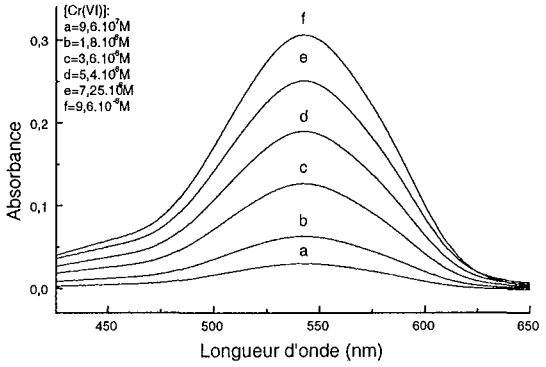


Figure II.3. : Spectres UV de solutions standards de Cr(VI); l'absorption maximale a lieu à 541 nm.

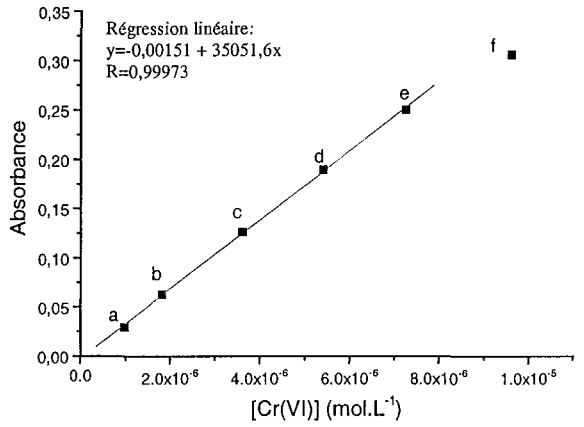


Figure II.4. : Droite d'étalonnage pour le dosage du chrome (VI).

V.1.3. ICP-AES (Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry)

L'ICP-AES est un appareil d'analyse spectrométrique de solutions ou de suspensions. Elle apporte des informations sur la concentration totale des espèces atomiques.

L'échantillon est injecté sous forme d'un nébullisat, sous flux d'argon au centre du plasma (6000 à 9000 K). Il est désolvaté, atomisé et, avec les grandes températures du plasma, l'ensemble des atomes est excité et souvent ionisé. Le retour à l'état fondamental des atomes provoque l'émission de lumière, chaque longueur d'onde étant caractéristique d'un élément. Deux monochromateurs (UV et visible) permettent de sélectionner les longueurs d'onde spécifiques des éléments que l'on veut doser, l'aire de chaque pic étant proportionnelle à la concentration.

L'ICP a été utilisé pour le dosage du fer et du chrome en solution. Les concentrations sont déterminées d'après une droite d'étalonnage, établie à partir d'une gamme étalon. Les limites de détection du fer et du chrome sont respectivement de 3.10^{-6} M et 4.10^{-6} M. Pour éviter les effets liés à des matrices différentes, les étalons et les échantillons sont préparés dans le même milieu ([NaCl]=0,1 M; pH<2).

V.2. Mode opératoire

Pour limiter au maximum l'oxydation de la mackinawite par l'oxygène et donc la compétition entre chrome (VI) et oxygène dissous, les expériences de réduction ont lieu en caisson de pompage, sous atmosphère d'azote. De plus, les solutions étalons pour l'électrophorèse capillaire sont préparées à l'aide d'eau milli-Q dégazée, également en caisson de pompage.

L'étude est réalisée pour une suspension de mackinawite à 0,6 g/L et 1,2 g/L et des concentrations en Cr(VI) comprises entre 10^{-4} M et 5.10^{-3} M. Les expériences sont réalisées à pH constant (5 et 7); la force ionique est fixée pour la majeure partie de l'étude à 10^{-1} M par du chlorure de sodium. Toutefois, pour étudier l'influence de la force ionique et de l'anion, quelques expériences ont été réalisées en milieu $NaClO_4$ 0,1 M et NaCl 5.10^{-3} M. Il est à noter que l'analyse par électrophorèse capillaire a été menée en milieu $NaClO_4$ 5.10^{-3} M, les mesures dans NaCl ne permettant pas l'identification des sulfates (même temps de rétention pour Cl^- et SO_4^{2-}).

Les expériences ont lieu en réacteur fermé, pour un volume total de 50 mL.

La mackinawite est mise en suspension dans une solution de NaCl pendant une nuit, temps requis pour obtenir une bonne homogénéisation. Après ajustement du pH par une solution de NaOH ou HCl, la solution de chrome (VI) est ajoutée. Les échantillons sont agités pendant 4 heures à l'abri de la lumière avec contrôle et réajustement du pH à intervalles de temps réguliers; le temps d'agitation est fixé sur la base des résultats obtenus et des données publiées dans la littérature. La phase solide est ensuite séparée par filtration, puis stockée dans le caisson de pompage jusqu'à son analyse. La solution est analysée immédiatement au moyen des techniques décrites précédemment.

CHAPITRE VI

Réduction du chrome (VI) par la mackinawite

Chapitre VI. Réduction du chrome (VI) par la mackinawite

Deux publications (Zouboulis *et al.*, 1995; Patterson *et al.*, 1997), parues au cours de ces dernières années, indiquent une forte réactivité du chrome (VI) vis-à-vis des sulfures de fer (cf. chapitre IV). Les données peu nombreuses sur ce sujet justifient la nécessité d'une étude systématique des interactions sulfures de fer-chrome (VI) et de préciser notamment le rôle du pH, de la force ionique et de la concentration initiale en chrome (VI) sur le mécanisme réactionnel. L'étude de la réactivité mackinawite-chrome (VI), abordée dans ce chapitre, est réalisée à partir de l'analyse de la solution et de la phase solide issue de la réaction. L'ensemble des résultats obtenus est ensuite discuté en vue de proposer un mécanisme de réduction du chrome (VI) par la mackinawite.

VI. 1. Analyse de la solution

Ce premier paragraphe est consacré à l'analyse de la solution après réaction. L'étude quantitative des espèces du chrome et du fer est tout d'abord présentée, suivie de la spéciation des espèces du soufre.

VI.1.1. Etude quantitative des espèces du chrome et du fer en solution

Dans un premier temps, il est intéressant d'évaluer l'efficacité de la mackinawite à éliminer le chrome (VI) en solution. L'influence de différents paramètres (concentrations en chrome (VI) et mackinawite, pH, force ionique) sur le pourcentage d'élimination du chrome (VI) est examinée.

VI.1.1.a. Pourcentage d'élimination de chrome (VI)

Le pourcentage de chrome (VI) éliminé de la solution est calculé selon l'équation suivante :

$$Cr(VI)_{éliminé}(\%) = 100 \times \frac{C_i - C_f}{C_i} \qquad (49)$$

avec C_i et C_f les concentrations initiale et finale en chrome (VI) en $mol.L^{-1}$, C_f étant déterminée à partir du dosage colorimétrique du chrome (VI) après réaction (cf. paragraphe V.1.2.).

- *Influence du temps de réaction*

La figure II. 5. présente le pourcentage de chrome (VI) éliminé de la solution en fonction du temps de réaction, pour une suspension de mackinawite à 0,6 $g.L^{-1}$, pH 5 et pour des concentrations en chrome (VI) de 10^{-4} M et 5.10^{-3} M. L'élimination du chrome (VI) par la mackinawite est très rapide : pour une concentration de 10^{-4} M, 100 % de chrome (VI) initialement présent est éliminé en quelques minutes seulement. Pour la solution à 5.10^{-3} M, 81 % du chrome (VI) est éliminé de la solution au bout de 4 heures de réaction, ce pourcentage variant peu au-delà. Patterson *et al.* (1997) ont étudié la réduction du chrome (VI) par FeS amorphe, pour des conditions expérimentales proches des nôtres. Ils fixent un temps de réaction à trois jours, bien qu'ils n'observent que peu de changement au-delà de la première heure de réaction. Sur la base des résultats présentés sur la figure II.5. et pour également limiter l'oxydation de la mackinawite par l'oxygène, le temps de réaction est fixé à 4 heures pour la suite de cette étude.

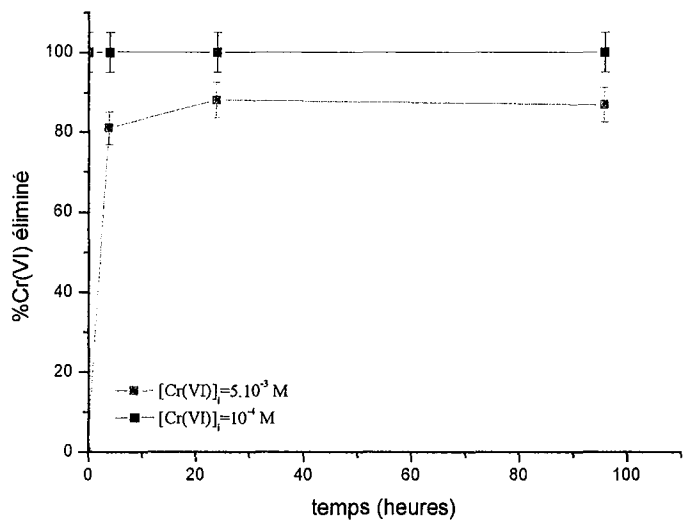


Figure II.5. : %Cr(VI) éliminé de la solution en fonction du temps de réaction. [FeS]=0,6 $g.L^{-1}$; $[Cr(VI)]_i$= 10^{-4} M et 5.10^{-3} M; pH=5.

- *Influence de la concentration initiale en chrome (VI) et en FeS*

La figure II.6. présente le pourcentage de chrome (VI) éliminé de la solution en fonction de la concentration initiale, à pH 5 et pour des suspensions de mackinawite à 0,6g.L^{-1} et 1,2 g.L^{-1}.

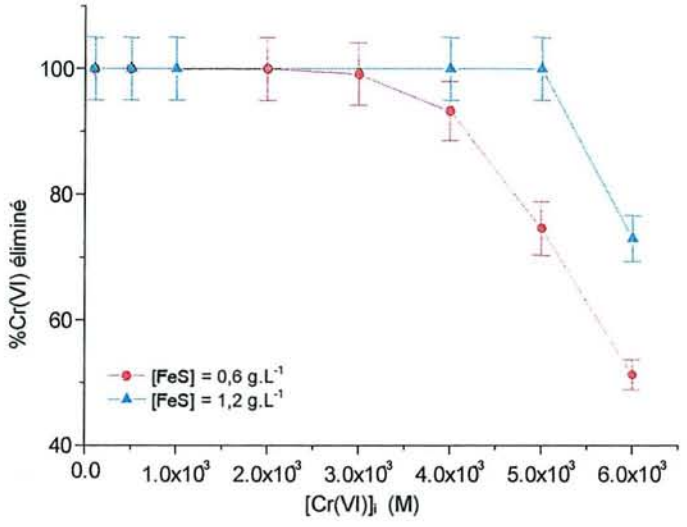


Figure II.6. : %Cr(VI) éliminé de la solution en fonction de la concentration initiale à pH=5; [NaCl]=0,1 M; [FeS] = 0,6 g.L^{-1} et 1,2 g.L^{-1}.

Pour ces conditions expérimentales, l'élimination du chrome (VI) par la mackinawite est totale jusqu'à des concentrations initiales en chrome (VI) de l'ordre de 2,5.10^{-3} M pour la suspension à 0,6 g.L^{-1} et 5.10^{-3} M pour la suspension à 1,2 g.L^{-1}. Ensuite, le pourcentage de chrome (VI) éliminé diminue fortement pour des concentrations initiales en chrome (VI) plus élevées. On remarque aussi, aux concentrations les plus fortes que le pourcentage de chrome (VI) éliminé est plus élevé pour la suspension de mackinawite la plus concentrée. Zouboulis *et al.* (1995) montrent également que le pourcentage de chrome (VI) éliminé augmente avec la concentration en pyrite et diminue lorsque la concentration initiale en chrome (VI) augmente.

- *Influence du pH*

Le pH est également un des paramètres importants à prendre en compte dans l'étude de la réactivité du chrome (VI) vis-à-vis de la mackinawite.

La figure II.7. présente le pourcentage d'élimination du chrome (VI) en fonction de la concentration initiale en chrome (VI) pour une suspension de mackinawite à 0,6 $g.L^{-1}$, à pH 5 et 7.

Aucune influence du pH n'est observée aux concentrations initiales inférieures à environ $1,5.10^{-3}$ M pour lesquelles l'élimination du chrome (VI) est totale. Des changements importants apparaissent au-delà : le pourcentage de chrome (VI) éliminé est alors plus important à pH 5. Des résultats sensiblement différents ont été obtenus par Patterson *et al.* (1997) dans le cas de FeS amorphe (0,5 $g.L^{-1}$), de concentrations en chrome (VI) inférieures ou égales à 5.10^{-3} M et des pH compris entre 5 et 8 pour lesquels 100 % de chrome (VI) est éliminé de la solution.

Par contre, Eary et Rai (1989) ont mis en évidence l'influence du pH sur la cinétique de réduction du chrome (VI) par l'hématite et la biotite : la vitesse de réaction ainsi que la quantité de Cr(VI) réduit dépendent fortement du pH, diminuant quand le pH augmente.

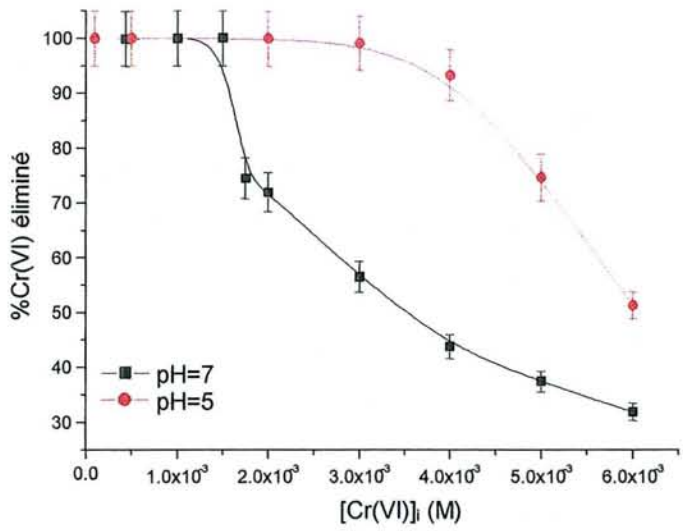


Figure II.7. : %Cr(VI) éliminé de la solution en fonction de la concentration initiale, [FeS]=0,6 $g.L^{-1}$; [NaCl]=0,1 M; pH=5 et 7.

La différence des résultats observés à pH 5 et 7 s'explique très probablement par une dissolution plus importante de la mackinawite à pH acide (Pankow et Morgan, 1979). Il

semble peu probable que la compétition entre l'oxygène dissous et le chrome (VI) à pH 7 soit à l'origine du faible pourcentage de chrome (VI) éliminé. En effet, l'étude bibliographique d'une part, a montré que l'influence de l'oxygène était tout à fait négligeable aux pH inférieurs à 10 et d'autre part, les expériences ont été réalisées en limitant au maximum la présence d'oxygène dans le milieu réactionnel.

Le pH a donc une influence non négligeable sur la quantité de chrome (VI) éliminée de la solution, l'élimination du chrome (VI) étant favorisée à pH=5.

- *Influence de l'anion et de la force ionique*

L'influence de la force ionique et de la nature de l'anion de l'électrolyte utilisé pour fixer celle-ci, sur le pourcentage de chrome (VI) éliminé de la solution, est illustrée sur le graphe II.8. pour une suspension de mackinawite à 0,6 $g.L^{-1}$ et à pH 5.

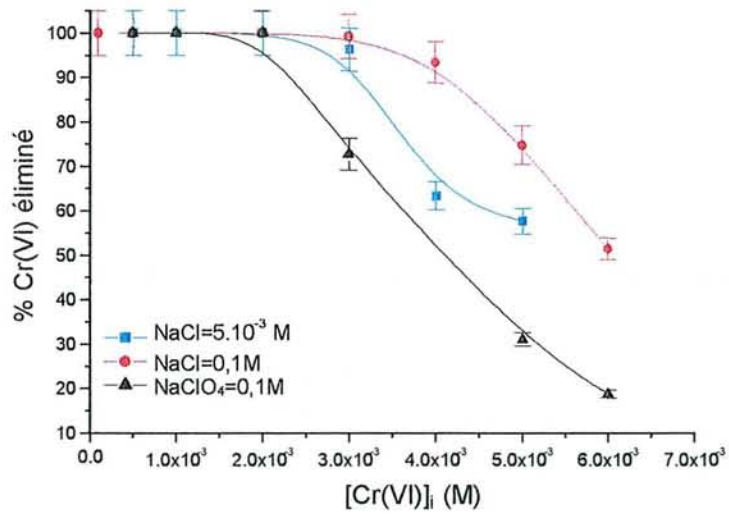


Figure II.8. : %Cr(VI) éliminé de la solution en fonction de la concentration initiale; [FeS]=0,6 $g.L^{-1}$; pH=5.

Il apparaît tout d'abord que l'anion influence significativement le pourcentage de chrome (VI) éliminé, celui-ci étant plus élevé lorsque la force ionique est fixée avec un électrolyte contenant l'anion chlorure Cl^- que l'anion perchlorate ClO_4^-. Pour une concentration initiale en chrome (VI) de 5.10^{-3} M, 80 % de chrome (VI) est éliminé de la solution en milieu chlorure, alors que ce même pourcentage est de 30 % en milieu perchlorate. Ensuite, en milieu chlorure, le pourcentage d'élimination est plus important pour la force ionique la plus élevée.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

Ces résultats semblent être en accord avec ceux rapportés par Eary et Rai (1989) sur la cinétique de réduction du chrome (VI) par l'hématite ou la biotite. D'après ces auteurs, la vitesse de réaction ainsi que la quantité de chrome (VI) éliminée sont plus importantes en milieu sulfate que chlorure puis qu'en milieu perchlorate. Pour expliquer ce résultat, Eary et Rai (1989) proposent que la cinétique de dissolution du fer (II) contenu dans ces phases minérales soit plus rapide en présence d'anions qui complexent le fer (II), conduisant ainsi à des concentrations plus élevées en fer (II) en solution.

Pour tester cette hypothèse, les concentrations finales en fer (II) en milieu NaCl et $NaClO_4$ 0,1 M ont été déterminées après réaction avec le chrome (VI) et les résultats obtenus sont représentés sur la figure II.9..

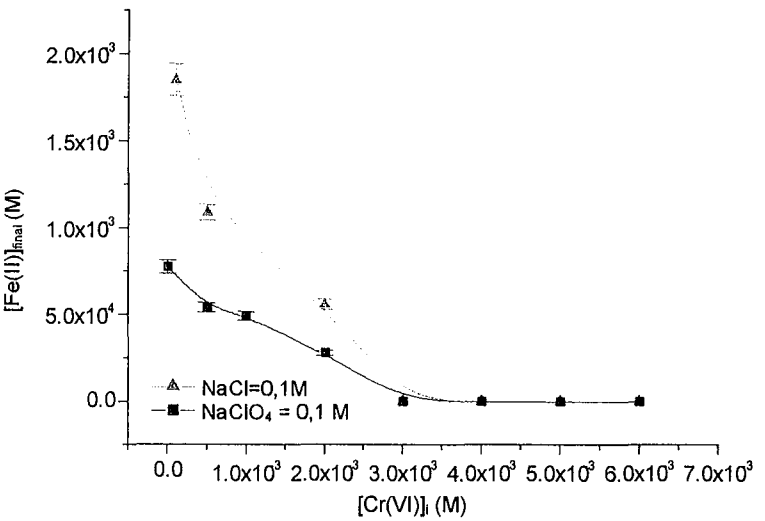


Figure II.9. : Concentration en Fe(II) final en fonction de la concentration initiale en Cr(VI); [FeS]=0,6 $g.L^{-1}$; pH=5. [NaCl]=0,1 M et [$NaClO_4$]=0,1 M.

Un excès de fer (II) est présent en solution aux faibles concentrations initiales en chrome (VI) pour lesquelles 100 % du chrome (VI) est éliminé de la solution (cf. figure II.6.). De plus, il apparaît clairement que les concentrations finales en fer (II) pour une même concentration initiale en chrome (VI) sont plus élevées en milieu Cl^- complexant le fer (II) qu'en milieu ClO_4^- non complexant vis-à-vis du fer (II), en accord avec l'étude d'Eary et Rai (1989).

VI.1.1.b. Concentrations finales en chrome (VI) et fer (II)

Il semble évident que la présence de fer (II) dans la structure de la mackinawite joue un rôle très important dans la réduction du chrome (VI).

Dans ce paragraphe, nous nous sommes intéressés à la détermination des concentrations en fer (II) et chrome (VI) après réaction. En particulier, l'évolution de la concentration en fer (II) finale est comparée à celle du chrome (VI).

La figure II.10. présente les concentrations totales en fer et en chrome en solution en fonction de la concentration initiale en chrome (VI), pour des suspensions en mackinawite à 0,6 g.L^{-1}, pH 5 (a) et 7 (b). Le fer et le chrome sont dosés par ICP-AES. Cette méthode ne permet pas de déterminer le degré d'oxydation des espèces chimiques. Cependant, le dosage simultané du Cr(VI) et du Fe(II) par spectrométrie visible a permis de déterminer que le chrome en solution est sous forme de Cr(VI) et le fer, de Fe(II).

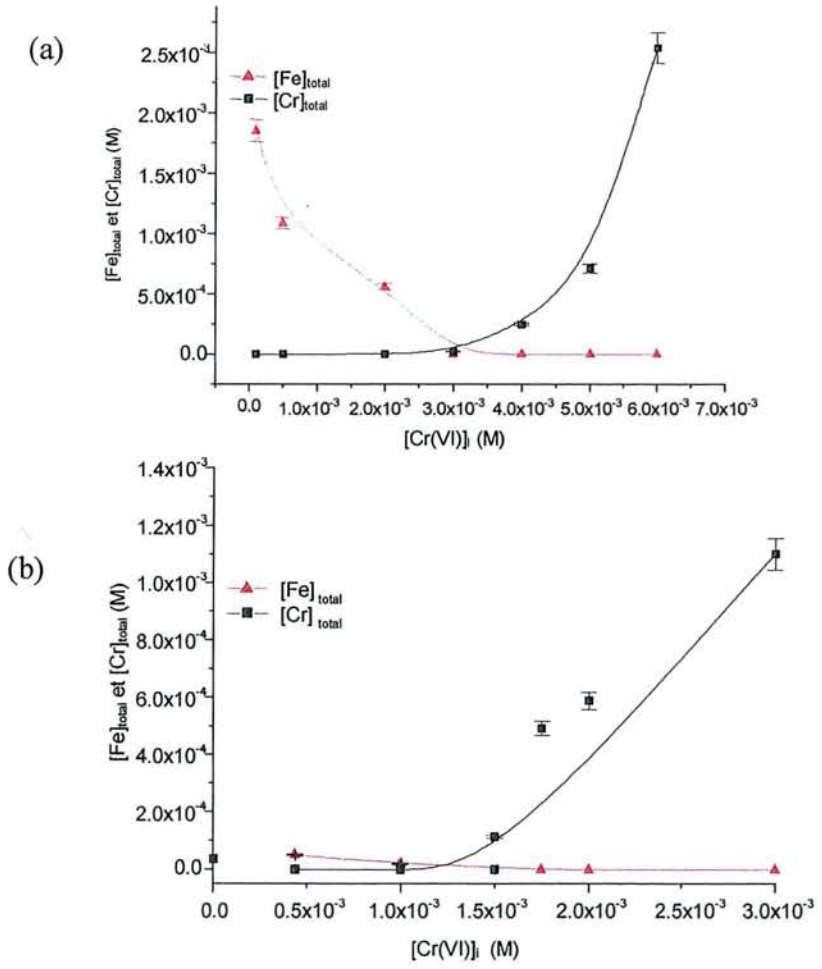


Figure II.10. : Concentrations finales en chrome et en fer en fonction de la concentration initiale en Cr(VI); [FeS]=0,6 g.L^{-1}; (a) : pH=5 et (b) : pH=7.

La concentration finale en fer (II) diminue lorsque la concentration initiale en chrome (VI) augmente et est nulle aux plus fortes concentrations initiales en chrome (VI). Notons que les concentrations finales en fer (II) en solution à pH 7 sont très inférieures à celles à pH 5 en raison de la dissolution moins importante à pH neutre et de la précipitation du fer (II).

Au contraire, l'évolution inverse est observée pour la concentration finale en chrome (VI). Elle est initialement nulle pour les plus faibles concentrations initiales puis elle augmente avec la concentration initiale qui augmente.

Il semble ainsi que l'apparition du chrome (VI) en solution coïncide avec la disparition du fer (II).

VI.1.2. Etude qualitative des espèces du soufre

Le paragraphe précédent a mis en évidence le rôle essentiel du fer (II), issu de la dissolution de la mackinawite, dans la réduction du chrome (VI). Dans ce second paragraphe, nous allons nous intéresser à l'étude des espèces du soufre présentes en solution après réaction avec le chrome (VI), étude réalisée par électrophorèse capillaire. Avant de présenter les résultats obtenus, il est essentiel de donner quelques rappels concernant la chimie du soufre en solution, ces données étant indispensables pour la compréhension des résultats obtenus.

VI.1.2.a. Chimie des espèces du soufre en solution; rappels théoriques

La figure II.11. présente le diagramme Eh-pH du soufre pour une activité totale de 10^{-3} M. En conditions réductrices, les espèces au degré d'oxydation –II prédominent : H_2S_{aq} est stable pour un pH inférieur à 7 et HS^- au-delà. On remarque l'existence d'un domaine limité aux pH acides et en conditions faiblement oxydantes, pour lesquelles le soufre élémentaire est stable. En conditions oxydantes, le soufre est principalement sous les formes sulfates SO_4^{2-} et HSO_4^- aux pH les plus acides. Par ailleurs, les autres espèces aqueuses du soufre (thiosulfates, sulfites, polythionates) ont également été prises en compte dans l'établissement de ce diagramme mais elles ne sont pas stables thermodynamiquement.

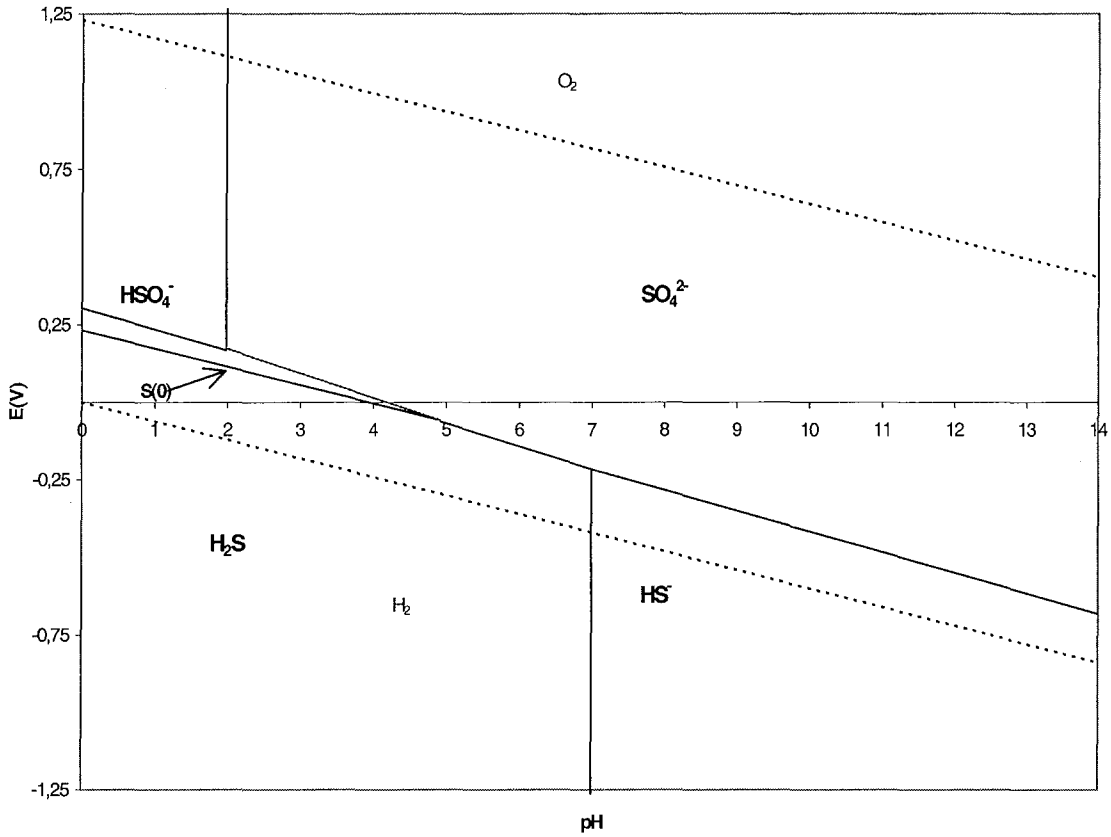


Figure II.11. : Diagramme Eh-pH du soufre illustrant les relations entre le S(+VI), le S(-II) et le S(0) pour une activité totale de 10^{-3} M.

Le second diagramme Eh-pH, représenté sur la figure II.12. pour une activité totale de 2.10^{-5} M, a été établi en ne prenant en compte que les espèces du soufre à un degré d'oxydation inférieur à celui des sulfates. En conditions oxydantes, le soufre est stable sous la forme sulfite : pour un pH supérieur à 7,2, c'est la forme SO_3^{2-} qui prédomine. En milieu acide (pH<2) le dioxyde de soufre correspond à l'équilibre $H_2SO_3 \rightleftarrows SO_2 + H_2O$. En conditions moins oxydantes, les espèces polysulfurées apparaissent : il s'agit des ions tétrathionate ($S_4O_6^{2-}$) et des ions thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$). Les thiosulfates se dismutent en soufre élémentaire et en ions tétrathionate à pH acide. Enfin, en conditions réductrices, le soufre (-II) reste l'espèce stable.

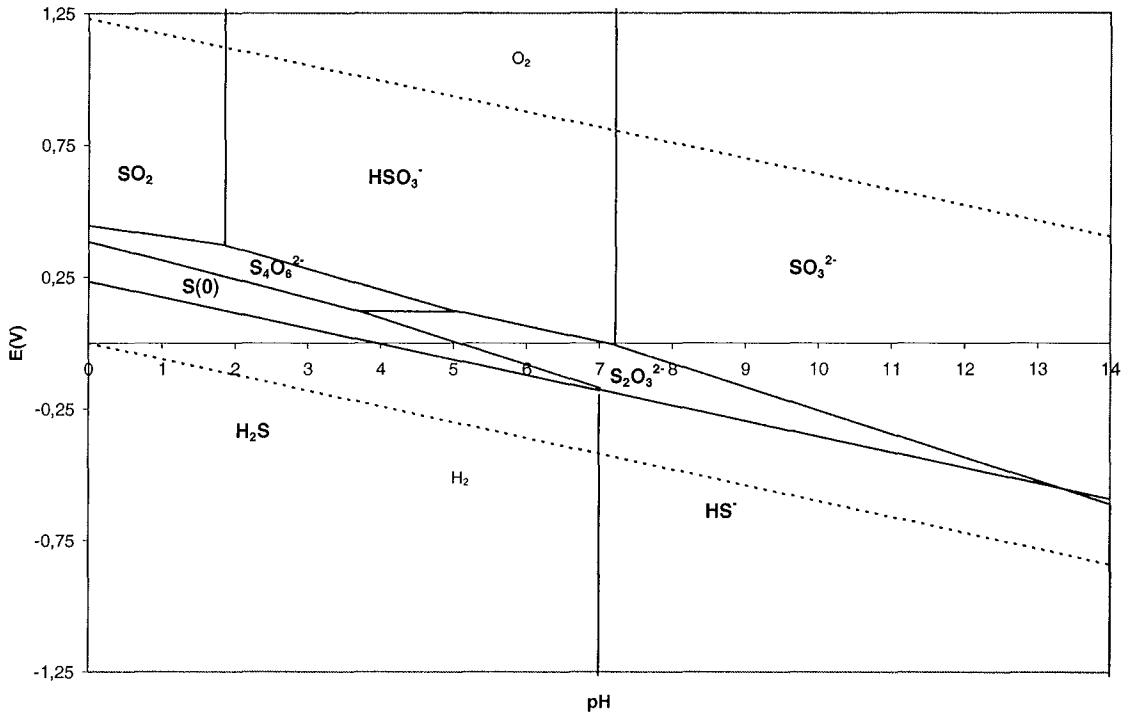


Figure II.12. : Diagramme Eh-pH illustrant les relations entre les espèces soufrées de degré d'oxydation inférieur à +VI et pour une concentration totale en soufre de 2.10^{-5} M

VI.1.2.b. Difficultés inhérentes à l'analyse des espèces du soufre en solution

Les diagrammes Eh-pH mettent en avant la diversité des espèces du soufre en solution. L'analyse des espèces, pour lesquelles le degré d'oxydation du soufre est inférieur à celui des sulfates, pose de nombreux problèmes liés à leur instabilité indépendamment de la technique mise en oeuvre, comme nous allons l'illustrer dans la suite de ce paragraphe. Les espèces du soufre auxquelles nous nous sommes intéressés dans cette étude sont les sulfures S(-II), les thiosulfates S(II), les sulfites S(IV) et les sulfates S(VI), ces derniers étant la seule espèce stable en solution.

Les principales difficultés qui apparaissent lors de l'analyse du soufre (-II) en solution sont d'une part son oxydation très rapide en sulfate et en soufre élémentaire par l'oxygène de l'air et d'autre part, sa volatilisation partielle sous forme de sulfure d'hydrogène H_2S en milieu acide. Il est alors nécessaire de préparer et de conserver les solutions de soufre (-II) en milieu basique (O'Reilly *et al.*, 2001).

Les sulfites se transforment au contact de l'oxygène de l'air en sulfate. De plus, la réaction est catalysée en présence de métaux de transition et notamment de fer (III) et est plus rapide en milieu acide (Moses *et al.*, 1984; Michigami, 1994). D'après la littérature, la préparation des solutions sous atmosphère inerte ne suffit pas à limiter l'oxydation des sulfites (O'Reilly *et al.*, 2001). La méthode la plus couramment utilisée pour préserver les ions sulfite consiste à ajouter du formaldéhyde comme agent stabilisant à la solution, conduisant ainsi à la formation d'hydroxymethanesulfonate, composé stable vis-à-vis de l'oxygène (Moses *et al.*, 1984).

Les thiosulfates sont également oxydés en sulfate par l'oxygène de l'air, la réaction étant beaucoup plus lente que pour les ions sulfite, sauf si du fer (III) est présent dans le milieu réactionnel. Toutefois, dans ce dernier cas, une solution simple et efficace consiste à ajouter une résine type Amberlite pour éliminer le fer (III). Les thiosulfates peuvent par ailleurs se décomposer en milieu faiblement acide par réaction nucléophile (Moses *et al.*, 1984) :

$$8HS_2O_3^{2-} \rightarrow S_8 + 8HSO_3^- \qquad (50)$$

En milieu fortement acide, les produits issus de la décomposition sont différents et sont plutôt des polythionates, des sulfates ainsi que des sulfures.

Enfin, certaines espèces (polythionates, thiosulfates, sulfites et sulfures) interagissent selon les réactions :

$$S_xO_6^{2-} + S_2O_3^{2-} \rightarrow S_{x+1}O_6^{2-} + SO_3^{2-} \qquad (51)$$

$$S_xO_6^{2-} + S^{2-} \rightarrow (x-3)S + 2S_2O_3^{2-} \qquad (52)$$

L'analyse des espèces du soufre, à l'exception des sulfates s'avère ainsi délicate, les difficultés étant principalement liées à l'oxydation par l'oxygène. De plus, les problèmes sont accrus dans notre étude car on peut raisonnablement estimer la présence simultanée de plusieurs espèces du soufre, celles-ci pouvant alors réagir entre elles ou se décomposer et

fausser l'analyse quantitative. Pour ces raisons, l'étude est davantage axée vers une application qualitative.

VI.1.2.c. Spéciation du soufre

Le tableau II.b. présente un récapitulatif des concentrations des espèces du soufre observées après réaction entre une suspension de mackinawite à 0,6 $g.L^{-1}$ et différentes concentrations initiales en chrome (VI), en milieu $NaClO_4$ 5.10^{-3} M et à pH 5 et 7.

$[Cr(VI)]_i$	$[SO_4^{2-}]$	$[S_2O_3^{2-}]$	$[SO_3^{2-}]$	$[soufre]_{total}$
		pH 5		
0	$7,23.10^{-6}$ M	$6,02.10^{-6}$ M	$1,15.10^{-5}$ M	$2,48.10^{-5}$ M
10^{-4} M	$1,51.10^{-5}$ M	$1,49.10^{-5}$ M	$1,62.10^{-5}$ M	$4,62.10^{-5}$ M
5.10^{-4} M	$9,62.10^{-6}$ M	0	$8,71.10^{-6}$ M	$1,83.10^{-5}$ M
10^{-3} M	$8,95.10^{-6}$ M	0	$6,30.10^{-6}$ M	$1,53.10^{-5}$ M
5.10^{-3} M	$7,61.10^{-6}$ M	0	$6,79.10^{-6}$ M	$1,44.10^{-5}$ M
		pH 7		
0	$2,43.10^{-5}$ M	$3,52.10^{-6}$ M	$1,32.10^{-5}$ M	$4,10.10^{-5}$ M
10^{-4} M	$2,73.10^{-5}$ M	$4,84.10^{-6}$ M	$1,59.10^{-5}$ M	$4,80.10^{-5}$ M
5.10^{-4} M	$2,07.10^{-5}$ M	0	$1,88.10^{-5}$ M	$3,95.10^{-5}$ M
10^{-3} M	$2,55.10^{-5}$ M	0	$1,93.10^{-5}$ M	$4,48.10^{-5}$ M
5.10^{-3} M	$1,75.10^{-5}$ M	0	$1,34.10^{-5}$ M	$3,09.10^{-5}$ M

Tableau II.b. : Concentrations en sulfate, thiosulfate et sulfite en solution pour une suspension de mackinawite à 0,6 $g.L^{-1}$; pH 5 et 7.

Les ions sulfate, thiosulfate et sulfite sont les principales espèces du soufre en solution après réaction avec le chrome (VI), ainsi que des ions polythionates à l'état de traces.

Notons que du soufre (-II) n'a jamais été observé en solution. Ce résultat peut paraître a priori surprenant mais peut être expliqué par la volatilisation partielle du soufre (-II) sous forme d'H_2S à pH acide et par son oxydation par l'oxygène de l'air. En effet, on note la présence d'espèces oxydées du soufre même dans le blanc, c'est à dire pour la suspension de mackinawite pour laquelle aucun ajout de chrome (VI) n'a été effectué. Il est important de

préciser que si les solutions sont préparées en caisson de pompage, l'analyse par électrophorèse capillaire proprement dite est effectuée à l'air ambiant.

Par ailleurs, les concentrations totales en solution sont relativement faibles, ce qui suggère que les espèces du soufre oxydées ont une forte affinité pour la surface de la phase solide formée ou que le soufre (-II) initialement présent est oxydé en soufre (0) (Kim *et al.*, 2001). De plus, la concentration totale en soufre à pH 7 est légèrement plus importante qu'à pH 5, en accord avec une diminution de la cinétique de réduction du chrome (VI) par les sulfures lorsque le pH augmente (Fendorf *et al.*, 2000). On peut également supposer que les espèces du soufre oxydées, chargées négativement, ont une affinité plus faible pour la surface aux pH neutres qu'aux pH acides.

Patterson *et al.* (1997) lors de l'étude de la réduction du chrome (VI) par FeS amorphe mettent en évidence les mêmes espèces du soufre en solution, c'est à dire sulfates, thiosulfates, sulfites et polythionates à l'état de trace et ne détectent pas de soufre (-II). Ils rapportent également, pour les mêmes valeurs de pH, des concentrations totales en soufre similaires. Par contre, leur étude révèle que les thiosulfates sont l'espèce majoritaire présente en solution avec en quantité plus faible des sulfates ainsi que des traces de sulfites et de polythionates, ce qui n'est pas le cas dans notre étude.

VI.2. Analyse de la phase solide après réaction

Nous allons dans un premier temps étudier l'interface solide/solution puis nous continuerons par l'analyse de surface ainsi que l'analyse structurale des produits formés.

VI.2.1. Etude de l'interface solide/solution

La figure II.14. présente les mesures de mobilité électrophorétique effectuées sur des échantillons de mackinawite après réaction avec des solutions de chrome (VI) à 10^{-4} M et 5.10^{-3} M. Le mode opératoire est le même que celui décrit au paragraphe II.2.2.a..

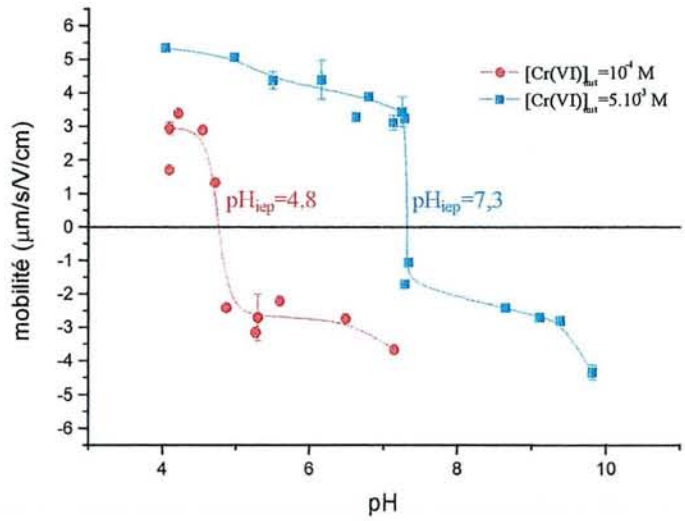


Figure II.14. : Mobilité électrophorétique d'échantillons de mackinawite après réaction; $[Cr(VI)]_i=10^{-4}$ M et 5.10^{-3} M; [FeS]=1,2 $g.L^{-1}$.

L'allure des courbes est très différente de celle obtenue pour la mackinawite à l'état initial pour laquelle la mobilité électrophorétique varie peu avec le pH et est négative sur toute la plage de pH étudiée (paragraphe III.2.2.a.).

La mobilité électrophorétique varie avec le pH : elle est positive aux pH inférieurs au point isoélectrique et négative au-delà. De plus, le point isoélectrique dépend de la concentration initiale en chrome (VI) : il est situé à un pH plus basique pour la mackinawite qui a réagi avec la solution dont la concentration en chrome (VI) est la plus élevée. Ces résultats sont en accord d'une part avec la réduction du chrome (VI) en chrome (III) et d'autre

part avec la formation d'(oxyhdr)oxydes de chrome (III) et de fer (III) (sous forme d'une solution solide $Cr_xFe_{1-x}(OH)_3$ ou non). En effet, le chrome (VI) existe uniquement sous forme d'anions en solution. Au contraire, le chrome (III) est sous forme de cations aux pH acides à légèrement basiques et sous forme d'anions pour les pH les plus basiques, comme l'illustre le diagramme de spéciation de la figure II.15., établi pour une concentration totale en chrome de 10^{-4} M. Zouboulis *et al.* (1995) obtiennent des courbes de potentiel zéta identiques pour la pyrite ayant réagi avec une solution de chrome (VI) à $5{,}15.10^{-5}$ M et pour $Cr(OH)_3$, avec un pH_{iep} de 8,8. Dans notre étude, les propriétés électrocinétiques ne peuvent pas être comparées uniquement à celle de $Cr(OH)_3$. En effet, le chrome (VI) est réduit à la fois par le fer (II) et le soufre (-II) de la mackinawite et les espèces oxydées issues de cette réaction (soufre élémentaire, (oxyhdr)oxydes de fer(III)) influent très probablement sur les propriétés de l'interface.

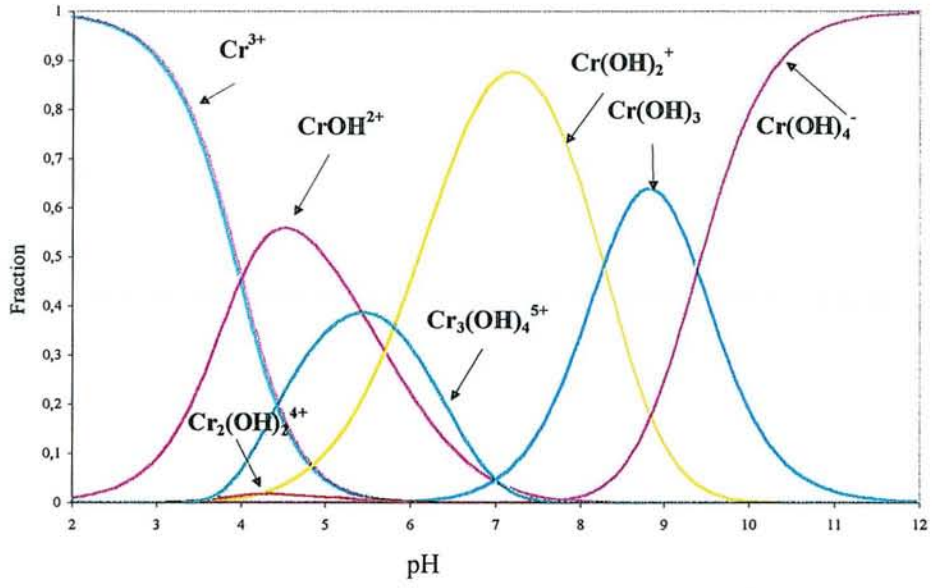


Figure II.15. : Diagramme de spéciation du Cr(III) pour une activité totale de 10^{-4} M.

VI.2.2. Caractérisation de la surface par XPS

Les figures II.16., II.17., II.18., II.19., représentent respectivement les spectres XPS chrome 2p, oxygène 1s, fer $2p_{3/2}$ et soufre 2p obtenus après réaction de la mackinawite (1,2 $g.L^{-1}$) à pH 5 et pour différentes concentrations en chrome (VI) (de 10^{-4} M à 5.10^{-3} M). Ces spectres sont représentatifs de l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude.

Après réaction avec le chrome (VI), il apparaît un effet de charge qui augmente avec la concentration initiale en chrome (VI). Il est dû à la modification des propriétés physico-chimiques de surface de la mackinawite, celle-ci devenant isolante vis-à-vis du processus de photoémission. Les spectres présentés ici sont corrigés de cet effet de charge.

- **<u>Spectres du niveau chrome 2p</u>**

Le signal du chrome 2p qui apparaît très clairement sur le spectre d'un échantillon de mackinawite analysé après réaction avec une solution de chrome (VI) à 10^{-3} M augmente en intensité avec la concentration initiale en chrome (VI). Le pic $2p_{3/2}$ est centré à 576,4 eV et l'écart spin orbite est de 9,9 eV, ce qui est caractéristique du chrome (III), les composés du chrome (III) ayant un écart spin orbite compris entre 9,7 et 9,9 eV (Allen et al, 1973). Il est à noter que l'écart spin orbite qui décroît avec le nombre d'électrons présents sur le niveau 3d, est plus petit pour le chrome (VI) et se situe entre 8,7 et 9,4 eV. De plus, le pic $2p_{3/2}$ du chrome (VI) est situé entre 579,0 et 579,8 eV, c'est-à-dire à des valeurs d'énergie de liaison plus élevées que pour le chrome (III). Le pic $2p_{3/2}$ est décomposé en prenant en compte la structure multiplet du chrome (III) : la composante principale se situe à 575,6 ± 0,1 eV et les 2 pics multiplets sont séparés de 1,3 eV, situés alors à 576,9 ± 0,1 eV et à 578,2 ± 0,1 eV. Ces trois pics s'accompagnent d'un satellite de shake-up situé à 11,0 eV du pic $2p_{3/2}$, c'est-à-dire à 587,1 ± 0,1 eV. Le rapport des aires est de 0,94, 0,16 et 0,09 par rapport au pic principal. Le pic $2p_{1/2}$ est décomposé en utilisant le même modèle. Des essais de décomposition ont toutefois été réalisés en prenant en compte un pic relatif au chrome (VI) mais n'ont pas abouti à une décomposition satisfaisante, confirmant ainsi l'absence de contribution du chrome (VI) aux différents spectres.

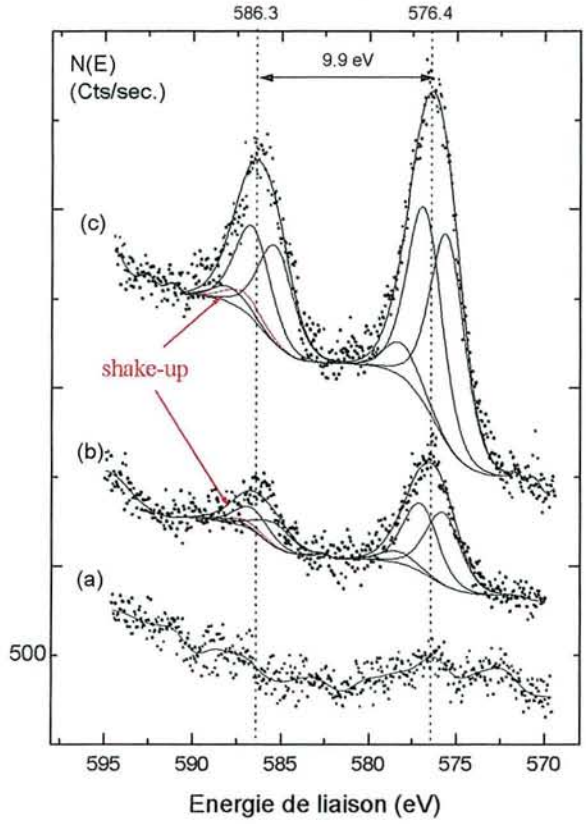


Figure II.16. : Spectres XPS du chrome 2p obtenus après réaction avec :

(a) $[Cr(VI)]_i=1.10^{-4}$ M

(b) $[Cr(VI)]_i=1.10^{-3}$ M

(c) $[Cr(VI)]_i=5.10^{-3}$ M

- **<u>Spectres du niveau oxygène 1s</u>**

L'intensité du signal de l'oxygène 1s augmente avec la concentration initiale en chrome (VI). La présence des trois composantes (oxydes à 529,5 ± 0,1 eV, hydroxydes à 531,1 ± 0,1 eV et eau sorbée à 532,9 ± 0,1 eV) a déjà été rapportée lors d'études précédentes consacrées à la réduction du chrome (VI) par des phases porteuses de fer (0) ou de fer (II) (Pratt *et al.*, 1997; Kendelewicz *et al.*, 2000). L'intensité de la composante OH^- augmente de de façon plus importante que les deux autres et devient majoritaire, ce qui reflète l'hydroxylation de la surface au cours de la réaction.

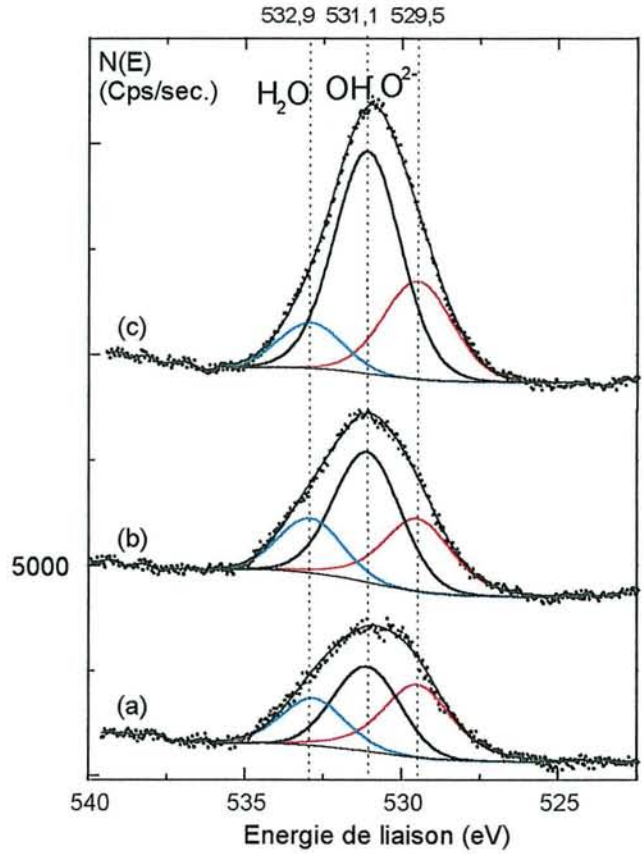


Figure II.17. : Spectres XPS de l'oxygène 1s obtenus après réaction avec

(a) $[Cr(VI)]_i=1.10^{-4}$ M

(b) $[Cr(VI)]_i=1.10^{-3}$ M

(c) $[Cr(VI)]_i=5.10^{-3}$ M

- **<u>Spectres du niveau fer ($2p_{3/2}$)</u>**

Les spectres du Fe($2p_{3/2}$) de la figure II.18. présentent trois composantes, qui ont été traitées de manière identique à celles des spectres obtenus après oxydation par l'oxygène (paragraphe III.2.1.b.) :

- La première, qui est située à 706,8 ± 0,1 eV correspond à du Fe(II) lié à du soufre.
- La seconde, constituée de 4 pics multiplets entre 708,8 ± 0,1 eV et 711,9 ± 0,1 eV est attribuée à du Fe(III) lié à du soufre.

- La troisième composante correspond à du Fe(III) lié à de l'oxygène; elle est également constituée de 4 pics multiplets qui se situent entre 711,0 ± 0,1 eV et 714,0 ± 0,1 eV

L'intensité de la composante Fe(II)-S diminue fortement lorsque la concentration initiale en chrome (VI) augmente et devient négligeable pour la plus forte concentration en chrome. La composante Fe(III)-S, diminue également en intensité mais de façon moins prononcée. Par contre, la composante Fe(III)-O augmente en intensité et devient majoritaire pour la plus forte concentration initiale en chrome (VI).

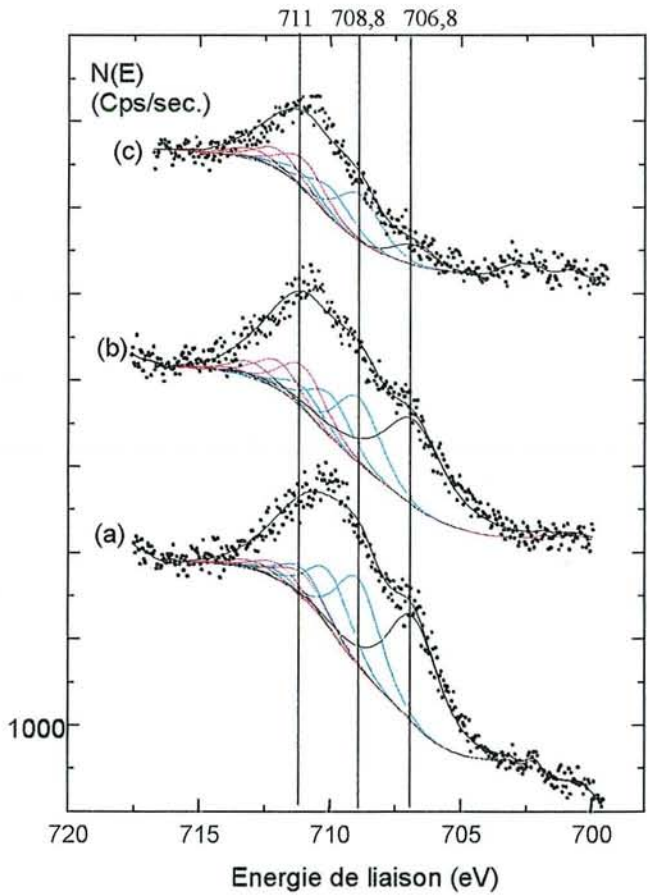


Figure II.18. : Spectres XPS du fer $2p_{3/2}$ obtenus après réaction avec :

(a) $[Cr(VI)]_i=1.10^{-4}$ M

(b) $[Cr(VI)]_i=1.10^{-3}$ M

(c) $[Cr(VI)]_i=5.10^{-3}$ M

- **Spectres du niveau soufre 2p**

L'intensité du signal du soufre 2p décroît fortement quand la concentration en chrome (VI) augmente, elle devient très faible pour la plus forte concentration initiale pour laquelle le faible rapport signal/bruit ne permet pas de décomposer le spectre.

Les spectres sont décomposés à l'aide de deux doublets. Le premier doublet, dont le pic $2p_{3/2}$ est situé à 160,9 ± 0,1 eV correspond au soufre (-II) caractéristique de la mackinawite (cf. paragraphe III.2.1.a.). Le deuxième doublet, dont le pic $2p_{3/2}$ est situé à 163,0 ± 0,1 eV, est attribué au soufre élémentaire S(0) et aux polysulfures S_n^{2-}. Aucun changement notable du degré d'oxydation n'est observé sur les deux spectres décomposés, la composante S(-II) étant l'espèce prépondérante en surface.

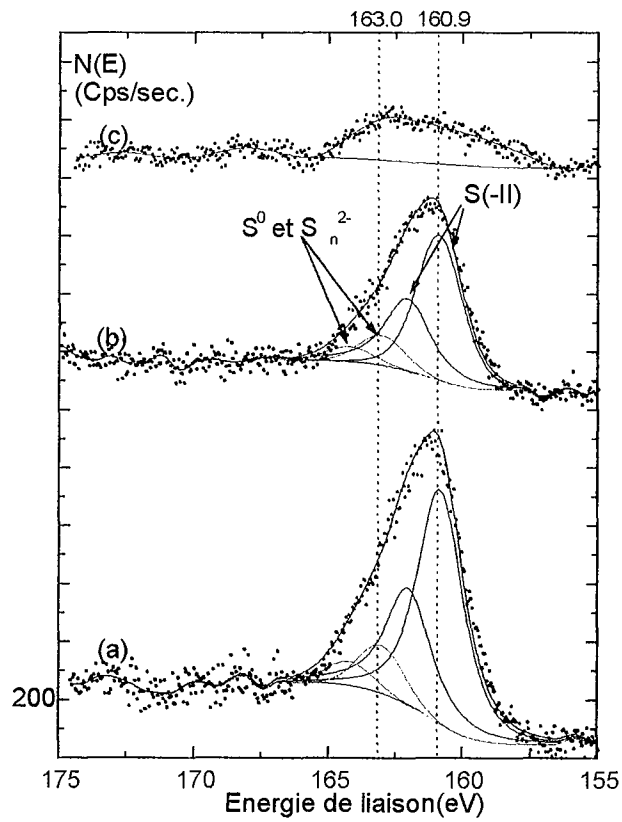


Figure II.19. : Spectres XPS du soufre 2p obtenus après réaction avec :

(a) $[Cr(VI)]_i=1.10^{-4}$ M

(b) $[Cr(VI)]_i=1.10^{-3}$ M

(c) $[Cr(VI)]_i=5.10^{-3}$ M

L'analyse par XPS met ainsi en évidence la réduction du chrome (VI) en chrome (III) par la mackinawite : seul du chrome (III) est détecté sur les spectres du chrome 2p. Par ailleurs, le fer (II) est oxydé en fer (III), les composantes Fe(III)-S et Fe(III)-O étant largement représentées. Au contraire, les espèces du soufre disparaissent progressivement de la surface lorsque la concentration initiale en chrome (VI) augmente. Les résultats sont en accord avec la formation d'(oxyhdr)oxydes de fer (III) et de chrome (III) rapportée dans des études antérieures (Peterson *et al.*, 1997; Kendelewicz *et al.*, 2000). Ces (oxyhydr)oxydes forment une couche qui masque alors les signaux provenant de la mackinawite non oxydée (Fe(II)-S et S(-II)).

VI.2.3. Propriétés structurales

VI.2.3.a. Etude par DRX

Un exemple caractéristique de diffractogramme obtenu après réaction de la mackinawite (0,6 $g.L^{-1}$) avec une solution de chrome (VI) à 4.10^{-3} M, à pH 5, [NaCl]=0,1 M est représenté sur la figure II.20..

Le diffractogramme est représentatif d'un échantillon mal cristallisé. Néanmoins, des raies émergent du bruit de fond; elles sont relatives d'une part à la mackinawite et d'autre part à la greigite et au soufre élémentaire. Des phases identiques à celles obtenues lors de l'oxydation à l'air de la mackinawite sont donc observées après réaction avec le chrome (VI).

La présence des raies de diffraction relatives à la mackinawite, alors que pour cette concentration initiale en chrome (VI) (4.10^{-3} M), le pourcentage d'élimination est inférieur à 100 % (figure II.6.) indique l'existence d'un facteur limitant la réduction du chrome (VI).

Par ailleurs, les (oxyhydr)oxydes de fer (III) et de chrome (III) mis en évidence au travers de l'analyse XPS et des mesures de mobilité électrophorétique ne sont pas détectés lors de l'analyse par diffraction des rayons X : ces espèces, localisées en surface des grains de mackinawite ne présentent probablement pas d'ordre à grande distance.

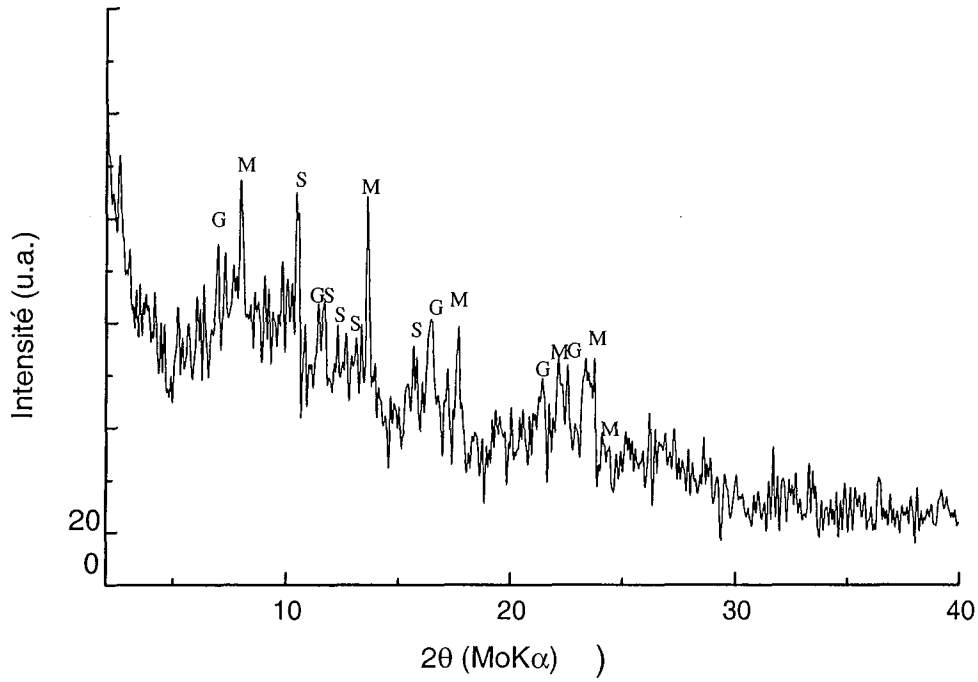


Figure II.20. : Diffractogramme du produit issu de la réaction $[Cr(VI)]_i = 4.10^{-3}$ M; pH=5; [FeS]=0,6 $g.L^{-1}$; [NaCl]=0,1 M. M : mackinawite, G : greigite, S : soufre élémentaire.

VI.2.3.b. Etude par MET

L'analyse par microscopie électronique à transmission a été effectuée en particulier sur la phase solide issue de la réaction entre une suspension de mackinawite à 0,6 $g.L^{-1}$ et une solution de chrome (VI) 5.10^{-3} M à pH 5 et en milieu NaCl 0,1 M. La figure II.21. présente la microphotographie ainsi obtenue et les figures II.22.a et II.22.b., les clichés de diffraction correspondants. Quatre phases différentes sont mises en évidence. Tout d'abord, la première, qui est la plus abondante, est constituée de petites particules qui se présentent sous forme d'agrégats et qui ont un aspect floconneux (figure II.21.). L'analyse élémentaire révèle qu'elle est constituée de fer, de chrome et d'oxygène, avec un rapport Cr/Fe constant de 1,4 ± 0,2. Cette valeur a été déterminée en effectuant une moyenne sur 9 mesures portant sur des particules différentes. Ce rapport est très différent de 1/3, valeur attendue dans l'hypothèse où seul le fer (II) réagirait avec le chrome (VI), suggérant que le soufre intervienne également dans la réduction du chrome (VI). Par contre, le soufre est très peu présent dans cette première phase (de l'ordre de 1%). Notons qu'il est très difficile de quantifier l'oxygène pour ce

composé car la raie Kα de l'oxygène à partir de laquelle le calcul est réalisé et la raie Lα du chrome se confondent. Le cliché de diffraction électronique correspondant, présenté sur la figure II.22., met en évidence une phase faiblement cristallisée. On distingue toutefois trois anneaux mais qui ne permettent pas à eux seuls d'identifier le composé.

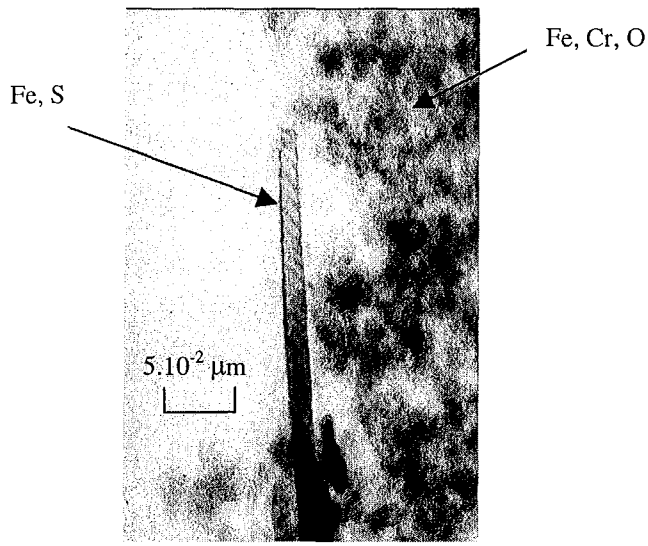


Figure II.21. Microphotographie de la phase solide après réaction [FeS]=0,6 g.L^{-1} [Cr(VI)]$_i$=5.10^{-3} M; pH=5; [NaCl]=0,1 M.

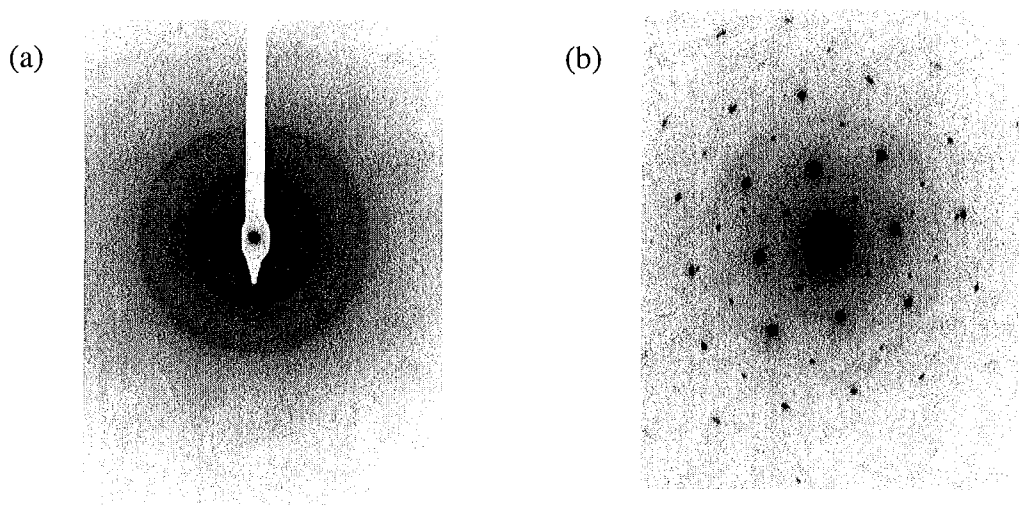


Figure II.22. : Clichés de diffraction électronique correspondant à :

(a) la phase majoritaire

(b) mélange mackinawite/greigite.

Les particules de la deuxième phase se présentent parfois sur la tranche, sous la forme de "baguettes" (figure II.21.). L'analyse élémentaire montre qu'elle est constituée uniquement de fer et de soufre. De plus, le cliché de diffraction présenté sur la figure II.23. est identique à celui obtenu précédemment pour un échantillon de mackinawite oxydé 31 jours (paragraphe III.1.2.b., figure I.18.a.) : le calcul des distances interréticulaires confirme la présence d'un mélange mackinawite/greigite. Il est important de souligner que la présence de mackinawite à cette concentration initiale en chrome (VI) confirme l'existence d'un facteur limitant la réduction du chrome (VI), en accord avec l'analyse précédente par DRX, le pourcentage d'élimination du chrome (VI) en solution étant inférieur à 100 % (figure II.7.).

L'analyse élémentaire a permis de mettre également en évidence deux autres phases mais leur caractère amorphe vis-à-vis de la diffraction ne permet pas d'obtenir de cliché de diffraction. La première est constituée de fer et d'oxygène uniquement. L'analyse élémentaire semble indiquer qu'il s'agit de goethite de formule α-FeOOH, cet oxyde de fer ayant par ailleurs déjà été observé lors de l'oxydation de la mackinawite en phase aqueuse (Benning *et al.*, 2000).

La seconde phase, constituée uniquement de soufre correspond très probablement à du soufre élémentaire.

VI.3. Discussion

La réduction du chrome (VI) par la mackinawite a été étudiée pour des suspensions de mackinawite à 0,6 $g.L^{-1}$ et 1,2 $g.L^{-1}$, pour des concentrations initiales en chrome (VI) comprises entre 5.10^{-4} M et 6.10^{-3} M et des pH de 5 et 7.

Dans ce dernier paragraphe, nous allons discuter des principaux résultats obtenus en commençant tout d'abord par l'efficacité de la mackinawite à éliminer le chrome (VI). Ensuite, notre réflexion portera sur la détermination du type de mécanisme mis en jeu, ainsi que sur le rôle exact joué par les espèces du soufre dans la réduction. Enfin, après la description des phases observées après réaction avec le chrome (VI), nous terminerons ce paragraphe en proposant un mécanisme global de réduction du chrome (VI) par la mackinawite.

Selon les conditions expérimentales mises en oeuvre, l'élimination du chrome (VI) par la mackinawite peut être totale jusqu'à des concentrations initiales élevées de l'ordre de 10^{-3} M, démontrant ainsi l'efficacité de la mackinawite à éliminer le chrome (VI) en solution. La capacité moyenne est estimée à 320 mg de chrome (VI)/g de mackinawite à pH 7 et à 960 mg de chrome (VI)/g de mackinawite à pH 5. Patterson *et al.* (1997) obtiennent des valeurs plus élevées dans le cas de FeS amorphe puisque l'élimination pour des pH compris entre 5 et 8 est de 2000 mg/g de FeS. Au contraire, Zouboulis *et al.* (1995) rapportent une efficacité moyenne de 10 mg de chrome (VI) éliminé/g de pyrite. Ces écarts proviennent probablement des différences existant entre les aires spécifiques ainsi qu'entre les vitesses de dissolution des minéraux considérés.

La première étape dans la compréhension du mécanisme de réduction du chrome (VI) par la mackinawite consiste à déterminer si la réaction a lieu en surface du minéral ou en solution après dissolution préalable de celui-ci, les deux types de mécanisme ayant été rapportés dans la littérature. Dans notre étude, il semblerait que la réduction du chrome (VI) ait lieu plutôt suivant une réaction en solution, suite à la dissolution du minéral. En effet, aux plus faibles concentrations étudiées pour lesquelles 100 % de chrome (VI) est éliminé de la solution, on observe la présence de fer (II) en solution après réaction, ce qui indique que la dissolution a lieu. De plus, la relation existant entre la disparition du fer (II) et l'apparition du chrome (VI) est clairement démontrée. Par ailleurs, il semblerait que l'élimination du chrome (VI) est plus importante lorsque les conditions expérimentales favorisent la dissolution, comme la présence d'anions complexant le fer (II) ou encore la diminution du pH. Il est important d'ajouter ici que quelques essais ont été réalisés en ajoutant la mackinawite dans une solution de chrome (VI) et que les pourcentages d'élimination ainsi obtenus sont nettement inférieurs (de l'ordre d'un facteur 2), en accord avec une dissolution moins importante. La réaction en surface, si elle a lieu, s'avère très limitée.

Si le rôle du fer (II), issu de la dissolution de la mackinawite est clairement établi, celui des espèces du soufre l'est beaucoup moins. En particulier, afin de déterminer si le soufre (-II) intervient dans la réduction du chrome (VI), des expériences ont été réalisées en modifiant le mode opératoire. Après une nuit dans NaCl 0,1 M, la suspension de mackinawite est filtrée et les expériences de réduction du chrome (VI) sont effectuées sur la solution ainsi récupérée. Ces conditions expérimentales présentent l'avantage de pouvoir accéder au nombre de moles de fer (II) oxydé par dosage du fer (II) avant et après réaction. La figure II.24. présente les

concentrations en chrome (VI) finales expérimentales et théoriques éliminées de la solution en fonction de la concentration initiale. Les concentrations théoriques sont calculées en ne prenant en compte que la réduction du chrome (VI) par le fer (II) présent en début de réaction.

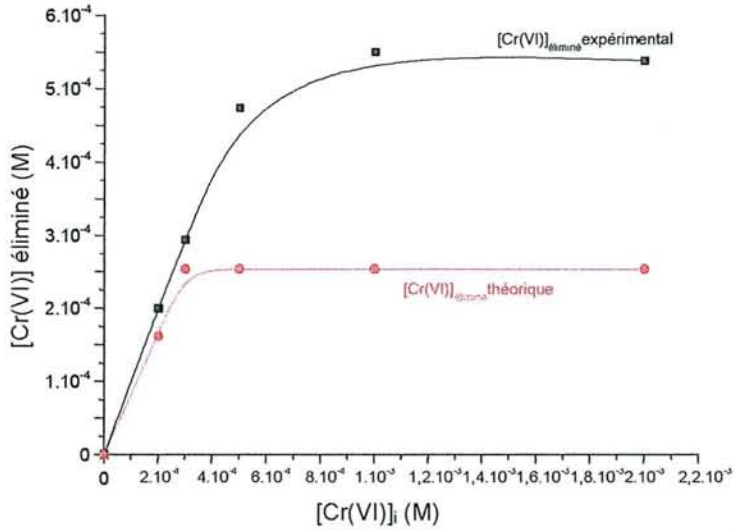


Figure II.24. : Concentrations expérimentale et théorique en chrome (VI) éliminé de la solution en fonction de la concentration initiale en chrome (VI).

Il apparaît qu'au-delà d'environ 3.10^{-4} M, les concentrations en chrome (VI) éliminées de la solution sont très largement supérieures à celles attendues dans l'hypothèse où seul le fer (II) réduirait le chrome (VI). Si le rapport du nombre de moles de fer (II) oxydé sur le nombre de moles de chrome (VI) réduit est voisin de 3 pour les concentrations inférieures ou égales à 4.10^{-4} M, il est proche de 1,4 au-delà. L'obtention d'un rapport inférieur à 3 démontre alors que le soufre participe également à la réduction du chrome (VI).

Si les espèces du soufre sont peu présentes en solution, le soufre élémentaire est largement représenté dans la phase solide après réaction. L'analyse par MET et DRX permet également l'identification de mackinawite qui n'a pas réagi, de greigite, de goethite et d'une phase majoritaire constituée de fer, de chrome et d'oxygène. Si la réduction du chrome (VI) en chrome (III) est clairement mise en évidence lors de l'étude par XPS, la détermination de la nature précise de la phase formée est délicate en raison de sa faible cristallinité. Il est ainsi difficile de conclure s'il s'agit d'un oxyde mixte de chrome (III) et de fer (III) ou d'un

mélange de phases constitué d'un (oxyhydr)oxyde de chrome (III) et d'un (oxyhydr)oxyde de fer (III). Toutefois, l'analyse élémentaire réalisée sur un grand nombre de particules, conduit à un rapport Cr/Fe de 1,4 constant, ce qui serait plutôt en accord avec la formation d'un oxyde mixte. Si Patterson *et al.* (1997) observent lors de l'analyse par MET une phase riche en chrome, fer et oxygène, ils obtiennent un rapport Cr/Fe de 3 ou de 1/3 selon le pH et le mécanisme mis en jeu.

L'ensemble des résultats obtenus dans cette étude suggère que le mécanisme de réduction du chrome (VI) par la mackinawite ait lieu en solution, la première étape étant la dissolution de la mackinawite qui conduit à la présence de fer (II) et de soufre (-II) selon l'équilibre :

$$FeS \rightleftarrows Fe(II) + S(-II) \qquad (53)$$

Dans une deuxième étape, le chrome (VI) est réduit par les espèces du fer (II) et du soufre (-II) selon les équations très générales :

$$3Fe(II) + Cr(VI) \rightleftarrows 3Fe(III) + Cr(III) \qquad (54)$$

$$3S(-II) + 2Cr(VI) \rightleftarrows 3S(0) + 2Cr(III) \qquad (55)$$

Les produits de la réaction précipitent alors sous la forme d'une phase riche en fer et en chrome ((oxyhydr)oxyde de chrome (III) et de fer (III) ou non) et de soufre élémentaire. La précipitation des produits formés pourrait ainsi constituer le facteur limitant la réduction du chrome (VI) par la mackinawite, en limitant la dissolution.

Conclusion

L'efficacité de la mackinawite à éliminer le chrome (VI) en solution a été démontrée dans ce chapitre. En particulier, l'élimination, qui résulte d'un mécanisme d'oxydoréduction, augmente lorsque le pH et la concentration initiale en chrome (VI) diminuent ou lorsque la concentration en mackinawite augmente. La force ionique et notamment la nature de l'anion, semblent influencer également le pourcentage d'élimination du chrome (VI), celui-ci étant plus élevé en présence d'anions complexant le fer (II). Par ailleurs, une relation entre la disparition du fer (II) en solution, issu de la dissolution de la mackinawite et l'apparition de chrome (VI) a pu être mise en évidence. En ce qui concerne les espèces du soufre en solution, la présence de sulfites, de thiosulfates, de sulfates et de polythionates a été observée, ces espèces pouvant provenir de l'oxydation du soufre (-II) par l'oxygène.

L'analyse de la surface par XPS des échantillons de mackinawite après réaction met en évidence la réduction du chrome (VI) en chrome (III). D'une manière générale, l'analyse structurale révèle la présence de mackinawite, de greigite, de goethite, de soufre élémentaire et d'une phase constituée de fer, de chrome et d'oxygène, le soufre élémentaire et la phase chrome/fer étant majoritaires. Le rapport chrome/fer relatif à cette dernière phase, très supérieur à 1/3, suggère que le chrome (VI) est réduit à la fois par le fer (II) et les espèces du soufre de la mackinawite. De plus, la présence de mackinawite après réaction, pour des concentrations initiales en chrome (VI) pour lesquelles le pourcentage d'élimination est de 100, met en évidence l'existence d'un facteur limitant la réduction du chrome (VI).

L'ensemble des résultats obtenus sont interprétés en faisant appel à un mécanisme réactionnel en solution, le chrome (VI) étant réduit à la fois par le fer (II) et les espèces du soufre issues de la dissolution de la mackinawite, la précipitation des produits de la réaction constituant le facteur limitant la réduction du chrome (VI) par la mackinawite.

CONCLUSION GENERALE

L'étude que nous avons réalisée a permis d'une part d'établir de nouvelles données concernant les propriétés physico-chimiques de la mackinawite ainsi que son mécanisme d'oxydation à l'air et d'autre part, de mettre en évidence son efficacité à réduire le chrome (VI) en chrome (III) et d'apporter quelques éléments d'information sur le mécanisme de réaction.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la caractérisation de ce sulfure de fer. La mise en parallèle de deux modes de synthèse, l'un à partir de sel ferreux et de soufre (-II) et l'autre à partir de fer métallique et de soufre (-II) a permis de mettre en avant que ces deux modes de synthèse, utilisés indifféremment dans la littérature, ne sont pas équivalents du point de vue de la cristallinité de la phase obtenue. En effet, le premier conduit à un composé mal cristallisé tandis que le deuxième permet d'obtenir un produit bien cristallisé avec des paramètres de maille identiques à ceux de la mackinawite naturelle. Ainsi, pour la suite de l'étude, seule la mackinawite synthétisée à partir de fer métallique et de soufre (-II) a été utilisée.

Nous avons mis en évidence la présence de fer (II) et de fer (III) liés à du soufre (-II) en surface de la mackinawite. L'oxydation du fer (II) en fer (III) a pu avoir lieu au cours de la synthèse même ou lors de la manipulation des échantillons. Dans tous les cas, et malgré des précautions importantes prises pour limiter l'oxydation de la mackinawite, cette altération est présente.

Ensuite, l'étude de l'oxydation à l'air de la mackinawite a révélé l'importante réactivité de ce sulfure de fer et a permis d'identifier ses produits d'oxydation : il s'agit de la greigite, du soufre élémentaire et d'(oxyhydr)oxydes de fer, la magnétite et éventuellement la goethite. La mackinawite réagirait dans un premier temps avec l'oxygène pour former la magnétite et le soufre élémentaire, puis avec le soufre élémentaire pour former la greigite. Cette dernière phase étant un produit intermédiaire dans l'oxydation de la mackinawite, elle réagirait à son tour avec l'oxygène et conduirait également à la magnétite et au soufre élémentaire. Le même type de réaction avec l'eau adsorbée pourrait éventuellement expliquer

la formation de goethite. Les (oxyhydr)oxydes de fer et le soufre élémentaire sont ainsi les produits finals issus de l'oxydation de la mackinawite par l'oxygène de l'air.

Dans la deuxième partie de ce travail, l'étude de la réactivité de la mackinawite vis-à-vis du chrome (VI) a été abordée et a en particulier permis de démontrer que la mackinawite peut affecter de façon significative la spéciation des espèces du chrome et réduire leur toxicité et leur mobilité. Des quantités importantes de chrome (VI) sont éliminées de la solution, de 320 mg/g de FeS à pH 7 à 960 mg/g de FeS à pH 5, pour une suspension initiale de mackinawite à 0,6 g/L. L'élimination du chrome (VI) résulte d'un mécanisme d'oxydoréduction ayant lieu en solution, suite à la dissolution de la mackinawite. En effet, le pourcentage d'élimination augmente lorsque le pH et la concentration initiale en chrome (VI) diminuent ou lorsque la concentration en mackinawite augmente. De plus, la force ionique ainsi que la nature de l'anion semblent influer sur le taux d'élimination du chrome (VI), celui-ci devenant plus élevé en présence d'anions complexant le fer (II). Par ailleurs, l'apparition du chrome (VI) coïncide avec la disparition du fer (II) en solution. Les espèces du soufre, sous forme de traces en solution, sont les sulfites, les sulfates, les thiosulfates et les polythionates.

En ce qui concerne les phases solides issues de la réaction, l'analyse de surface montre clairement que tout le chrome est présent sous la forme de chrome (III). Lorsque la concentration initiale en chrome (VI) augmente, la surface s'enrichit en chrome (III), en fer (III) et en oxygène, au détriment du fer (II) et du soufre (-II) caractéristique de la mackinawite. De plus, l'analyse structurale confirme la présence d'une phase constituée de fer, de chrome et d'oxygène, dont le rapport chrome/fer est de 1,4. Ce rapport, très différent de celui rapporté dans la littérature pour des réactions entre le chrome (VI) et le fer (II) suggère qu'à la fois le fer (II) et les espèces du soufre issus de la dissolution de la mackinawite interviennent dans la réduction du chrome (VI). La réduction du chrome (VI) en chrome (III) pourrait alors avoir lieu *via* l'oxydation du soufre (-II) en soufre élémentaire, celui-ci étant détecté par DRX et MET. Les autres phases issues de la réduction du chrome (VI) sont la mackinawite résiduelle, la greigite et la goethite. La présence de greigite ainsi que de goethite est plutôt attribuée à l'oxydation de la mackinawite par l'oxygène résiduel présent dans le milieu réactionnel. La précipitation sur la surface des grains de mackinawite des produits issus de la réaction pourrait constituer un facteur limitant la réduction en "bloquant" le processus de dissolution de la mackinawite.

Les perspectives de cette étude se rapportent tout d'abord à l'étude des propriétés physico-chimiques de la mackinawite, dans l'objectif de mieux comprendre par la suite la réactivité de ce sulfure de fer et notamment son oxydation en greigite. En effet, tous les paramètres de la synthèse ne sont pas encore parfaitement contrôlés et il pourrait être intéressant d'étudier l'influence de la température, du pH, de la vitesse d'ajout des réactifs ou du temps de réaction sur les propriétés physico-chimiques. En particulier, il s'agit de comprendre l'origine de la couche d'altération présente à la surface de la mackinawite. Tout d'abord, le suivi du potentiel au cours de la synthèse pourrait être envisagé afin de déterminer la stabilité de la mackinawite et de mettre en évidence son oxydation, si elle a lieu. De plus, l'analyse par EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) ou par XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) permettrait d'obtenir des informations locales (nature des liaisons, nombre de voisins et distances interatomiques) sur les atomes du fer. De telles informations seraient très utiles pour confirmer et affiner la décomposition des spectres du fer $2p_{3/2}$ à partir de structures multiplets lors de l'analyse XPS.

En ce qui concerne la réactivité de la mackinawite vis-à-vis du chrome (VI), elle pourrait être étendue à d'autres pH, pour ainsi confirmer l'influence de la dissolution de la mackinawite. Il serait également intéressant de compléter l'étude de l'influence des anions et de la force ionique sur la réduction du chrome (VI) en essayant de se rapprocher des conditions observées dans les milieux naturels et en vue de confirmer par exemple que la complexation du fer (II) augmente la dissolution de la mackinawite et favoriserait donc la réduction du chrome (VI). De plus, des efforts importants doivent être fournis afin de préciser le rôle exact des espèces du soufre présentes en solution dans la réduction du chrome (VI). En effet, si les espèces du fer (II) et du soufre (-II) participent toutes deux à la réduction du chrome (VI), la compétition entre les deux espèces, notamment en fonction du pH reste à déterminer.

De même, l'identité exacte de la phase constituée de fer, de chrome et d'oxygène reste à déterminer : il s'agit de discriminer entre la formation d'un (oxyhydr)oxyde mixte de chrome (III) et de fer (III) $Cr_xFe_{1-x}(OH)_3$ et la formation d'un mélange d'(oxyhydr)oxydes de fer (III) et de chrome (III). Ce produit ne présentant pas d'ordre à grande distance, l'EXAFS et le XANES, en particulier sous la forme micro-faisceau seraient à nouveau des techniques de choix car elles pourraient apporter des informations sur l'environnement local du chrome et du fer au sein du produit d'oxydation et permettre de proposer une structure. La détermination de la nature du produit formé pourrait alors permettre d'établir entre autres son domaine de

stabilité et donc les conditions pour lesquelles le chrome se trouve mobilisé dans les milieux naturels.

L'ensemble de ces résultats étant prometteur, il apparaît essentiel d'étendre cette étude à des sulfures de fer naturels, dans l'objectif d'appliquer ce travail à des conditions plus proches de celles rencontrées dans les milieux naturels. En effet, ces sulfures de fer pourraient contribués à la stabilisation de sols contaminés par le chrome (VI).

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

Références bibliographiques

Ainsworth C.C., Girvin D.C., Zachara J.M., Smith S.C., 1989. Chromate adsorption on goethite : effects of aluminum substitution. *Soil Science Society of America Journal.* 53, 411-418.

Allen G.C., Curtis M.T., Hooper A.J., Tucker P.M., 1973. X-ray photoelectron spectroscopy of chromium-oxygen systems. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions.* 1675-1683.

Alloway B.J., 1995. Heavy metals in soils. Second edition. *Blackie Academic and Professional*, London, 368 p.

Baas Becking L.G., Moore D., 1961. Biogenic sulfides . *Economic Geology.* 56, 259-272.

Banerjee D., Nesbitt H.W., 1999. Oxidation of aqueous Cr(III) at birnessite surfaces : constraints on reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 63, 11/12, 1671-1687.

Barnhart J., 1997. Occurences, uses and properties of chromium. *Regulatory Toxicology and Pharmacology.* 26, 53-57.

Bartlett R.J., James B., 1979. Behavior of chromium in soils : III. Oxidation. *Journal of Environmental Quality.* 8, 31-35.

Bebie J., Schoonen M.A.A., Fuhrmann M., Strongin D.R., 1998. Surface charge development on transition metal sulfides : an electrokinetic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 62, 4, 633-642.

Benning L.G., Wilkin R.T., Barnes H.L., 2000. Reaction pathways in the Fe-S system below 100°C. *Chemical Geology.* 167, 25-51

Berner R.A., 1964. Iron sulfides formed from aqueous solution at low temperatures and atmospheric pressure. *Journal of Geology.* 72, 293-306.

Berner R.A., 1967. Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides. *American Journal of Science.* 265, 773-785.

Berner R.A., 1972. Sulfate reduction, pyrite formation and the oceanic sulfur budget. In : *D.Dryssen and D. Jagner (Editors), Proceedings of the Nobel Symposium 20.* Almquist and Wiskell, Stockholm, 347-361.

Bertaut E.F., Burlet P., Chappert J. 1965. Sur l'absence d'ordre magnétique dans la forme quadratique de FeS. *Solid State Communications.* 3, 335-338.

Beverskog B., Puigdomenech I., 1997. Revised Pourbaix diagrams for chromium at 25-300°C. *Corrosion Science*, 39, 1, 43-57.

Buerge I.J., Hug S., 1997. Kinetics and pH dependence of chromium (VI) reduction by iron (II). *Environmental Science and Technology.* 31, 1426-1432.

Butler E.C., Hayes K.F., 1998. Effects of solution composition and pH on the reductive dechlorination of hexachloroethane by iron sulfide. *Environmental Science and Technology.* 32, 1276-1284.

Cahill C.L., Benning L.G., Barnes H.L., Parise J.B., 2000. In situ time-resolved X-ray diffraction of iron sulfides during hydrothermal pyrite growth. *Chemical Geology.* 167, 53-63.

Carlson T.A., 1975. Photoelectron and Auger Spectroscopy, *Plenum Press, New York.*

Chakir A., Bessière J., Kacemi K.E, Marouf B., 2002. A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. *Journal of Hazardous Materials.* 2800, 1-18.

Charlot G., 1966. Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale.

Cooper D.C., Morse J.W., 1998. Extractability of metal sulfide minerals in acidic solutions : application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. *Environmental Science and Technology.* 32, 1076-1078.

Crawford R.J., Harding I.H., Mainwaring D.E., 1996. The zeta potential of iron and chromium hydrous oxides during adsorption and coprecipitation of aqueous heavy metals. *Journal of Colloid and Interface Science*. 181, 561-570.

Davison W., 1991. The solubility of iron sulphides in synthetic and natural waters at ambient temperature. *Aquatic Sciences*. 53/4, 309-329.

Davison W., Buffle J., De Vitre R., 1988. Direct polarographic determination of O_2, Fe(II), Mn(II), S(-II) and related species in anoxic waters. *Pure and Applied Chemistry*. 60, 1535-1548.

Dekkers M.J., Schoonen M.A.A., 1994. An electrokinetic study of synthetic greigite and pyrhhotite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 58, 19, 4147-4153.

Eary L.E., Rai D., 1987. Kinetics of chromium (III) oxidation to chromium (VI) by reaction with manganese dioxide. *Environmental Science and Technology*. 21, 1187-1193.

Eary L.E., Rai D., 1988. Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion. *Environmental Science and Technology*. 22, 972-977.

Eary L.E., Rai D., 1989. Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25°C. *American Journal of Science*. 289, 180-213.

Eggleston C.M., Ehrhardt J.J., Stumm W., 1996. Surface structural controls on pyrite oxidation kinetics : an XPS-UPS, STM and modeling study. *The American Mineralogist*. 81, 1036-1056.

Eymery J.P., Teillet J., 1994. Spectroscopie Mössbauer. *Techniques de l'Ingénieur*, Traité Analyse et Caractérisation. P2600, 1-19.

Fendorf S., 1995. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*. 67, 55-71.

Fendorf S., Wielinga B.W., Hansel C.M., 2000. Chromium transformations in natural environments : the role of biological and abiological processes in chromium (VI) reduction. *International Geology Review*. 42, 691-701.

Fendorf S.E., Li G., 1996. Kinetics chromate reduction by ferrous iron. *Environmental Science and Technology*. 30, 1614-1617.

Fornasiero D., Eijt, V., Ralston J., 1992. An electrokinetic study of pyrite oxidation. *Colloids and Surfaces*. 62, 63-73.

Gissinger-Bonnissel P., 1997. Comportement du mercure (II) en milieu aqueux en présence d'oxydes (silice et goethite) et de sulfures (pyrite). *Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I.*

Grimblot J., 1995. L'analyse de surface des solides par spectroscopies électroniques et ioniques, *Masson, Paris*.

Gupta R.P., Sen S.K., 1974. Calculation of multiplet structure of core p-valancy levels. I. *Physical Review B*.10, 71-77.

Gupta R.P., Sen S.K., 1975. Calculation of multiplet structure of core p-valancy levels. II. *Physical Review B*.12, 15-19.

Haight G.P.Jr., Perchonock E., Emmenegger F., Gordon G., 1965. The mechanism of the oxidation of sulfur (IV) by chromium (VI) in acid solution. *Journal of the American Chemical Society*. 87, 17, 3835-3840.

Hartridge A., Bhattacharya A.K., Sengupta M., Majumdar C.K., Das D. Chintalapudi S.N., 1997. Crystallite size dependence on the magnetic properties of nanocrystalline magnetite powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 176, L89-L92.

Harvey D.T., Linton R.W., 1981. Chemical characterization of hydrous ferric oxides by X-ray photoelectron spectroscopy. *Analytical Chemistry*. 53, 1648-1688.

Herbert R.B.Jr, Benner S.G., Pratt A.R., Blowes D.W., 1998. Surface chemistry and morphology of poorly crystalline iron sulfides precipitated in media containing sulfate-reducing bacteria. *Chemical Geology*. 144, 87-97.

Hunter R.J., 1986. Zeta potential in colloid science. Principles and applications, *Academic Press, Harcourt Brace Jovanovitch.*

Horiuchi S., 1971. Electron beam heating transformation of mackinawite (FeS) to greigite (Fe_3S_4). *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie*. 386, 196-200.

Horiuchi S., Wada H., Noguchi T., 1970. Synthese von Gregit aus Mackinawit und amorphen Schwefel durch Elektronenstrahlen. *Naturwissenschaften*. 57, 670.

Ineris, 2000. *Fiches de données toxicologiques et environnnementales des substances chimiques.*

Jones C.F., Lecount S., Smart R.St.C., White T., 1992. Compositional and structural alteration of pyrrhotite surface in solution : XPS and XRD studies. *Applied Surface Science*. 55, 65-85.

Kendelewicz T., Liu, P., Doyle C.S., Brown G.E.Jr., 2000. Spectroscopic study of the reaction of aqueous Cr(VI) with Fe_3O_4 (111) surfaces. *Surface Science*. 469, 144-163.

Kim C., Zhou Q., Deng B., Thornton E.C., Xu H., 2001. Chromium (VI) reduction by hydrogen sulfide in aqueous media : stoichiometry and kinetics. *Environmental Science and Technology*. 35, 2219-2225.

Kimbrough D.E., Cohen Y., Winer A.M., Creelman L., Mabuni C., 1999. A critical assessment of chromium in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 29, 1, 1-46.

Kouvo O., Vuorelainen Y, Long J.V.P., 1963. A tetragonal iron sulfide. *The American Mineralogist*. 48, 511-524.

Lennie A.R., England K.E.R., Vaughan D.J., 1995a. Transformation of synthetic mackinawite to hexagonal pyrrhotite : a kinetic study. *American Mineralogist.* 80, 960-967.

Lennie A.R., Redfern S.A.T, Schofield P.F., Vaughan D.J., 1995b. Synthesis and Rietveld crystal structure refinement of mackinawite, tetragonal FeS. *Mineralogical Magazine.* 59, 677-683.

Lennie A.R., Redfern S.A.T, Champness P.E., Stoddart C.P., Schofield P.F., Vaughan D.J., 1997. Transformation of mackinawite to greigite : an in situ X-ray powder diffraction and transmission electron microscope study. The *American Mineralogist.* 82, 302-309.

Lennie A.R., Vaughan D.J., 1996. Spectroscopic studies of iron sulfide formation and phase relations at low temperatures. *Mineral Spectroscopy : A tribute to Roger Burns.* 5, 117-131.

Loyaux-Lawniczak S., 1999. Mécanismes d'immobilisation du chrome dans les sols : Diagnostic de la pollution d'une friche industrielle et réactivité des ions chromates vis-à-vis du fer divalent. *Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I.*

Luther III G.W., 1991. Pyrite synthesis via polysulfide compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 55, 2829-2849.

Luther III G.W., Ferdelman T.G., 1993. Voltammetric characterization of iron (II) sulfide complexes in laboratory solutions and in marine waters and porewaters. *Environmental Science and Technology.* 27, 1154-1163.

Manceau A., Charlet L ;, Boisset M.C., Didier B., Spadini L., 1992. Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic. *Applied Clay Science.* 7, 201-223.

McIntyre N.S., Zetaruk D.G., 1977. X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron sulfides. *Analytical Chemistry.* 49, 1521-1529.

Michigami Y., Ueda K., 1994. Sulphite stabilizer in ion chromatography. *Journal of Chromatography A.* 663, 255-258.

Moh G.H., 1982. Applied experimental ore petrology. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie Abhandlungen*. 144, 3, 291-342.

Moulder J.F., Stickle W.F., Sohol P.E., Bomben K.D., 1992. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. *Perkin-elmer, Physical Electronics,* Eden Prairie, Minnesota.

Morice J.A., Rees L.V.C., Rickard D.T., 1969. Mössbauer studies of iron sulphides *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*. 31, 3797-3802.

Morse J.W., Arakaki T., 1993. Adsorption and coprecipitation of divalent metals with mackinawite (FeS). *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 57, 3635-3640.

Morse J.W., Millero F.J., Cornwell J.C., Rickard D., 1987. The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. *Earth Science Reviews*, 24, 1-42.

Moses C.O., Nordstrom D.K., Mills A.L., 1984. Sampling and analysing mixtures of sulphate, sulphite, thiosulphate and polythionate. *Talanta*. 31, 331-339.

Motellier S., Descostes M., 2001. Sulfur speciation and tetrathionate sulfitolysis monitoring by capillary electrophoresis. *Journal of chromatography A*. 907, 329-335.

Music S., Ristic M., Tonkovic M., 1986. Sorption of chromium (VI) on hydrous iron oxides. *Zeitchrift fur Wasser-Abwasser-Forschung*. 19, 186-196.

Mycroft J.R., Bancroft G.M., McIntyre N.S., Lorimer J.W., Hill I.R., 1990. Detection of sulphur and polysulphides on electrochemically oxidised pyrite surfaces by X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 292, 139-152.

Nesbitt H.W., Bancroft G.M., Pratt A.R., Scaini M.J., 1998. Sulphur and iron surface states on fractured pyrite surfaces. *The American Mineralogist*. 83, 1067-1076.

Nesbitt H.W., Muir I.J., 1994. X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine pyrite surface reacted with water vapour and air. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 58, 4667-4679.

Norseth T., 1981. The carcinogenicity of chromium. *Environmental Health Perspectives.* 40, 121-130.

O'Reilly J., Dicinoski G.W., Shaw M.J., Haddad P.R., 2001. Chromatographic and electrophoretic separation of inorganic sulfur and sulfur-oxygen species. *Analytica Chimica Acta.* 432, 165-192.

Pankow J.F., Morgan J.J., 1979. Dissolution of tetragonal ferrous sulfide (mackinawite) in anoxic aqueous systems. 1. Dissolution rate as a function of pH, temperature, and ionic strength. *Environmental Science and Technology.* 13, 1248-1255.

Patterson R.R., Fendorf S., Fendorf M., 1997. Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide. *Environmental Science and Technology.* 31, 2039-2044.

Peterson M.L., White A.R., Brown G.E.Jr., Parks G.A., 1997. Surface passivation of magnetite by reaction with aqueous chrome (VI) : XAFS and TEM results. *Environmental Science and Technology.* 31, 5, 1573-1576.

Pettine M., Millero F.J., Passino R., 1994. Reduction of chromium (VI) with hydrogen sulfide in NaCl media. *Marine Chemistry.* 46, 335-344.

Pettine M., D'Ottone L., Campanella L., Millero F.J., Passino R., 1998a. The reduction of chromium (VI) by iron (II) in aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 62, 9, 1509-1519.

Pettine M., Barra I., Campanella L., Millero F.J., 1998b. Effects of metals on the reduction of chromium (VI) with hydrogen sulfide. *Water Research.* 32, 9, 2807-2813.

Pratt A.R., Nesbitt H.W., Muir I.J., 1994a. X-ray photoelectron and Auger spectroscopic studies of pyrrhotite and mechanism of air oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 58, 827-841.

Pratt A.R., Nesbitt H.W., Muir I.J., 1994b. Generation of acids from mine waste : oxidative leaching of pyrrhotite in dilute H_2SO_4 solutions at pH 3.0. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 48, 5147-5159.

Pratt A.R., Nesbitt H.W., Mycroft J.R., 1996. The increased reactivity of pyrrhotite and magnetite phases in sulphide mine tailings. *Journal of Geochemical Exploration.* 56, 1-11.

Pratt A.R., Blowes D.W., Ptacek C.J., 1997. Products of chromate reduction on proposed subsurface remediation material. *Environmental Science and Technology.* 31, 2492-2498.

Pyzik A.J., Sommer J.E., 1981. Sedimentary iron monosulfides : kinetics and mechanisms of formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 45, 687-698.

Rai D., Eary L.E., Zachara J.M., 1989. Environmental chemistry of chromium. *The Science of the Total Environment.* 86, 15-23.

Rickard D.T., 1969a. The microbiological formation of iron sulphides. *Stockholm Contribution Geology.* 20, 49-66.

Rickard D.T., 1969b. The chemistry of iron sulphide formation at low temperatures. *Stockholm Contribution Geology.* 20, 67-95.

Rickard D.T., 1995. Kinetics of FeS precipitation : Part 1. Competing reaction mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 59, 21, 4367-4379.

Rickard D.T., 1997. Kinetics of pyrite formation by the H_2S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25°C and 125°C : the rate equation. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 61, 115-134.

Sass B.M., Rai D., 1987. Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxyde solid solutions. *Inorganic Chemistry*, 26, 14, 2228-2232.

Scofield J.H., 1976. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* 8, 129-137.

Schaufuß A.G., Nesbitt H.W., Kartio I., Laajalehto K., Bancroft G.M., Szargan R., 1998. Incipient oxidation of fractured pyrite surfaces in air. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* 96, 69-82.

Schlautman M.A., Han, I., 2001. Effects of pH and dissolved oxygen on the reduction of hexavalent chromium by dissolved ferrous iron in poorly buffered aqueous systems. *Water Research.* 35, 6, 1534-1546.

Schoonen M.A.A., Barnes H.L., 1991. Reactions forming pyrite and marcasite from solution : II. Via FeS precursors below 100°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 55,1505-1514.

Schroeder D.C., Lee G.F., 1975. Potential transformations of chromium in natural waters. *Water, Air, Soil Pollution.* 4, 355-365.

Seah M.P., Dench W.A., 1979. Quantitative electron spectroscopy of surfaces : a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis.* 1, 2-11.

Shirley D.A., 1972. *Physical Review B.* 5, 4709.

Srivastava C.M., Shringi S.N., Babu M.V., 1981. Mössbauer study of the low temperature phase of magnetite. *Physic of the Solid State (a).*65, 731-735.

Stanjek H., Murad E., 1994. Comparison of pedogenic and sedimentary greigite by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. *Clays and Clay Minerals.* 42, 4, 451-454.

Takeno S., Zoka H., Niihara T., 1970. Metastable cubic iron sulfide, with special reference to mackinawite. *American Mineralogist.* 55, 1639-1649.

Taylor P. Rummery T.E., Owen D.G., 1979. On the conversion of mackinawite to greigite. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*. 41, 595-596.

Thomas J.E., Jones C.F., Skinner W.M., Smart R.St.C., 1998. The role of surface species in the inhibition of pyrrhotite dissolution in acid conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 62, 9, 1555-1565.

Travacio M., Polo J.M., Llesuy S., 2000. Chromium (VI) induces oxidative stress in the mouse brain. *Toxicology*. 150, 137-146.

Vaughan D.J., Craig J.R., 1978. Mineral chemistry of metal sulfides. *Cambridge University Press*. 493 p.

Vaughan D.J., Lennie A.R., 1991. The iron sulphide minerals : their chemistry and role in nature. *Science Progress*. 75, 371-388.

Vaughan D.J., Ridout M.S., 1971. Mössbauer studies of some sulphide minerals. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*. 33, 741-746.

Von Smoluchowski M., 1918. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*. 92, 129.

Wawrzenczyk M., Cyfert M., 1994. Kinetics of sulphite oxidation by chromium (VI) in acid media. *Polish Journal of Chemistry*. 68, 1615-1620.

Wei, D., Osseo-Asare, K., 1995. Formation of iron monosulphide : a spectrophotometric study of the reaction between ferrous and sulphide ions in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 174, 273-282.

Zachara J.M., Ainsworth C.C., Cowan C.E., Resch C.T., 1989. Adsorption of chromate by subsurface soil horizons. *Soil Science Society of America Journal*. 53, 418-428.

Zouboulis A.I., Kydros K.A., Matis K.A., 1995. Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines. *Water Research*. 29, 7, 1755-1760.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

Madame **BOURSIQUOT Sophie**

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARE, NANCY 1

en CHIMIE - PHYSIQUE

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER n° 737

Nancy, le 9 décembre 2002

Le Président de l'Université

Cl. BURLET

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY I
LE PRESIDENT

Université Henri Poincaré, Nancy I
24-30 rue Lionnois - B.P. 3069 - 54013 NANCY Cédex
Tél. : 03 83 68 20 00 - Fax : 03 83 68 21 00

RESUME

Cette étude porte à la fois sur la synthèse et la caractérisation d'un sulfure de fer, la mackinawite et sur sa réactivité vis-à-vis d'un polluant métallique, le chrome (VI). Dans un premier temps, la synthèse de la mackinawite a été conduite à partir de deux modes de synthèse couramment rapportés dans la littérature et qui mettent en jeu l'ajout d'une solution de soufre (-II) à une solution contenant du fer (0) ou du fer (II). La caractérisation des propriétés physico-chimiques a tout d'abord mis en évidence que les deux modes de synthèse ne sont pas équivalents du point de vue de la cristallinité de la phase obtenue : le produit obtenu à partir de fer (II) est mal cristallisé alors que celui synthétisé à partir de fer métallique est bien cristallisé et identique à la mackinawite naturelle. C'est alors ce second mode de synthèse qui a été retenu pour la suite de cette étude. Par ailleurs, l'altération des propriétés physico-chimiques de surface de la mackinawite a été mise en évidence, avec l'existence d'une couche constituée de fer (II) et de fer (III) liés à du soufre (-II). Enfin, l'étude de l'oxydation s'est quant à elle avérée complexe en raison de la présence simultanée de plusieurs produits d'oxydation qui sont la greigite, le soufre élémentaire et des (oxyhydr)oxydes de fer, la magnétite et éventuellement la goethite. Le soufre élémentaire et les (oxyhydr)oxydes de fer sont les produits finals de la réaction, à partir desquels un mécanisme d'oxydation de la mackinawite par l'oxygène a été proposé.

La deuxième partie de ce travail, consacrée à l'étude de la réactivité mackinawite-chrome (VI) a démontré l'efficacité de la mackinawite à éliminer le chrome (VI) en solution. L'élimination résulte d'un mécanisme d'oxydoréduction en solution, le chrome (VI) réagissant avec le fer (II) ainsi que les espèces du soufre issus de la dissolution de la mackinawite. L'analyse structurale des produits de la réaction révèle la présence de mackinawite résiduelle, de greigite, de goethite, de soufre élémentaire et d'une phase constituée de fer, d'oxygène et de chrome. Un mécanisme réactionnel de réduction du chrome (VI) par la mackinawite a été proposé. Il semblerait que la précipitation des produits de la réaction constitue le facteur limitant la réduction du chrome (VI) par la mackinawite.

Mots Clés: mackinawite, sulfure de fer, chrome, XPS, Mössbauer, oxydoréduction.