

Comportement de l'arsenic lors de la lixiviation d'un sédiment marin de dragage contaminé

Yannick MAMINDY-PAJANY^{1,2}
Charlotte HUREL¹, Nicolas MARMIER¹, Michèle ROMÉO²

¹ **Laboratoire de Radiochimie, Sciences Analytiques et Environnement**
Université de Nice Sophia Antipolis, LRSAE
28, avenue Valrose - Faculté des Sciences 06108 Nice Cedex 02 -France
mamindy@unice.fr, hurel@unice.fr, marmier@unice.fr

² **Laboratoire des Ecosystèmes marins côtiers et réponses aux stress**
Université de Nice Sophia-Antipolis (ECOMERS/EA 4228)
romeo@unice.fr

Résumé :

L'arsenic est un élément ubiquiste que l'on trouve dans l'atmosphère, les milieux aquatiques, les sols, les sédiments et les organismes vivants. Dans ce travail, nous avons étudié son comportement lors de la lixiviation d'un sédiment marin contaminé à l'aide de tests en réacteur fermé (expériences en batch). Ces expériences ont été réalisées avec des temps de contact différents selon une méthode normalisée. Les résultats montrent que l'arsenic est rapidement libéré mais en faible concentration ($15 \mu\text{g.L}^{-1}$), avec un pH d'équilibre basique d'environ 8. Nous avons également testé l'effet de l'acide phosphorique sur la libération de l'arsenic dont la mobilité croît avec la concentration en phosphates.

Mots clés : arsenic – expériences en batch – test de lixiviation – sédiment marin

Abstract :

Arsenic is an ubiquitous element found in the atmosphere, aquatic media, soils, sediments and living organisms. In this work, we studied the behaviour of arsenic within the leaching of contaminated marine sediment. In order to evaluate arsenic mobility, leaching tests were conducted in batch reactors. Leaching experiments were conducted as a function of contact time between the sediment and ultra pure water. Results showed that arsenic and major elements are rapidly leached in an alkaline medium with an equilibrium pH equal to 8. Arsenic removal was studied in phosphoric acid leaching media, its mobility increased as a function of the concentration of phosphates.

Keywords : arsenic – batch experiments - leaching tests – marine sediment

1. Introduction

Le dragage constitue une activité vitale pour l'exploitation des ports. En moyenne 50 millions de m³ de sédiments sont dragués par an dans les ports français et rejetés dans le milieu marin. Les sédiments non contaminés ne posent pas de problèmes particuliers quant à leurs effets sur l'environnement et sont dans certains cas utilisés pour la création de zones humides, l'engraissement de plages en cours d'érosion ou la construction de routes. En revanche, le dragage et le rejet de matériaux contaminés posent un certain nombre de questions concernant : leurs effets sur la qualité physico-chimique des eaux et le devenir des substances toxiques pour les organismes vivants. La gestion des sédiments dragués dans les ports soulève donc la question des risques de contamination du milieu.

En France, la gestion des sédiments contaminés s'appuie sur l'arrêté du 14 juin 2000 qui fixe les valeurs guides (communément appelées « niveau géode ») pour les métaux lourds et les PCB (polychlorobiphényles), (ALZIEU *et al.*,1999). Ainsi, lorsque les concentrations en polluants contenus dans les sédiments marins sont trop élevées (niveaux supérieurs aux niveaux GEODE N2), ils sont considérés comme des déchets et doivent être traités à terre.

Lors du dépôt des sédiments contaminés à l'air libre, les eaux de pluies peuvent percoler à travers le sédiment, entraînant les éléments solubles ou particuliers. Ces solutions de percolation appelées lixiviats, constituent les vecteurs des polluants vers les sols et les aquifères qui sont à proximité du site de stockage.

Dans ce travail, nous avons étudié le comportement de l'arsenic lors de la lixiviation d'un sédiment marin contaminé. L'évaluation de la mobilité de l'arsenic dans le sédiment marin a été étudiée à l'aide de tests de lixiviation en réacteurs fermés pour différents temps d'équilibre et différentes solutions de lixiviations.

2. Matériel et méthodes

2.1 Matériel

Après dragage du sédiment dans la Rade de Toulon, le sédiment prélevé a été déposé sur un site pilote et stocké sous forme d'andains. Durant de nombreuses années, d'importantes activités liées à la mer se sont développées dans la région toulonnaise : Marine Nationale, Chantiers Navals, Tourisme. Ces activités économiques et touristiques créent une situation de pression sur l'environnement marin par les rejets domestiques d'une agglomération littorale et les rejets en provenance des activités portuaires et industrielles.

La contamination de ces sédiments a été mise en évidence par l'analyse chimique avec des niveaux de concentrations en polluants bien au dessus des concentrations autorisées dans le référentiel GEODE (Figure 1). Deux fractions de granulométries différentes ont été étudiées : une fraction inférieure à 63 µm et une fraction brute constituée de particule de taille variant entre 0 et 2 mm.

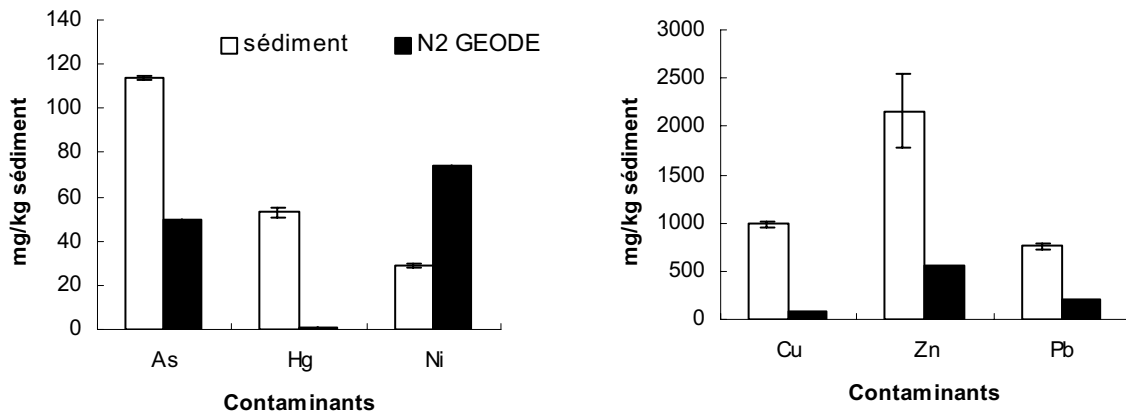


Figure 1. Niveaux des concentrations en métaux et métalloïde dans le sédiment de l'arsenal et les niveaux de références GEODE (SÉBY & BENOÎT, 2007)

2.1.2 Caractérisation du sédiment étudié

L'analyse par diffraction des rayons X de l'échantillon brut indique la présence de calcite, de feldspath, de quartz et d'illite. Les minéraux argileux ont été également étudiés à l'aide de lames orientées à partir des particules de taille inférieure à 2 µm. Les résultats montrent que le cortège argileux est composé d'illite, de kaolinite et de smectites. La proportion relative de chacun des minéraux argileux est de 73% pour l'illite, 19% pour la kaolinite et 8% pour la smectite. L'illite, $(K,H_2O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$, provenant de l'altération des feldspaths et des micas en climat tempéré, constitue le minéral argileux le plus abondant dans le sédiment.

L'analyse pétrographique du sédiment brut indique que l'échantillon est essentiellement formé d'argilites (mélange d'argiles et de calcite).

Cette argilite se présente en lame mince sous la forme de cupules produites par la décantation puis la dessiccation du matériel argileux lors de la préparation, (Figure 2). De rares fragments de calcaire, de quartzite et de coquilles sont également présents ainsi que des particules minérales isolées.

Les particules minérales isolées sont essentiellement composées de minéraux opaques, probablement de la pyrite. Cette détermination est cohérente avec le diagramme obtenu par diffraction des rayons X, qui présente un pic à une position compatible avec la raie de plus forte intensité de la pyrite. De très rares cristaux isolés de quartz, de feldspaths altérés et de micas sont également observés.

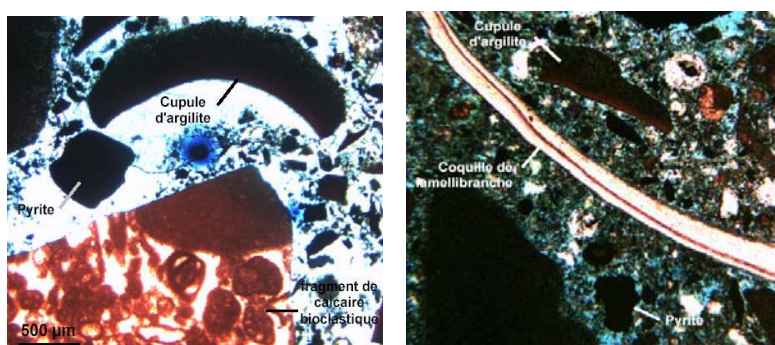


Figure 2. Observation au microscope optique du sédiment de Toulon

L'analyse minéralogique du sédiment a été complétée par la détermination du carbone organique particulaire, du soufre et de l'azote (Tableau 1). Le sédiment est relativement riche en carbone organique. Les teneurs en soufre et en azote sont assez faibles par rapport au carbone organique particulaire.

Tableau 1. Composition en carbone, azote et en soufre dans le sédiment, exprimée en pourcentage massique

Soufre total	Azote total	Carbone organique
1,09 ± 0,16	0,20 ± 0,03	9,61 ± 0,32

2.2 Méthodes expérimentales

Tout le matériel utilisé est décontaminé à l'aide d'une solution d'acide nitrique à 10 % (v/v) pendant 24 h et rincé trois fois à l'eau ultra pure. Ce traitement a pour but d'éviter les problèmes de contamination.

Le matériel utilisé pour la lixiviation et le stockage de l'arsenic dissous (minéral ou organique) est le polypropylène (KOCH *et al.*, 1999). Les deux fractions granulométriques de l'échantillon de sédiment ont été utilisées pour les expériences de lixiviations en réacteur fermé.

2.2.1 Lixiviation du sédiment en fonction du temps

La lixiviation du sédiment brut a été réalisée en fonction temps pour des durées de lixiviation variant en 1 h et 180 h. Des échantillons de sédiment sec de 5g ont été mis en contact avec 50 mL (100 g.L^{-1}) d'eau ultra pure dans des tubes en polypropylène.

Nous avons suivi l'évolution des concentrations totales en arsenic par spectrométrie de masse à plasma inductif (ICP-MS), en éléments majeurs, en fer et en manganèse par spectrométrie d'émission optique à plasma inductif (ICP-OES) dans les lixiviats en fonction du temps d'agitation. Le pH des différentes suspensions a été mesuré après chaque temps d'équilibre.

2.2.2 Lixiviation du sédiment par de l'acide phosphorique

Les expériences de lixiviation en milieu acide ont été réalisées sur la fraction fine du sédiment (suspension de 100 g.L^{-1}) pour quatre concentrations en acide phosphorique (0,0001M/0,001M/0,01M/0,1M). Le temps d'équilibre a été fixé à 24h. Les concentrations totales en arsenic et le pH des suspensions ont été déterminés pour chaque lixiviat.

2.2.3 Préparation des échantillons pour les analyses chimiques

Au terme des temps d'agitation observés pour chaque expérience de lixiviation, les suspensions ont été centrifugées à 3500 rpm pendant 15 minutes afin de séparer la phase particulaire de la phase liquide. Le surnageant est filtré sur un filtre seringue en acétate de cellulose de porosité $0.45 \mu\text{m}$ et acidifié à 1% d'acide nitrique avant les analyses à l'ICP-MS pour l'arsenic total et l'ICP-OES pour les éléments majeurs, le fer et le manganèse.

Les mesures de pH ont été effectuées avant chaque analyse. Le pH des lixiviats a été mesuré à l'aide d'une électrode de verre combinée et d'un millivoltmètre. L'électrode a été étalonnée à partir de solution tampon de pH 4,01 ; pH 7,00 et pH 10,00 à 25°C . La précision sur les mesures de pH est de l'ordre de 2 %.

3. Résultats et discussions

3.1. Expériences de lixiviation en fonction du temps

Les cations solubles et échangeables (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+) sont rapidement lessivés lors de la lixiviation du sédiment (Figure 3). Les concentrations en Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} et K^+ sont très élevées dans les lixiviats lors de la lixiviation à l'eau ultra pure. Ceci pourrait s'expliquer par la solubilisation des sels formés lors de l'évaporation de l'eau interstitielle sur le site de stockage du sédiment. L'évaporation de l'eau interstitielle entraîne la précipitation de sels (CaCO_3 , NaCl , CaSO_4 , MgSO_4 et KCl) dans les sédiments dragués déposés à l'air libre.

Le sodium est le cation le plus soluble, suivi par le calcium, le magnésium et enfin le potassium. L'analyse par chromatographie ionique des chlorures et des sulfates au bout de 24 h d'équilibre entre le sédiment et l'eau ultra pure donnent les concentrations suivantes : $[\text{Cl}^-] = 809 \pm 34 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 1629 \pm 68 \text{ mg.L}^{-1}$.

Les chlorures et le sodium proviennent de la dissolution de NaCl , les sulfates, le calcium et le magnésium proviennent de la dissolution du gypse et du sulfate de magnésium. Le calcium provient également de la dissolution de la calcite. Le sédiment étudié reste très riche en sels solubles malgré le stockage à l'air libre. La fréquence assez faible des épisodes pluvieux pendant la période de stockage, limitant la percolation par l'eau de pluie, pourrait être à l'origine de cette concentration élevée en sels solubles.

Le pH d'équilibre des lixiviats est basique, il est d'environ 8 (Figure 4). Ce pH d'équilibre est maintenu par la dissolution de la calcite contenue dans les sédiments, selon la réaction : $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$

Cette réaction libère du calcium en solution et des ions bicarbonates. Le pH de l'eau ultra pure est inférieur au pH d'équilibre, c'est une solution agressive qui a tendance à dissoudre le carbonate de calcium.

Nous avons également suivi l'évolution des concentrations totales en arsenic, manganèse et en fer lors de la lixiviation dans l'eau ultra pure du sédiment de Toulon (Figure 4). Les concentrations en manganèse sont nettement supérieures aux concentrations en fer et en arsenic. Les concentrations en fer et en arsenic restent faibles dans les différents lixiviats.

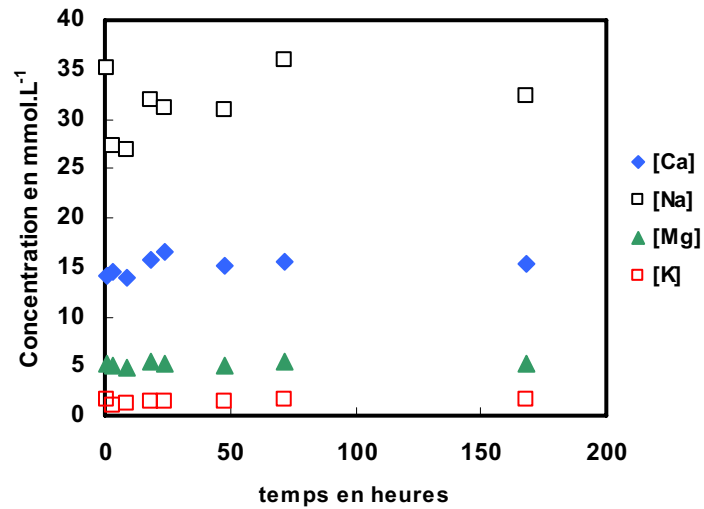


Figure 3. Evolution des concentrations en Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} et K^+ en fonction de la durée de lixiviation dans l'eau ultra pure du sédiment

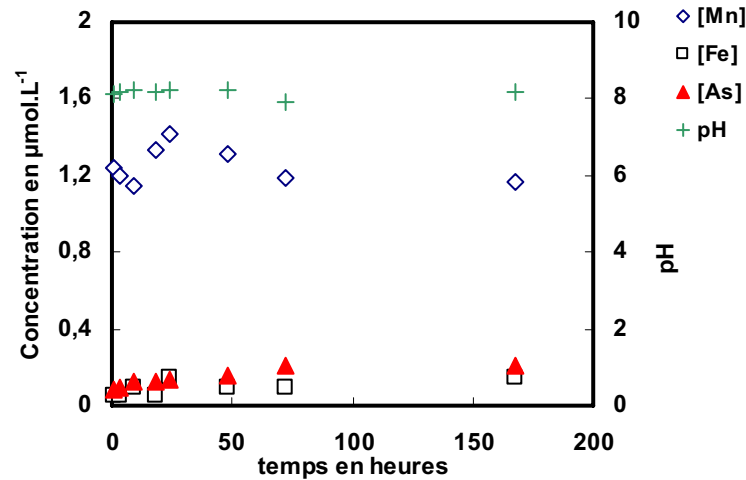


Figure 4. Evolution des concentrations en éléments trace et du pH en fonction de la durée de lixiviation dans l'eau ultra pure du sédiment

Le fer et le manganèse, présents sous forme de particules colloïdales sont extraits du sédiment lors du contact avec l'eau ultra pure (pH 5,5).

Les concentrations en solution mesurées atteignent une valeur constante, limitée par le pH d'équilibre basique dans les suspensions. En effet, les oxydes de fer et de manganèse sont peu solubles à ces pH.

Sur la figure 5, nous avons reporté l'évolution des concentrations totales en fer et en manganèse en fonction de la concentration en arsenic.

Nous pouvons observer une assez bonne corrélation ($R^2 = 0,84$) entre l'évolution de la concentration en fer et en arsenic. Alors qu'aucune corrélation ($R^2 = 0,05$) n'est trouvée entre le manganèse et l'arsenic. Ces résultats nous permettent d'avancer l'hypothèse que l'arsenic peut être associé aux colloïdes de fer.

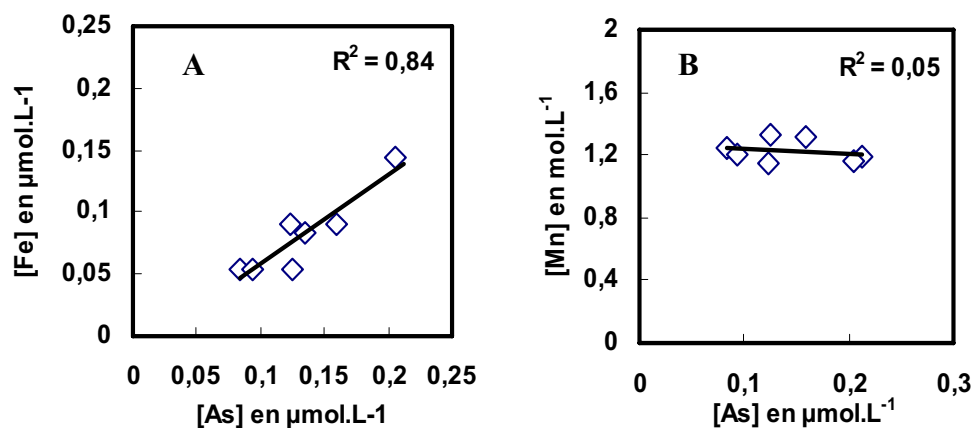


Figure 5. Evolution des concentrations totales en fer (A) et en manganèse (B) en fonction de la concentration totale en arsenic dans le lixiviat du sédiment lixivié à l'eau ultra pure

3.2 Lixiviation à l'acide phosphorique

Les concentrations totales en arsenic augmentent avec la concentration en acide phosphorique (Figure 6). Les concentrations en arsenic total sont élevées dans les lixiviats, elles varient entre 0 et 10 mg.L^{-1} . Ces valeurs sont supérieures de deux ordres de grandeur par rapport aux concentrations observées dans les lixiviats obtenus à partir d'acide acétique et d'eau ultra pure. Ceci pourrait s'expliquer par les propriétés chimiques des phosphates. En effet, le comportement chimique du phosphore est proche de celui de l'arsenic (SMITH *et al.*, 1998). La formation d'oxyanions d'arséniates et de phosphates pour les états d'oxydation (+V) est observée pour les deux éléments. Les constantes de dissociation de l'acide arsénique et de l'acide orthophosphorique (H_3PO_4) sont très proches. Ainsi du fait de leur charge identique dans les gammes de pH similaires, ces deux espèces chimiques sont en compétition pour les sites d'adsorption disponibles dans les sédiments. En se basant sur les propriétés compétitrices des phosphates avec les arséniates, des études ont été menées afin de développer des protocoles d'extraction permettant de quantifier l'arsenic désorbable (ALAM *et al.*, 2001 ; MATERA, 2001). CORNU *et al.* (2004), définissent l'arsenic labile d'un sol comme la fraction extraite par une solution de phosphates.

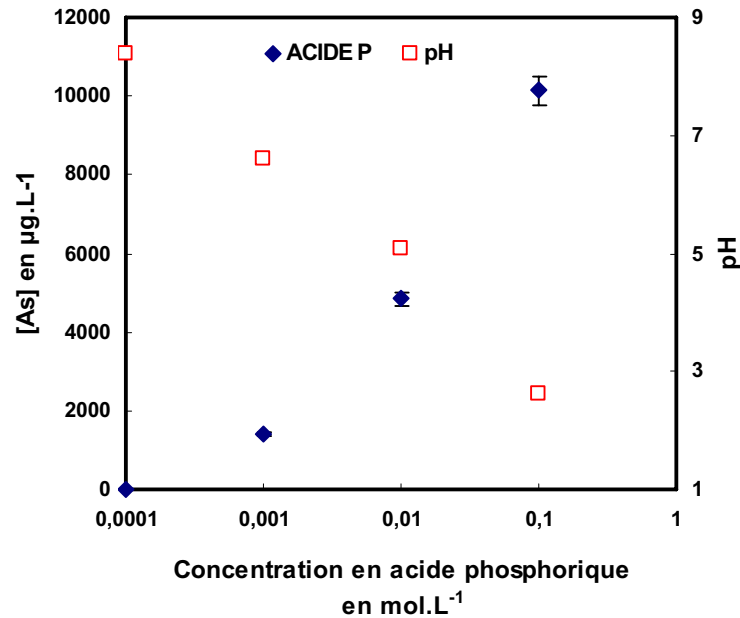


Figure 6. Evolution des concentrations en arsenic et du pH en fonction de la concentration en acide phosphorique dans le lixiviat de la fraction fine du sédiment de Toulon

La concentration en phosphates joue donc un rôle très important dans la mobilisation de l'arsenic. Le pH des lixiviats varie entre pH 8 et pH 3 avec l'augmentation de la concentration en acide phosphorique. L'acidité de la solution d'extraction permet de mobiliser une faible quantité d'arsenic, l'extraction par une solution de phosphates permet de mettre en évidence la fraction réellement labile de l'arsenic dans le sédiment.

4. Conclusions

Les tests de lixiviations réalisées à l'eau ultra pure suivant la norme AFNOR NF XP X 31-210 montrent que les concentrations en arsenic libéré par le déchet sédiment sont très faibles $< 15 \mu\text{g.L}^{-1}$. L'arsenic serait lié essentiellement aux oxydes de fer qui, lors de leur dissolution, libéreraient l'arsenic en solution.

Les expériences de lixiviation à l'acide phosphorique apportent des informations supplémentaires concernant la fraction labile d'arsenic dans le sédiment. En effet, les phosphates, en tant qu'analogues chimiques de l'arsenic, permettent d'estimer la fraction réellement labile de l'arsenic. La toxicité du sédiment dépend de la mobilité des polluants lors de la lixiviation du déchet. Dans notre cas, la norme ne

permet pas de rendre compte de la mobilité réelle de l'arsenic dans le sédiment marin contaminé, notamment lorsque des traitements faisant intervenir des phosphates (procédé Novosol, voir par exemple LAFHAJ *et al.*, 2007) sont envisagés pour stabiliser le déchet sédiment.

6. Références bibliographiques

- 1** ALAM M.G.M., TOKUNAGA S., MAEKAWA T. (2001). *Extraction of arsenic in a synthetic arsenic-contaminated soil using phosphate*. Chemosphere, vol.43, pp 1035-1041.
- 2** ALZIEU C. *et al.* (1999). *Dragages et environnement marin. Ifremer, Brest et Nantes*. Ministère de l'Aménagement du territoire et de l'Environnement, Paris, pp 27 – 35. ISBN 2-84433-014-2, 233 p.
- 3** CORNU S., MONTAGNE D., CONIL P. (2004). *Comparaison d'extractions séquentielles et cinétiques pour la spéciation de As dans des sols sableux contaminés*. Comptes Rendus Géosciences, vol.336, pp 1007-1015.
- 4** KOCH I, FELDMANN J, WANG L, ANDREWES P., REIMER K.J, CULLEN W.R., (1999) *Arsenic in the Meager Creek hot springs environment, British Columbia, Canada*. Science of The Total Environment, vol.236, pp 101-117.
- 5** LAFHAJ *et al.*, (2007) *The use of the Novosol process for the treatment of polluted marine sediment*. Journal of Hazardous Materials, vol.148, pp 606-612.
- 6** MATERA V. (2001). *Etude de la mobilité et de la spéciation de l'arsenic dans des sols de sites industriels pollués : estimation du risque induit*. Thèse Chimie Université de Pau et des Pays de l'Adour, p 273.
- 7** SÉBY F., BENOÎT C. (2007). *Evolution des métaux et de leurs formes chimiques dans des vases portuaires stockées à terre; rapport d'activité du programme SEDIMARD*, p 48.
- 8** SMITH E., NAIDU R., ALSTON A.M. (1998). *Arsenic in the soil environment: a review*. Advances in Agronomy, vol.64, pp 149-195.