

Etude des phases porteuses des polluants métalliques dans des sédiments de bassins d'infiltration des eaux pluviales

Study of trace metal-bearing phases in sediments from runoff water infiltration basins

A. El Mufleh*, B. Béchet*, V. Ruban*

* Department of Water and Environment, Laboratoire Central de Ponts et Chaussées, Route de Bouaye, BP4129, 44341 Bouguenais cedex, France
(amelene.el-mufleh@lcpc.fr; beatrice.bechet@lcpc.fr;
veronique.ruban@lcpc.fr)

RÉSUMÉ

La distribution d'éléments trace métalliques (ETM) (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) dans les phases solides de sédiments issus de deux bassins d'infiltration de la région nantaise a été étudiée au moyen d'extractions séquentielles et cinétiques associées à des analyses et des observations minéralogiques. Les extractions séquentielles, réalisées selon le schéma du BCR en trois étapes, montrent que la répartition des ETM est relativement comparable entre les deux sédiments, à l'exception du cuivre. Le cadmium est majoritairement lié à la fraction échangeable, le chrome et le nickel sont principalement issus de la fraction résiduelle, le plomb provient en majorité de la fraction réductible, le zinc est concentré dans les fractions échangeable et réductible et le cuivre est soit majoritairement résiduaire pour le bassin de Boisbonne, soit réparti équitablement entre les fractions échangeable, oxydable et réductible pour le bassin de Cheviré. La comparaison avec les extractions cinétiques a permis de montrer le caractère labile ou non extractible des ETM associés aux fractions définies pour les extractions séquentielles. Les observations au microscope électronique à balayage ont confirmé les analyses DRX quant à la composition minéralogique des sédiments et ont mis en évidence la présence d'importants agrégats.

ABSTRACT

The distribution of trace metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) in sediments of two infiltration basins in the area of Nantes (F) was determined using sequential and kinetic extractions associated with mineralogical analysis and SEM observations. The sequential extractions were conducted using the three-steps BCR protocol. The results showed quite similar distribution of trace metals in the two sediments, except for copper. Cadmium is mainly bound to the exchangeable fraction and Cr and Ni are mostly from the residual fraction. The major part of lead lies in the reducible fraction. zinc is concentrated in the exchangeable fractions and reducible. Cu is either mainly in the residual fraction for Boisbonne sediment, or equally distributed in exchangeable, oxidizable and reducible fractions. The comparison with the kinetic extractions let to associate the lability and non-extractability of trace metals to the fractions defined in sequential extractions. The observations by scanning electron microscope have confirmed the XRD analysis on the mineralogical composition of sediments and have highlighted the presence of bulky aggregates.

MOTS CLÉS

Diffraction des rayons X, extractions cinétiques, extractions séquentielles, observations microscopiques

1 INTRODUCTION

De nombreuses études sur les eaux urbaines et de ruissellement en milieu routier ont montré qu'elles transportaient des charges importantes de polluants : métaux lourds, hydrocarbures, pesticides, bactéries et nutriments (Chebbo, 1992; Legret et al. 1997; Pagotto, 1999; Sansalone et al., 1997). Ces contaminants métalliques et organiques vont s'accumuler dans les sédiments déposés dans les ouvrages de rétention et d'infiltration des eaux ou dans les sédiments des rivières lorsque les eaux de ruissellement sont déversées directement dans le milieu naturel ou par surverse des ouvrages d'assainissement. Ces substances sont susceptibles d'être nocives pour l'environnement et peuvent également être une menace pour la santé humaine par contamination des ressources en eau potable ou par l'accumulation dans les plantes cultivées.

La mobilité et la biodisponibilité des éléments trace métalliques (ETM) dépendent de leur réactivité dans les sédiments, en particulier de leur localisation dans les différents composants du sédiment (spéciation). La caractérisation des ETM dans les sédiments doit aller au delà d'une simple détermination de leur teneur totale. La spéciation est nécessaire et peut être effectuée en utilisant des méthodes physiques ou chimiques (Cornu et Clozel, 2000). Les méthodes physiques ne sont généralement pas suffisamment sensibles et ne peuvent donc être utilisées que pour des échantillons fortement contaminés. Les méthodes chimiques sont plus sensibles et consistent en l'utilisation de différents réactifs d'extraction des métaux.

Malgré les critiques (Etcheber et al., 1983), les extractions séquentielles sont la méthode la plus fréquemment utilisée pour la localisation des ETM dans les sols et sédiments, le schéma le plus largement appliqué est celui proposé par Tessier et al. (1979). Un grand nombre de procédures a été élaboré différant les unes des autres par les réactifs et les conditions expérimentales utilisées (Flores-Rodriguez et al., 1994 ; Gomez Ariza et al., 2000; Van Herreweghe, et al., 2003; Ciceri, 2008; Jamali et al., 2009). Le Bureau Communautaire de Référence (BCR) a proposé un schéma opérationnel en trois étapes, applicable aux sédiments ainsi qu'un matériau de référence certifié (Quevauviller et al., 1993 ; Rauret et al., 1999). Selon cette procédure, la première fraction dite « extractible » est la fraction des métaux faiblement liée aux argiles (fraction échangeable), aux phases amorphes et aux fractions carbonatées, la seconde fraction dite « réductible » est liée aux oxydes métalliques et la troisième fraction dite « oxydable » est liée à la matière organique. La fraction restante est qualifiée de fraction résiduelle.

Les extractions cinétiques sont également une méthode largement utilisée pour déterminer la mobilité des ETM des sols ou des sédiments. L'application des modèles cinétiques permet de définir des fractions solides avec lesquelles les métaux possèdent des degrés d'affinité différents (Bermond et al., 1998). Pour un agent chimique donné, l'approche cinétique d'extraction génère deux types de données: (i) la teneur de l'ETM extrait par rapport à sa teneur totale dans l'échantillon de sédiment, (ii) la cinétique des processus de désorption. L'extraction cinétique est habituellement modélisée par deux réactions du 1^{er} ordre définissant deux compartiments différents (Labanowski et al., 2008). Bien que les extractants chimiques utilisés pour ces expériences ne représentent pas parfaitement les conditions naturelles, le premier compartiment appelé "labile" par Fanguero et al. (2005) comprenant les ETM facilement extraits et le second compartiment appelé "non labile" comprenant les ETM plus lentement extraits, peuvent raisonnablement être attribués aux compartiments potentiellement "mobiles" et / ou "biodisponibles" (Bermond et al., 2005). Plusieurs réactifs sont utilisés pour les extractions cinétiques, mais l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) est bien connu comme étant un fort agent chélateur et a été largement utilisé dans l'étude du sol pour estimer les teneurs totales en ETM extractibles. L'EDTA est un réactif non spécifique, qui est susceptible d'extraire non seulement les ETM liés à la matière organique, mais aussi ceux liés aux oxydes ou aux minéraux secondaires argileux (Payà-Pérez et al., 1993, Irène et al. 1999).

L'objectif du présent article est d'étudier les phases porteuses des éléments trace métalliques de deux sédiments de bassins d'infiltration d'eaux de ruissellement. La méthodologie utilisée est basée sur la comparaison des extractions séquentielles et cinétiques pour définir la répartition des éléments trace métalliques dans les différentes phases solides du matériau (Cornu et al. 2004). Pour étayer les résultats des extractions, des analyses minéralogiques et des observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées pour évaluer la nature des phases minérales des sédiments (Clozel et al., 2006 ; Cappuyns et al., 2007).

2 MATERIEL & METHODES

2.1 Description des sites et de l'échantillonnage

L'échantillonnage a été effectué dans deux bassins d'infiltration des eaux pluviales situés à Nantes (ouest de la France). Le premier bassin, situé au pied du pont de Cheviré, section du périphérique nantais, reçoit les eaux de ruissellement de la partie sud du pont drainées sur une surface de 19 000 m². Ouvert en 1991, le pont de Cheviré supporte aujourd'hui un trafic journalier moyen de 90 000 véhicules. Le second bassin, nommé Boisbonne, est situé à l'Est de Nantes. Les eaux de ruissellement drainées proviennent de l'autoroute A11, sa surface de drainage totale est de 16.000 m². Le trafic moyen journalier est d'environ 27 000 véhicules. Le bassin de Boisbonne est en service depuis l'ouverture de l'A11 en 1992 et n'a jamais été curé.

La topographie des fonds de bassin n'est pas homogène et induit une répartition inégale de l'eau. Plusieurs zones se différenciant par la fréquence d'inondation et la vitesse d'écoulement de l'eau ont été identifiées dans les 2 bassins. L'échantillonnage du sédiment a ainsi été effectué sur 3 zones pour Boisbonne (figure 1-a) et sur 4 zones pour Cheviré (figure 1-b). Pour chaque zone un échantillon représentatif a été prélevé, cet échantillon est composé d'un mélange homogène de 6 à 13 prises réparties selon un maillage systématique. L'échantillonnage a été effectué en suivant les recommandations du guide technique "Recommandations pratiques pour la gestion des produits de l'assainissement pluvial" (C. Hébrard-Labit, 2006).

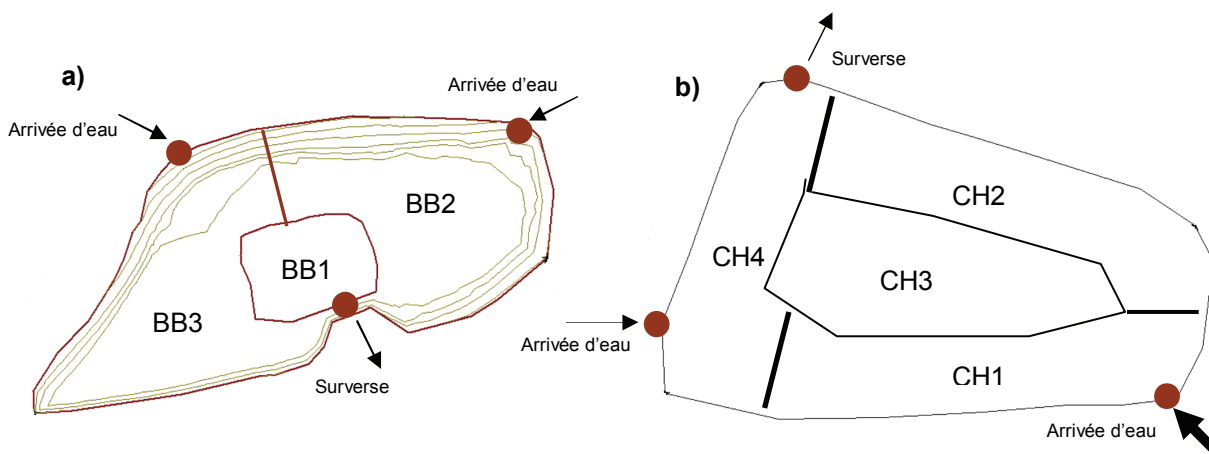


Figure 1 : Zones d'échantillonnage des bassins de Boisbonne (a) et Cheviré (b)

2.2 Caractérisation physico-chimique et minéralogique des échantillons

La teneur totale en éléments chimiques, notamment les concentrations en éléments trace métalliques (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) a été déterminée pour chaque échantillon tamisé à 2 mm et séché à 40°C. Les dosages sont effectués après minéralisation du sédiment par attaque acide avec un mélange HF/HClO₄ (NF X 31-147). La qualité des données analytiques a été évaluée par l'analyse d'un matériau de référence certifié BCR-320 (sédiment de rivière).

L'analyse a été effectuée par ICP-OES (spectrométrie d'émission optique couplée à une torche à plasma) (Varian 720-ES). Les limites de quantification pour Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn sont respectivement de 0,5, 5, 2, 10, 10 et 2 µg / L. Si les concentrations sont inférieures à la limite de quantification de l'ICP-OES, l'échantillon est alors analysé par ICP-MS (spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma) (Varian 820-MS). Les limites de quantifications de l'ICP-MS varient de 0,02 µg / L à 0,3 µg / L en fonction de l'élément.

Les images en microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées à l'aide d'un Hitachi S 570 avec une pointe en LaB₆ excitée par une source pouvant produire jusqu'à 30kV. En plus de l'image, une analyse qualitative de la structure de base est faite à l'aide d'une sonde EDX (analyse dispersive en énergie) qui peut enregistrer les énergies de 1000 à 10 000 eV.

Les phases cristallines majeures ont été identifiées par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre de poudre Bruker "D8 Advance" ayant une géométrie Bragg-Brentano. L'identification a

été réalisée en utilisant le logiciel EVA et les fichiers de diffraction des poudres (PDF) issus des bases de données incluses dans ce logiciel.

2.3 Extractions séquentielles

Le schéma d'extractions séquentielles du BCR a été appliqué pour évaluer la répartition des éléments trace métalliques dans les différentes fractions des échantillons. La procédure d'extraction a été appliquée sur 2g d'échantillon sec (non broyé et tamisé à 2 mm): Étape 1: extraction par 80 mL d'acide acétique (0,11 M, 16h d'agitation); Étape 2: extraction avec 80 mL de chlorhydrate d'hydroxylamine (0,1 M, pH 2, 16h d'agitation); Étape 3: extraction avec 20 ml de 8,8 M H₂O₂ (2 x 1h, 85°C), suivie d'une extraction avec 100 mL d'acétate d'ammonium 1M (pH 2, 16h d'agitation). Une quatrième étape (Étape 4) est ajoutée au schéma BCR, il s'agit de la minéralisation du résidu final par un mélange de HF/HClO₄ concentré. Cette étape correspond à la fraction « résiduelle » et permet d'effectuer un bilan de l'extraction. La séparation liquide-solide est réalisée par centrifugation et filtration du surnageant à 0,45 µm (filtres Whatman (n° 40)). La qualité des analyses a été suivie par l'analyse d'un sédiment de référence BCR-527 (sédiment de lac), en utilisant les mêmes procédures. Des blancs ont également été réalisés pour chaque série, leurs concentrations en Cd, Cr, Cu, Ni et Pb sont sous la limite de quantification de l'ICP-AES et ICP-MS. La concentration en Zn est inférieure à 0,01 mg/L ce qui est négligeable par rapport à la concentration de Zn dans les échantillons liquides (plus de 10 mg/L).

La procédure d'extractions séquentielles a été appliquée à un échantillon de chacune des zones des deux bassins, Boisbonne (BB1 à BB3) et de Cheviré (CH1 à CH4), le matériel de référence et les blancs des différents extractants. Après chaque étape d'extraction, un échantillon de chaque série a été séché à 40°C et mis de côté pour les analyses DRX et les observations au MEB (sauf pour le matériel de référence). L'analyse des éléments trace métalliques a été réalisée par ICP-OES et/ou ICP-MS comme pour l'analyse totale des échantillons.

2.4 Extractions cinétiques

Les extractions cinétiques à l'EDTA ont été réalisées sur 1g de sédiment sec. L'échantillon est mélangé avec 50 mL d'EDTA (0,1 M) à pH 7 puis placé dans un agitateur rotatif pour 12 temps de contact compris entre 5 min et 72h. La séparation liquide-solide se fait par centrifugation et filtration du surnageant à 0,45 µm (filtres Whatman (n°40)). Des blancs ont été réalisés pour chaque temps de mélange. L'analyse des éléments trace métalliques a été effectuée par ICP-OES et/ou ICP-MS comme décrit au paragraphe 2.1. Comme pour les extractions séquentielles, les concentrations des blancs en éléments trace métalliques sont négligeables.

Les courbes de cinétique d'extraction sont modélisées en utilisant une fonction exponentielle double (double réaction du 1^{er} ordre) (Labanowski et al., 2008). Trois compartiments associés à deux vitesses de réaction ont été définis: (i) un compartiment labile Q_L, associé à une constante cinétique k_L, (ii) un compartiment non labile Q_{NL}, associé à une constante cinétique K_{NL} et (iii) un compartiment non extractible Q_{NE}.

3 RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Extractions séquentielles

Les bilans de masse ont été calculés en divisant la somme des concentrations d'un élément dans les quatre étapes d'extractions par sa concentration totale (Tableaux 1 et 2). Ces bilans de masse sont compris entre 71 à 96%. Un bilan supérieur à 80% (70% des cas) est considéré comme correct. Les rendements les plus faibles peuvent s'expliquer par les lavages à l'eau entre deux étapes d'extraction, mais aussi par des pertes par éclaboussures dans la troisième étape lors de l'ajout d'H₂O₂ (étape 3).

Les concentrations de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn du BCR-527 pour les étapes du schéma BCR, sont en bon accord avec les valeurs certifiées avec des différences variant de ± 1 à ± 20%. La différence la plus importante est observée pour l'étape 3, pour la même raison que celle évoquée précédemment.

Les teneurs en ETM dans les différentes fractions définies de façon opérationnelle, les concentrations totales et leurs bilans de masse sont présentés dans le Tableau 1 pour les échantillons de Boisbonne et dans le Tableau 2 pour les échantillons de Cheviré.

En termes de concentrations totales, les échantillons de Cheviré présentent des concentrations plus

élevées que les échantillons de Boisbonne pour tous les ETM sauf pour Ni. Les ETM présents aux plus fortes concentrations sont le plomb (33 à 368 mg.kg⁻¹), le cuivre (de 27 à 365 mg.kg⁻¹) et le zinc (de 131 à 1863 mg.kg⁻¹).

La spéciation du cadmium est caractérisée par une forte mobilisation au sein de la fraction échangeable quelle que soit la zone ou le bassin (45 à 66%). Pour BB1, BB2, BB3, CH3 et CH4, les phases réductibles (étape 2) contiennent un pourcentage plus élevé de Cd (20 à 39%) que les fractions oxydables (2 à 11%) (étape 3). Pour CH1 et CH2, le pourcentage de cadmium est similaire allant de 14 à 19%. Le cadmium dans la phase résiduelle est quasiment inexistant (étape 4).

Pour le chrome, les résultats de la distribution sont homogènes. Cr est principalement concentré dans les fractions résiduelles (52 à 75%), dans les fractions oxydables (7 à 19%) et en moindre proportion dans les fractions réductibles (0,8 à 6%) et les fractions échangeables (0,2 à 3%).

La tendance du cuivre dans les différents échantillons est hétérogène. Dans les échantillons de Boisbonne les fractions résiduelles (29 à 51%) et oxydables (13 à 26%) contiennent les taux les plus élevés en Cu. Dans les échantillons du bassin de Cheviré, les fractions échangeables (22 à 32%) et oxydables (20 à 28%) contiennent les taux les plus élevés en Cu.

Le nickel est principalement dans la fraction résiduelle (19 à 51%) ainsi que dans la fraction échangeable (16 à 38%), sauf pour CH2, CH3 et CH4 (respectivement 13, 10 et 7%), dans lesquelles cette fraction a une plus faible contribution. Pour tous les échantillons, les fractions réductibles et oxydables ont une contribution égale.

Le plomb est principalement contenu dans les fractions résiduelles (de 33 à 38%) pour les échantillons du bassin de Boisbonne et dans les fractions réductibles (34 à 40%) pour le bassin de Cheviré. La contribution de la fraction oxydable est intermédiaire (12 à 27%), alors que celle de la fraction échangeable n'est que de 1,6 à 7%.

Tableau 1 – Teneurs en ETM (en %) dans les quatre fractions définies de façon opérationnelle. Concentrations totales et bilan massique pour le bassin de Boisbonne

ETM / échantillon	Echangeable (% du total)	Réductible (% du total)	Oxydable (% du total)	Résiduelle (% du total)	Concentration totale (mg.kg ⁻¹)	Bilan masse (%)
Cadmium						
BB1	53	39	4	<0,05	1,23	96
BB2	66	20	2	<0,05	0,38	88
BB3	45	31	7	<0,05	0,37	83
Chrome						
BB1	0,2	2	8	62	54,2	71
BB2	0,2	1	7	75	43,2	83
BB3	0,2	1	7	62	53,6	70
Cuivre						
BB1	7	8	26	29	58,9	71
BB2	12	11	13	51	27,2	87
BB3	5	5	20	42	30,1	71
Nickel						
BB1	38	22	9	19	74,5	88
BB2	34	10	6	41	33,5	91
BB3	28	14	8	29	38,7	79
Plomb						
BB1	1	20	19	33	41,4	74
BB2	3	27	12	38	32,1	80
BB3	2	23	18	33	31,3	76
Zinc						
BB1	51	22	6	14	479,9	93
BB2	36	11	6	36	131,5	88
BB3	30	12	7	29	139,1	78

Tableau 2 – Teneurs en ETM (en %) dans les quatre fractions définies de façon opérationnelle. Concentrations totales et bilan massique pour le bassin de Cheviré

ETM / échantillon	Echangeable (% du total)	Réductible (% du total)	Oxydable (% du total)	Résiduelle (% du total)	Concentration totale (mg.kg ⁻¹)	Bilan masse (%)
Cadmium						
CH1	55	15	14	<0,05	0,47	84
CH2	56	19	16	<0,05	0,84	91
CH3	49	22	11	<0,05	0,93	91

CH4	55	26	10	<0,05	1,18	82
Chrome						
CH1	3	6	16	65	48,3	90
CH2	1,2	6	18	58	74,1	84
CH3	0,6	5	19	53	79,1	75
CH4	0,6	6	17	52	92,0	78
Cuivre						
CH1	32	24	20	9	190,4	85
CH2	32	22	25	9	334,8	88
CH3	22	18	28	11	320,2	81
CH4	26	21	24	10	365,7	78
Nickel						
CH1	16	12	10	51	20,0	89
CH2	13	13	13	46	29,6	85
CH3	7	12	14	47	32,5	79
CH4	10	13	12	43	37,4	79
Plomb						
CH1	5	40	21	24	70,1	90
CH2	7	38	22	17	151,6	84
CH3	4	34	27	15	250,4	84
CH4	3	37	27	17	368,1	80
Zinc						
CH1	55	25	7	6	783,7	93
CH2	50	29	10	7	1273,9	96
CH3	27	32	13	9	1713,8	82
CH4	36	30	9	7	1863,5	81

Le zinc est principalement contenu dans les fractions échangeables (27 à 55%). Dans les fractions réductibles, les pourcentages varient de 22% (pour BB1) à 32% (bassin de Cheviré). Pour les échantillons BB2 et BB3, la présence de Zn dans les fractions résiduelles est assez élevée (36 et 29% respectivement). La fraction oxydable a le moins de contribution (de 6 à 13%).

Les résultats des extractions séquentielles pour le bassin de Cheviré sont comparables avec ceux de Clozel et al. (2006) et Durand (2003), excepté pour le plomb pour lequel une forte mobilisation au sein de la fraction oxydable avait été observée par ces auteurs.

3.2 Extractions cinétiques

Les teneurs en ETM dans les trois compartiments (Q_L , Q_{NL} , Q_{NE}) et leurs concentrations totales sont présentées dans le Tableau 3 pour l'ensemble des échantillons.

Des difficultés expérimentales ont été rencontrées pour Cd (bilan souvent >100%). Sur les 3 expériences satisfaisantes en terme de bilan, le cadmium est majoritairement extractible ($Q_L + Q_{NL}$) (entre 62 et 76%). BB2 et CH1 comportent une fraction labile de 50%. Pour BB3, la répartition est équivalente entre les 3 fractions.

Tableau 3 – Teneurs en ETM (%) dans les compartiments Q_L , Q_{NL} , Q_{NE} (labile, non labile, non extractible) et concentrations totales pour les deux bassins

ETM / échantillon	Q_L % du total	Q_{NL} % du total	Q_{NE} % du total	Concentration totale (mg.kg ⁻¹)
Cadmium				
BB1	*	*	*	1,23
BB2	50	23	27	0,38
BB3	28	34	38	0,37
CH1	49	27	24	0,47
CH2	*	*	*	0,84
CH3	*	*	*	0,93
CH4	*	*	*	1,18
Chrome				
BB1	1,3	3	96	54,2
BB2	1,1	3	96	43,2
BB3	1,1	2	97	53,6
CH1	3	9	88	48,3
CH2	2	7	91	74,1
CH3	2	7	91	79,1
CH4	2	6	92	92,0
Cuivre				
BB1	77	29	<0	58,9
BB2	91	18	<0	27,2
BB3	51	16	33	30,1
CH1	60	31	9	190,4
CH2	67	43	<0	334,8

CH3	74	23	2	320,2
CH4	97	20	<0	365,7
Nickel				
BB1	71	29	<0	74,5
BB2	42	0,5	57	33,5
BB3	48	0,2	52	38,7
CH1	9	14	77	20,0
CH2	14	12	74	29,6
CH3	11	12	77	32,5
CH4	7	12	81	37,4
Plomb				
BB1	63	36	1	41,4
BB2	56	34	10	32,1
BB3	45	22	33	31,3
CH1	56	34	10	70,1
CH2	60	38	3	151,6
CH3	*	*	*	250,4
CH4	64	33	2	368,1
Zinc				
BB1	*	*	*	479,9
BB2	70	17	13	131,5
BB3	43	18	38	139,1
CH1	43	32	25	783,7
CH2	34	32	33	1273,9
CH3	22	17	61	1713,8
CH4	27	21	52	1863,5

* Bilan de masse supérieur à 100%

Le chrome est non extractible à plus de 88% pour les échantillons du bassin de Cheviré et plus de 96% pour les échantillons du bassin de Boisbonne.

Le cuivre est principalement labile (51 à 97%) et relativement non labile (16 à 43%). A part pour BB3, le Cu est presque inexistant dans le compartiment non extractible.

Pour l'échantillon BB1, le nickel est très labile (71%) ; pour les échantillons BB2 et BB3, Ni est autant non extractible que labile. Pour les échantillons du bassin de Cheviré, le nickel est quasiment non extractible (74 à 81%).

A part pour BB3, le plomb est extractible. Pour les échantillons BB1, CH2 et CH4, le plomb est très labile respectivement 63, 60 et 64%.

Pour les échantillons BB1, BB2 et BB3 le zinc est respectivement très (75 et 70%) et assez labile (45%). Pour les échantillons CH1 et CH2, un tiers du Zn est labile, un tiers est non labile et un tiers non extractible. Pour l'échantillon CH3, le Zn est à moitié non extractible et à moitié labile et pour l'échantillon CH4, le Zn est principalement non extractible (61%).

La distribution des ETM entre les trois compartiments pourrait être résumée comme suit: le compartiment labile a une forte teneur en Cd, Cu et Pb; le compartiment non labile contient de 2 à 40% des ETM et la fraction non extractible présente une grande quantité de Cr, Ni et Zn.

La comparaison avec les résultats de la littérature n'est pas pertinente car les extractions cinétiques ont uniquement été réalisées sur des sols contaminés.

3.3 Comparaison des extractions cinétiques et séquentielles

Les extractions cinétiques et séquentielles peuvent être utilisées pour comparer la spéciation des ETM et leur mobilité potentielle. Par conséquent, il est intéressant de confronter les proportions relatives à la concentration de chaque fraction des extractions séquentielles et de chaque compartiment des extractions cinétiques. Bien que n'étant pas exactement équivalente, la comparaison des taux des quatre fractions et trois compartiments permet de dégager quelques tendances.

Le cadmium de la fraction échangeable semble être labile, celui des fractions réductible et oxydable est non labile et Cd dans la fraction résiduelle est non extractible.

Le comportement du chrome est cohérent pour tous les échantillons, le chrome des fractions résiduelle et oxydable est clairement non extractible.

Pour le cuivre, aucune tendance claire entre les fractions des extractions séquentielles et les compartiments des extractions cinétiques ne peut être déduite.

Le plomb des fractions réductibles pour les échantillons de Cheviré et des fractions réductibles et résiduelles pour les échantillons de Boisbonne semble être labile. La fraction non extractible correspond à la fraction échangeable. Par déduction le plomb de la fraction oxydable peut être considéré comme non labile.

Pour le nickel et le zinc, le compartiment labile correspond à la fraction échangeable et les métaux non extractibles proviennent des fractions résiduelles. La fraction de nickel non labile pourrait être liée à la fraction réductible ou oxydable.

Il peut être établi que les ETM dans la fraction oxydable ou matière organique semblent correspondre aux compartiments non labile ou non extractible, tandis que la fraction échangeable correspond (à l'exception du plomb) au compartiment labile.

En termes de liaison entre les ETM et les surfaces solides, les polluants sont fortement adsorbés sur les phases organiques (fraction oxydable) ou stabilisés dans la fraction résiduelle comme le montre l'extractibilité des compartiments non labile ou non extractible. Comme il est décrit dans la littérature, les ETM (sauf pour le Pb) de la fraction échangeable peuvent être facilement désorbés par l'EDTA et sont quantifiés dans le compartiment labile. Aucune conclusion ne peut être tirée de ces expérimentations concernant la fraction réductible.

3.4 Analyses minéralogiques et observations MEB

3.4.1 DRX et identification des phases

Les minéraux primaires trouvés dans les sédiments de Boisbonne et de Cheviré selon les analyses DRX (Figure 2) sont le quartz, la muscovite (mica), l'albite (feldspath sodique), le microcline (feldspath potassique) et le clinochlore (chlorite - argile). La figure 2 montre le diffractogramme de la zone 3 du bassin de Cheviré (CH3), qui est représentatif de l'aspect général des diffractogrammes des différentes zones des deux bassins.

Une diminution du pic à 14.3 Å à l'étape 3 peut être notée, ceci est révélateur de la dissolution de la phase chlorite (Ryan et al., 2002).

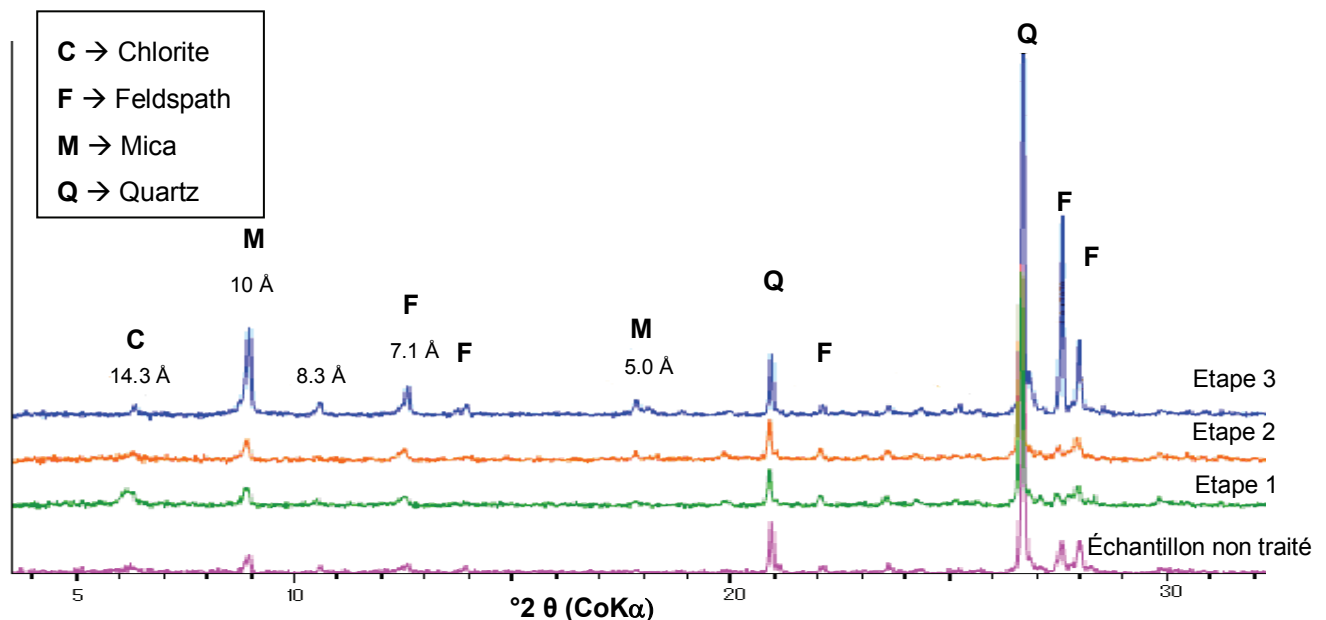


Figure 2 : Analyses DRX de l'échantillon CH3 pour les différentes étapes des extractions séquentielles

3.4.2 Observations en MEB et analyses EDX

Une première série d'échantillons a été observée au MEB. L'échantillon non traité, les résidus des trois premières étapes des extractions séquentielles et le résidu après 72h de contact avec l'EDTA pour l'échantillon CH4 ont été comparés.

Les tendances générales qui peuvent être constatées sont qu'aucun ETM n'a été détecté par EDX. Les phases quartz, feldspath, mica et argile ont bien été observées ce qui est cohérent avec

l'analyse DRX. De plus la présence d'agrégats composés des minéraux cités précédemment liés entre eux par ce qu'on suppose être de la matière organique a été observée. De tels agrégats ont déjà été mentionnés par Badin (2009) dans un sédiment de bassin d'infiltration lyonnais (France).

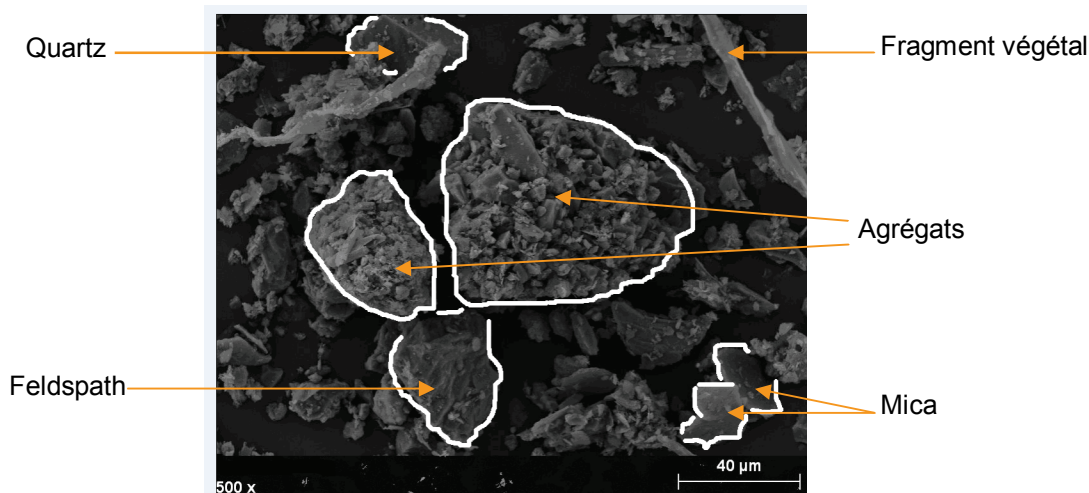


Figure 3 : Image MEB de l'échantillon non traité de CH4 (x 500) montrant les différentes phases

Après la première ou la deuxième étape des extractions séquentielles, les minéraux semblent être plus endommagés. La raison pourrait être l'effet d'un réactif ou les effets du frottement lors de l'agitation. Les agrégats ont le même aspect qu'avant extraction.

Après la troisième étape, les agrégats sont partiellement détruits ou brisés, ce qui explique pourquoi les particules semblent être plus fines. Cette observation est cohérente avec les travaux de Badin (2009), qui montrent que H_2O_2 détruit les agrégats ce qui induit une diminution de leur taille.

Après 72h de contact avec de l'EDTA, les observations sont semblables à celles des échantillons non traités, avec cependant une légère dégradation des minéraux.

Compte tenu de cette observation, les dommages sur les minéraux sont principalement dus aux effets des réactifs. De plus, à ce stade, il est difficile d'évaluer la contribution relative de la matière organique ou/et des argiles comme liant des agrégats.

CONCLUSION

Les résultats des extractions cinétiques et séquentielles réalisées sur deux sédiments provenant de bassins d'infiltration ont été comparés pour Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn, confortés par des analyses DRX et des observations MEB.

Cette comparaison montre que Cd de la fraction échangeable est labile et que Cr et Ni contenus dans la fraction résiduelle ne sont pas extractibles. Le Zn des fractions échangeable et réductible et Pb lié à la fraction réductible sont labiles. Aucune tendance claire ne peut être établie pour Cu, mais il est très labile.

Les résultats de cette étude montrent que chaque ETM a son propre comportement dans les différentes phases et dans les différents échantillons. Ce qui soulève la question des sources des ETM qui pourraient expliquer ces différents comportements. Il est donc difficile à ce stade de tirer des conclusions générales sur le comportement des ETM.

Une seule méthode ne suffit pas à expliquer la spéciation et la mobilité des ETM dans les différentes fractions et cette étude a souligné la complémentarité des deux types d'extraction pour une meilleure compréhension de la distribution des ETM entre les phases solides. Cette méthodologie simple à mettre en œuvre pourrait servir d'outil d'évaluation rapide du comportement des ETM pour la gestion des sédiments issus des bassins d'infiltration des eaux pluviales en vue d'un traitement ou d'une réutilisation de ces derniers.

Cependant, pour aller plus loin, une méthodologie permettant de séparer les particules solides contenues dans les agrégats doit être développée pour observer les phases porteuses des ETM et pas uniquement les fractions définies de façon opérationnelle.

REMERCIEMENTS

Ces travaux bénéficient de l'appui financier de la région des Pays de la Loire dans le cadre du projet régional de recherche POLESUR « POLLution des Eaux et des Sols en milieu URbain» (2008-2011).

REFERENCES

- NF X 31 147 (1996) AFNOR, *Soil quality - Soils, sediments – Total solubilizing by acid attack*. Paris, France.
- Badin, A. L. (2009). *Répartition et influence de la matière organique et des microorganismes sur l'agrégation et le relargage de polluants dans des sédiments issus de l'infiltration d'eaux pluviales urbaines*. Ph.D. Thesis, Lyon University, France.
- Bermond, A., Yousfi, I., Ghestem, J.-P. (1998). *Kinetic approach to the chemical speciation of trace metals in soils*. Analyst 123, 785-789.
- Bermond, A., Varrault, G., Sappin-Didier, V., Mench, M. (2005). *A kinetic approach to predict soil trace metal bioavailability: preliminary results*. Plant and Soil 275, 21e29.
- Cappuyns, V., Swennen, R. and Niclaes, M. (2007). *Application of the BCR sequential extraction scheme to dredged pond sediments contaminated by Pb–Zn mining: A combined geochemical and mineralogical approach*. Journal of Geochemical Exploration 93 (2007) 78–90
- Chebbo, G. (1992). *Solides des rejets pluviaux urbains, caractérisation et traitabilité*. Ph.D. Thesis, Ecole nationale des ponts et chaussées, Paris, France.
- Ciceri, E., Giussani, B., Pozzi, A., Dossi, C., Recchia, S. (2008). *Problems in the application of the three-step BCR sequential extraction to low amounts of sediments: An alternative validated route*. Talanta 76, 621-626.
- Clozel, B., Ruban, V., Durand and C., Conil, P. (2006). *Origin and mobility of heavy metals in contaminated sediments from retention and infiltration ponds*. In: *Applied geochemistry*, vol. 21, 1781-1798.
- Cornu, S. and Clozel, B. (2000). *Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels*. *Analyse critique*. In : *Etude et Gestion des sols*, vol 7, 3rd ed., 179-189.
- Cornu S., Montagne D. and Conil P. (2004). *Comparaison d'extractions séquentielles et cinétiques pour la spéciation de As dans des sols sableux contaminés*, C. R. Geoscience 336, pp. 1007–1015.
- Durand, C. (2003). *Caractérisation physico-chimique des produits de l'assainissement pluvial. Origine et devenir des métaux traces et des polluants organiques* Ph.D. Thesis, Poitiers University, France.
- Etcheber, H., Bourg, A.C.M., Donard, O. (1983). *Critical aspects of selective extractions of trace metals from estuarine suspended matter. Fe and Mn hydroxides and organic matter interactions*. Heavy metals in the environment, Amsterdam, 1200–1203.
- Fangueiro, D., Bermond, A., Santos, E., Carapuça, H., Duarte, A. (2005). *Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: choose of kinetic equations and models to achieve maximum information*. Talanta 66, 844-857.
- Flores-Rodriguez, J., Bussy, A.-L., Thevenot, D.R. (1994). *Toxic metals in urban runoff: Physico-chemical mobility assessment using speciation schemes*. Water Science & Technology, 29 (1-2), 83-94.
- Gómez Ariza, J.L., Giráldez, I., Sánchez-Rodas, D., Morales, E. (2000). *Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments*. Analytica Chimica Acta 414, 151-164.
- Hébrard-Labit C. (2006). *Recommandations pratiques pour la gestion des produits de l'assainissement pluvial*. Guide technique, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris, France.
- Irene, M., Lo, C. and Yang, X. Y. (1999). *EDTA extraction of heavy metals from different soil fractions and synthetic soils*. Water, Air and Soil Pollution 109, 219 – 236.
- Jamali, M.K., Kazi, T.G., Arain, M.B., Afridi, H.I., Jalbani, N., Kandhro, G.A., Shah, A.Q., and Baig, J.A. (2009), *Speciation of heavy metals in untreated sewage sludge by using microwave assisted sequential extraction procedure*. Journal of Hazardous, vol. 163 (2-3), 1157-1164.
- Labanowski, J., Monna, F., Bremond, A., Cambier, P., Fernandez, C., Lamy I. and Van Oort, F. (2008). *Kinetic extractions to assess mobilization of Zn, Pb, Cu and Cd in a metal-contaminated soil : EDTA vs. citrate*. Environmental Pollution 152, 693-701.
- Legret M., Le Marc, C. and Demare, D. (1997). *Pollution des eaux de ruissellement de chaussées autoroutières, L'autoroute A11 près de Nantes*. Bull. Labo. Ponts et Chaussées 211, 101–115.
- Pagotto, C. (1999). *Etude sur l'émission et le transfert dans les eaux et les sols des traces métalliques et des hydrocarbures en domaine routier*. Ph.D. Thesis, Poitiers University, France.

-
- Payà-Pérez, A., Sala, J., Mousty, F. (1993). *Comparison of ICP-AES and ICP-MS for the analysis of trace elements in soil extracts*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 51, 223-230.
- Quevauviller P., Ure A., Muntau H, Griepink B. (1993). *Improvement of analytical measurements within the BCR programme : single and sequential extraction procedures applied to soil and sediment analysis*. Intern. J. Environmental and Analytical Chemistry 51 : 129-134.
- Rauret G., Lopez-Sanchez J.F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C., Ure A., Quevauviller P. (1999). *Improvement of the BCR 3-step extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials*. Journal of Environmental Monitoring, 1, 57-61.
- Ryan, P. C., Wall, A. J., Hillier S. and Clark, L. (2002). *Insights into sequential chemical extraction procedures from quantitative XRD: a study of trace metal partitioning in sediments related to frog malformities*. Chemical Geology 184, 337 – 357.
- Sansalone J.J., Buchberger S.G. (1997). *Partitioning and first flush of metals and solids in urban highway runoff*. Journal of Environmental Engineering ASCE 123, 134 – 143.
- Tessier, A., Campell, P. and Bisson, M. (1979). *Sequential extractions procedure for the speciation of particulate trace metals*. Analytical Chemistry 51, 844-851.
- Van Herreweghe, S., Swennen, R., Vandecasteele, C., Cappuyns, V., (2003). *Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples*. Environ. Pollut. 122 (3), 323–342.