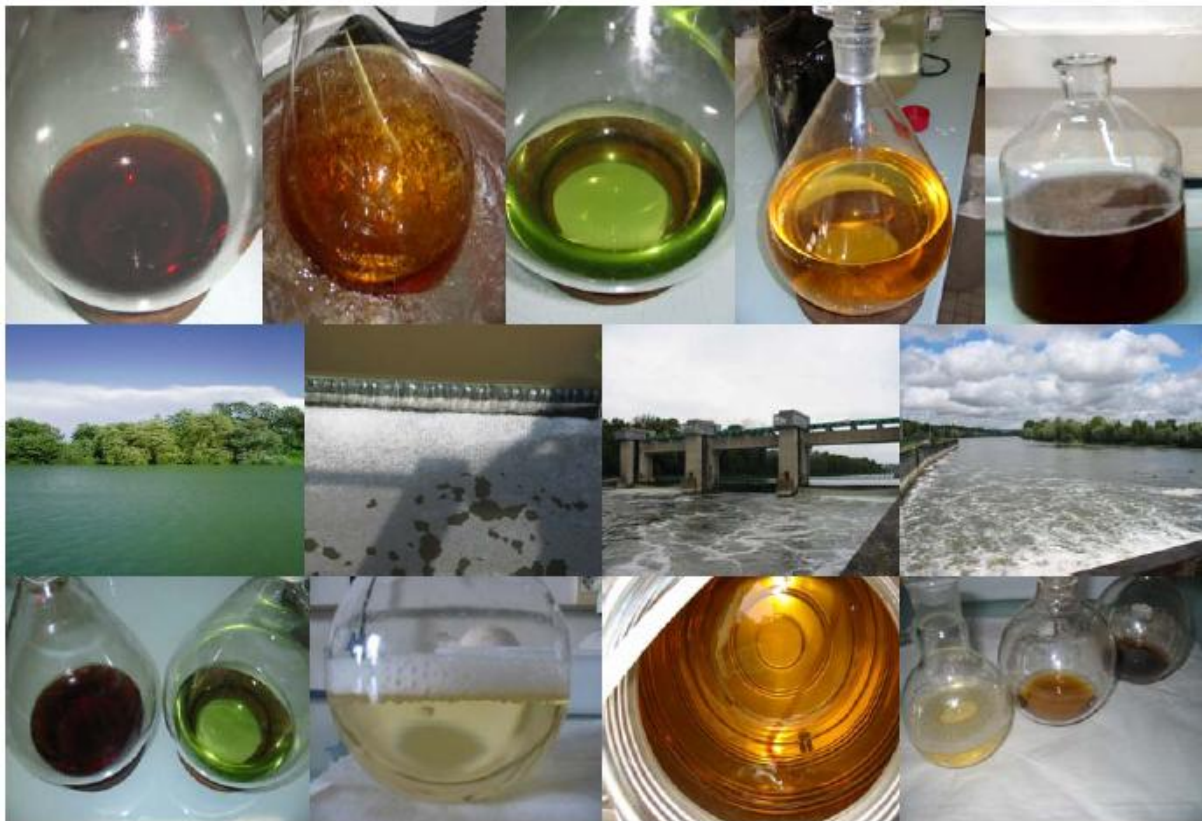


-MEMOIRE BIBLIOGRAPHIQUE-

Site d'enfouissement de déchets et devenir des éléments traces métalliques:
Influence de la phase colloïdale sur leur mobilité



Source: Pernet-Coudrier B., 2009

Landfill and fate of trace metals: Influence of the colloidal phase on their mobility

-Summary-

The environmental impacts of waste deposition have been reported in a number of places. At the time of deposition, the waste may contain substances, such as organic matter and metals, which are not stable in a near surface environment. During the stabilization of these compounds, biologically, physically and chemically mediated substances are often released from the waste as landfill gas or as dissolved compounds in contaminated water (leachate). It is a water-based solution known as the transfer vector of pollutants. Moreover, landfill leachate is generated by excess rainwater percolating through the waste layer and characterized by high concentrations of pollutants and organic carbon: Pollutants are inorganic compounds (Ca^{2+} , NH_4^+ or Fe^{2+}), the metallic elements (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} or Hg^{2+}) and organic compounds xénobiotiques (benzene, Toluene or pesticides). Significant spatial variability in leachate concentration was observed in wells. A hot spot with concentrations 20-1000 times higher than in the low concentrations area can be observed. Generally, very low concentrations of heavy metals are observed. In contrast, the concentration of ammonia does not decrease, and often constitutes a major long-term pollutant in leachate. However, No standard protocol for leachate sampling and sample handling routines is defined. This problem of standardization may influence the measured leachate composition. The long-term behavior of landfills with respect to changes in oxidation-reduction status is discussed based on theory and model simulations. Therefore, the degradation processes inside a landfill are the key factor in understanding and controlling environmental impacts. Long-term changes in municipal solid waste (MSW) landfill leachates have been described and models have been proposed, in order to better predict long-term leachate discharges from landfills after closure. Degradation processes in landfills change over time, leading to changes in the composition of the discharged leachate. Several main factors influential on the concentrations in various sorts (species) of these lixiviate depends on several main factors: the climate, the maturity (age) and the composition of the waste, but also the hydrological and geological characteristics of the site or the technology used during the treatment of waste. Besides, the discharge rates, as well as the conductivity of the leachate, decreased sharply after an abrupt decline in the mass of MSW deposited. It is likely that such a decrease is caused by the rapid formation of preferential flow paths in the existing waste masses and the decline in the amount of fresh waste masses in the landfill. The chemical conditions in the waste masses in landfills progress through a sequence of eight chemical phases based on pH evolution and leachate composition. The first step of stabilization begins when waste is deposited into landfills. This aerobic phase lasts only a few days and results in the production of CO_2 and an increase in waste temperature. As the waste is covered, the second phase begins and the landfill becomes anaerobic and a pH decrease occurs. This second step is called the acid phase and is characterized by an increased dissolution of organic compounds, trace metals, NH_4^+ and Cl^- . The third phase is called initial methanogenic phase. It begins with the conversion of organic acids to methane by bacteria. In this phase, pH increases whereas Chemical Oxygen Demand (COD) and Biological Oxygen Demand (BOD) decrease. Then landfills reach a steady state and the fourth phase begins. The increase in pH persists and COD and BOD continue to decrease during this stable methanogenic phase. The three following phases correspond to methane oxidation, air intrusion and carbon dioxide

production. Lastly, a phase called “soil air” by the authors is characterized by a return to initial conditions. The description of the fourth last phases is based on speculation because most of the monitored landfills are still in the stable methanogenic phase.

In leachate, trace metals are usually in the form of free cations dissolved organic compound complexes, particulates and colloids. Mobility potential of trace metals depends on redox conditions and pH level. Most of trace metals are subject to sorption and precipitation processes within the waste layers. Thus, their migration is very low, considering the accumulated amount. Nevertheless, changing environmental conditions at the landfill site can induce the release of high quantities of trace metals. Higher metal concentrations are found in leachate from young landfills. Lastly, trace metals concentrations must be interpreted by taking into account the geochemical background.

Leachate may be characterized by the distribution of different molecular weight or size of substances in solution. This leads to consider the colloidal fraction, which corresponds to small chemical species that are not truly dissolved. Several authors proposed that reactivity and behaviour, especially of organic substances, depend on their molecular weight. On the other hand, researches have shown the fundamental role of DOM (pore size filters is variable according to studies) in trace metals mobilisation, transport and immobilization. Generally, old landfill leachate is composed of a wider range of molecular weight than young leachate. However, distribution of colloidal fractions may depend primarily on waste composition, groundwater and leachate geochemistry and geological bedrock composition. The major part of the colloidal material is in the fine fraction and Total Organic Carbon (TOC) is one of the major components of the fine colloids. Nevertheless, distribution of solids in different fractions suggests that a considerably part of the colloids consists of inorganic solids. Several authors also report that a large part of the trace metals was in the colloidal fraction. Lastly, the trace metals were present in all the colloid fractions whereas organic matter is mainly present in the smallest colloidal and dissolved fractions. This indicates that the trace metals were not only related to organic matter in colloid fractions. Colloids mobility depends on several factors. Their size, nature and abundance and the characteristics of the media must be considered to assess the mobility of colloids. Some authors have found that a notable part of colloidal fractions consisted of Si, Fe and Al, indicating that a significant part of these colloids might be clay minerals. Generally, organic carbon and iron are the most abundant colloidal components and are considered as the major carrier phase for other chemical elements in surface water. Colloidal phase is usually considered as responsible of facilitated transfer of pollutants. However, in some cases, colloids might also retard contaminants transfer. Actually, the colloid-associated trace metals might be entrapped at the pore constriction and form coatings that might increase sorption capacity of the porous media and decrease hydraulic conductivity. On the other hand, several authors have observed that adsorption of humic-like compounds on kaolinite particles increased considerably the mobility of these organo-kaolinite colloids. Some authors note that organo-colloids and Fe-colloids show very different size distributions and act as competitive carrier phases for colloidal trace metals.

The fate of trace metals is closely link to others constituents as organic compounds, iron and clay. All trace metal do not behave the same way, they have distinct mobility potential and preferential binding species. A better understanding of the dynamics of transfer of pollutants will permit the design of more efficient pollution control facilities.

1. Introduction

Dans la plupart des pays, la gestion des déchets ménagers est assurée par leur enfouissement. Le suivi à court et long terme des eaux de lessivage percolant à travers la couche de déchets est réalisé afin de protéger l'environnement et l'homme. Le système d'épuration par lagunage naturel est basé sur le principe de décantation, sédimentation et accumulation des polluants fixés sur des particules. Dans l'objectif de garantir la qualité des hydrosystèmes, il apparaît nécessaire de connaître les facteurs et les processus contrôlant la mobilité et la réactivité de ces polluants, pouvant faire l'objet de remobilisation.

2. Caractérisation du compartiment « déchets » :

Les changements à long terme des caractéristiques des lixiviats de décharges d'ordures ménagères ont été décrits et des modèles ont été proposés afin de mieux prédire sur le long terme les caractéristiques des lixiviats bruts collectés sur une décharge (Christensen et col. 2001). Les processus de dégradation au sein de la couche de déchets varient dans le temps induisant des variations de la composition du lixiviat brut (Kjeldsen et col. 2002).

Dans le cas de décharges encore ouvertes, selon Øygaard et col. (2009), la composition comme la conductivité de la solution de lessivage baissent rapidement après un ralentissement brutal du dépôt d'ordures ménagères « fraîches ». Cette baisse des concentrations de la solution de lessivage serait due à des processus conduisant à la formation rapide de zones d'écoulements préférentiels dans la masse de déchets ainsi qu'à la diminution de la quantité de déchets frais. Dans le cas des décharges fermées, il existe trois principaux paramètres gouvernant la composition de la solution de lessivage de la couche de déchets : le climat, l'âge de la décharge et la composition des déchets mais aussi les caractéristiques hydrologiques et géologiques du site ou la technologie employée lors du traitement des déchets (Devallois, 2009). Plusieurs auteurs (Tränkler et col., 2005) ont observés des variations saisonnières de la composition de la solution de lessivage avec des concentrations en polluants plus faibles durant la saison humide. L'influence de l'âge de la décharge fait l'objet du paragraphe suivant. L'influence de la composition des déchets a été étudiée par Prudent et al. (1996).

Kjeldsen et col. (2002) a décrit huit différentes phases dans l'état d'avancement de la masse de déchets enterrée, basées sur l'évolution du pH et la composition du lixiviat brut. Cette évolution jusqu'au stade de maturation peut s'étaler sur une centaine d'années (Figure 1). La première étape commence lorsque les déchets sont déposés. Cette phase est caractérisée par des conditions aérobiques favorisant la dégradation des déchets "frais". Elle dure seulement quelques jours et est marquée par une production de CO₂ et une augmentation de la température. Une fois les déchets enfouies, le milieu devient anaérobique, le pH diminue, c'est la deuxième phase qui est appelée phase acide. Elle est caractérisée par une augmentation de la dissolution des composés organiques dissous, des éléments traces métalliques ainsi que des ions NH⁴⁺ et Cl⁻. La troisième phase est appelée la phase méthanogénique initiale. Elle commence par la dégradation d'acides organiques en méthane par des bactéries. Lors de cette phase, le pH augmente tandis que les demandes chimique et biologique en oxygène diminuent (DCO et DBO). Ensuite, les décharges atteignent un état stable et la quatrième phase commence. L'augmentation du pH persiste et les DCO/DBO continuent à diminuer pendant cette phase méthanogénique. Les trois phases suivantes correspondent à l'oxydation du méthane, à l'intrusion d'air puis à une phase de dégagement de CO₂. Finalement, une phase appelé « air sol » par les auteurs est caractérisée par un retour

aux conditions initiales. La description de ces quatre dernières phases est basée sur des spéculations puisque les dispositifs de suivi des décharges en sont tous au stade de la phase méthanogénique. Il semble également important de noter qu'une forte hétérogénéité spatiale de la contamination peut être observée avec un panache de pollution dans lequel les concentrations peuvent être entre 20 et 1000 fois plus élevées que dans les autres zones du site de stockage.

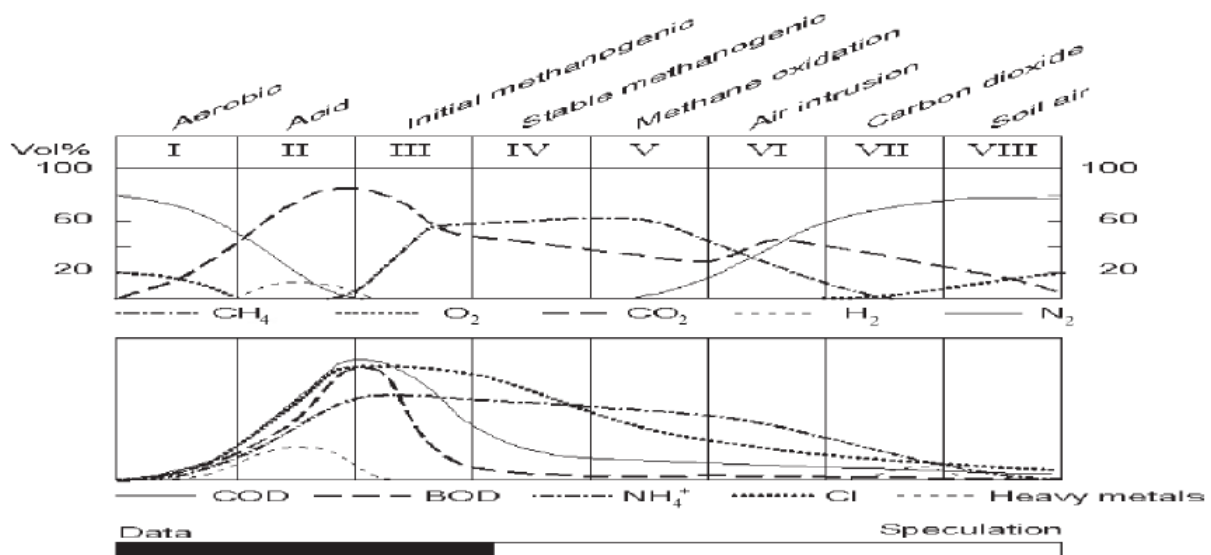


Figure 1 : Fonctionnement type d'une décharge montrant la production de lixiviat et de gaz
Kjeldsen et col. (2002)

3. Caractérisation du compartiment « système d'épuration par lagunage naturel » :

D'après (Devallois, 2009), les sédiments de lagune d'épuration sont constitués de grains solides, plus ou moins cimentés, formant un squelette autour duquel subsistent des espaces vides appelés pores. L'eau qui remplit les vides formés par les pores est appelée l'eau interstitielle. On distingue deux types d'eau interstitielle : l'eau liée est attachée à la surface des grains par le jeu des forces d'attraction moléculaires tandis que l'eau libre est l'eau qui est en dehors du champ d'attraction des particules et qui est susceptible de se déplacer sous l'effet des gradients de pression. Il existe différentes variables macroscopiques qui permettent de caractériser les sédiments : la masse volumique des grains, la teneur en eau, la porosité : en règle générale, plus les grains sont fins, plus la porosité diminue et plus la capacité de rétention des particules vis-à-vis des métaux augmente, la tortuosité et enfin la perméabilité.

D'après (Christensen et col., 2001), le lixiviat brut, généré par le lessivage de la couche de déchets d'ordures ménagères par les eaux de pluies, est principalement chargé en quatre groupes de polluants. Ces composés sont la matière organique dissoute (MOD), des macro-composés inorganiques, des éléments traces métalliques ainsi que des composés xénobiotiques organiques. Le présent mémoire bibliographique s'intéressera davantage aux éléments traces métalliques. On associe aux « éléments traces métalliques » (ETM), les métaux dont la concentration en masse dans une phase solide est inférieure ou égale à 100mg/kg (Sposito 1989). Certains éléments métalliques, comme Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Ni, Cr, V, Mo, Se, Sn, sont essentiels pour les organismes : ce sont les oligo-éléments (Devallois,

2009). Indispensables en quantités minimales, l'augmentation de leur concentration dans l'environnement peut aboutir à des phénomènes de toxicité. D'autres éléments ne sont pas nécessaires pour les organismes et présentent des effets toxiques à faibles teneurs (de l'ordre du $\mu\text{g/l}$) : ce sont principalement le plomb, le mercure et le cadmium (Sigg et col. 2001).

3.1. Dynamique des ETM à l'interface eau / sédiment

D'après (Devallois, 2009), on distingue trois grandes phases au sein d'une lagune : dissoute, colloïdale (filtrée à $0,45 \mu\text{m}$: c'est la fraction dissoute et colloïdale) et particulaire ($>0,45 \mu\text{m}$).

Les interactions particules-ETM sont impactées par différentes transformations biologiques, physiques et chimiques. Les échanges solide-liquide sont conditionnés par des réactions de sorption/désorption. La sorption est un terme générique qui désigne tout processus à l'interface conduisant à un changement de phase (solide - liquide) du soluté ou à la transformation d'une surface de par la présence du soluté ou de son environnement (Sigg et col., 2001). D'une manière générale, la sorption peut être définie comme la réaction faisant intervenir un ion en solution avec un groupe fonctionnel à la surface d'un solide (Audry, 2003). Les différents processus de sorption sont les suivants : adsorption/désorption, échange ionique, précipitation/dissolution de surface, coprécipitation et absorption (figure 2).

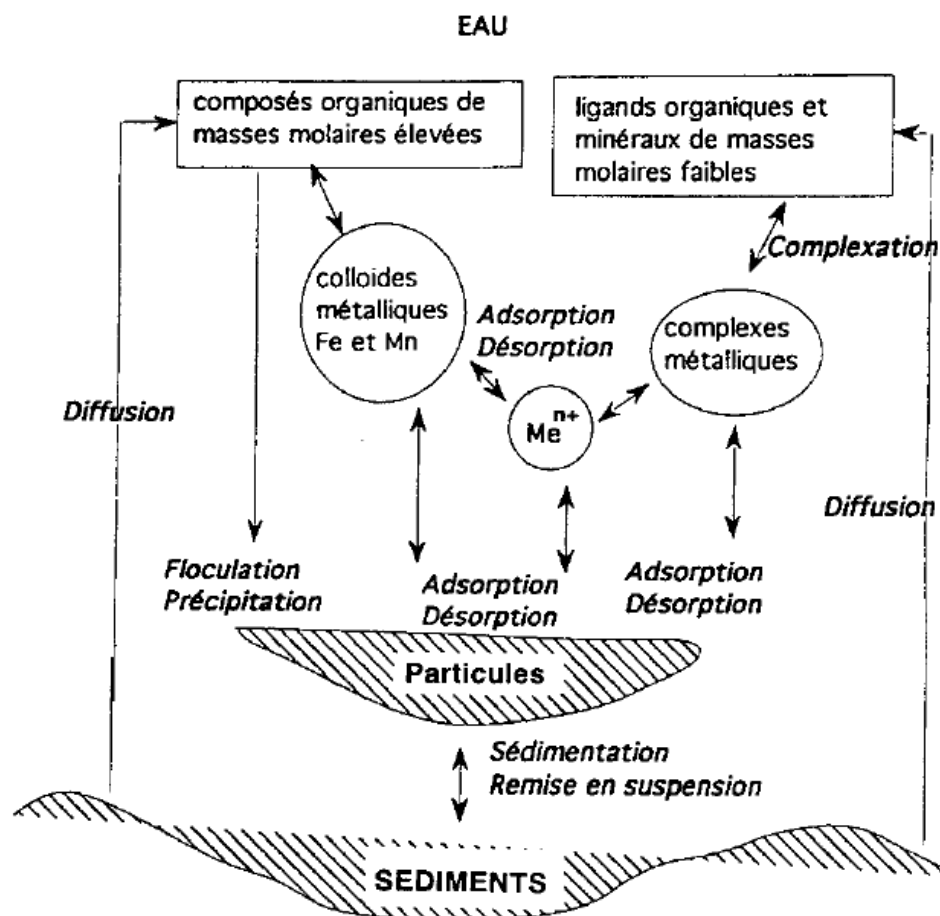


Figure 2: Représentation schématique d'un système d'échange eau-sédiment
B. Serpaud et col. (1994)

Les cinétiques et le séquençage des réactions biogéochimiques sont intimement liés aux populations bactériennes présentes dans le sédiment. La distribution de ces populations étant elle-même liée à un ensemble complexe de paramètres tels que la nature du substrat, la température, le pH, la force ionique et les conditions d'oxydoréduction. Les transformations biogéochimiques induites par la minéralisation de la matière organique initiée par l'activité bactérienne influencent le comportement des particules et des ETM. Les transformations biogéochimiques peuvent être mises en évidence par la forme des profils de concentration des éléments dans les eaux interstitielles des sédiments (Parlanti et col., 2002). Globalement, 3 processus conditionnent la concentration d'une espèce dans les eaux interstitielles (Devallois, 2009):

- la consommation des réactifs par les microorganismes comme accepteurs terminaux d'électrons pour dégrader la matière organique;
- la libération dans la phase dissoute d'éléments initialement piégés ou adsorbés sur des composés solides (on parlera de remobilisation);
- le transport diffusif dans les eaux interstitielles qui est fonction de la diffusion moléculaire (dépendant de la température et de la nature de la molécule) et de la tortuosité de la porosité. La diffusion interstitielle des métaux à l'état de trace s'applique aux formes dissoutes et éventuellement colloïdales. Il est donc important de connaître le fractionnement des espèces susceptibles de diffuser en fonction de ces formes.

Ainsi, la biogéochimie doit en toute rigueur être abordée par un couplage entre la dynamique des populations bactériennes et les réactions biogéochimiques (Devallois, 2009).

3.1.1 Influence de la taille des particules

La réactivité des particules vis-à-vis des échanges solide-liquide est notamment liée à leur taille, qui s'étend sur plusieurs ordres de grandeur avec des diamètres inférieurs à 0,1 μm jusqu'à quelques mm. La fraction solide correspond aux matières en suspension de taille $> 0,45 \mu\text{m}$. La réactivité dépend avant tout de leur surface spécifique, qui est inversement proportionnelle à leur diamètre (Sigg et col., 2001). Les petites particules dont la taille est inférieure à quelques microns ont ainsi le rôle le plus important dans les réactions de sorption (Figure 3). D'après (Devallois, 2009) des propriétés granulométrique semble indiquer que les sédiments fins et cohésifs ont tendance à fixer plus facilement les ETM que les sédiments grossiers ainsi qu'à diminuer leurs remobilisations.

<i>Matériaux</i>	<i>Surface spécifique (m²/g)</i>	<i>Capacité d'échange (meq/100g)</i>
Calcite	12,5	-
Minéraux argileux :		
Kaolinite	10-50	3-15
Illite	30-80	10-40
Chlorite	-	20-50
Montmorillonite	50-150	80-120
Fe-hydroxyde	300	10-25
Acide humique	1900	170-590

Figure 3: Surface spécifique et capacité d'échange de plusieurs substances actives de sorption Forstner et Wittmann, (1981)

3.1.2 Influence des particules colloïdales

Différents auteurs ont mis en évidence que le transfert des métaux pouvait se faire sous forme adsorbée sur des colloïdes qui sont présents en suspension dans la phase liquide (Lions, 2004). Ainsi la mobilité de certains métaux serait étroitement liée à la mobilité des phases porteuses colloïdales et à leurs capacités de rétention. Les particules colloïdales comprennent des particules minérales (argiles ; oxydes et hydroxydes amorphes ou cristallisés, ...) ainsi que des fractions organiques (acides humiques et fulviques). D'après (Citeau, 2004), il s'agit de particules globalement électronégatives qui présentent une grande surface spécifique ($> 10\text{m}^2/\text{g}$), ce qui leur confère une grande réactivité vis-à-vis des ETM. Les particules colloïdales sont suffisamment petites pour que l'action de la pesanteur soit très limitée sur leur comportement, mais suffisamment grandes pour les distinguer d'une molécule en solution. Le fait d'intégrer les formes colloïdales dans la phase « dissoute » entraîne une surestimation de leurs concentrations métalliques dissoutes et conséquemment une sous-estimation de leur teneur dans la phase particulaire. Les phases porteuses colloïdales sont caractérisées par leurs coefficients de distribution K_d . Il s'agit d'un ratio entre métal fixé et métal dissous qui est souvent considéré comme un paramètre site-spécifique (Fournier-Bidoz et Garnier-Laplace, 1994). Le K_d diminue lorsque la taille des particules et/ou la concentration en matières, en suspension augmentent. Ce dernier, est appelé l'effet de la concentration en particules (O'Connor et Connolly, 1980). Comme cela est suggéré par (Devallois, 2009), il est probable que les particules colloïdales soient principalement des composés organiques. En particulier, le cuivre et le plomb sont connus pour leur forte affinité pour les ligands organiques.

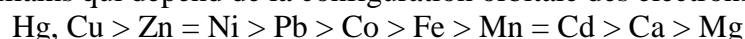
3.1.3 Influence des particules organiques

La réactivité des particules organiques est très importante dans les milieux aquatiques : ce sont des molécules stables, hétérogènes, polyfonctionnelles et variées qui peuvent être à l'état colloïdal ou particulaire (Sposito, 1989). La composition de la MOD est donc a priori très hétérogène, du fait de la diversité de ses sources et des différents processus l'affectant (dégradations, coagulation, etc.). Cependant, on distingue systématiquement des composés identifiables en générale facilement dégradables (acides aminés, protéines, lipides, sucres, etc.) et des composés réfractaires difficilement identifiables (acides humiques, acides fulviques, humines, etc.) (Dignac, 1998). Les proportions en composés réfractaires de ces fractions sont dépendantes du milieu étudié et du protocole d'extraction ou d'analyse utilisé (Devallois, 2009). Il a été estimé que les acides fulviques représenteraient 40 à 80% de la matière organique dans les milieux d'eaux douces tandis que les acides humiques ne compteraient que pour 5 à 10% (Audry, 2003).

Les substances non humifiées (SNH) sont composées de molécules de structures assez simples. Elles peuvent être rapidement dégradées (Ishiwatari et col., 1995) mais aussi entrer dans des réactions de polymérisation et de condensation pour se transformer en des macromolécules nettement plus complexes (les substances humiques) (Stevenson, 1994). De par la difficulté pour les analyser et les extraire du milieu afin de mieux les caractériser, ces SNH sont peu étudiées (Labanowski, 2004). Les substances humifiées (SH) sont des macromolécules complexes relativement réfractaires aux divers processus de dégradation (Pernet-Coudrier, 2009). Les acides humiques et les acides fulviques sont les fractions les plus étudiées car elles sont considérées comme les plus actives. Ces dernières interagissent avec

les ions métalliques selon plusieurs mécanismes et peuvent former des complexes de grande stabilité. Elles possèdent des surfaces spécifiques élevées de l'ordre de 800 à 900 m²/g, voire 1900 m²/g pour les acides humiques et de nombreux groupements fonctionnels. Les principaux groupes susceptibles de réagir avec les ions métalliques par échange ionique, adsorption de surface ou chélation sont les groupes : amine, carboxyle, carbonyle, phénol, thiol et quinone. C'est le caractère d'acide faible qui permet la complexation des substances humiques avec les métaux dissous. Du fait de l'importante diversité des groupes fonctionnels et des caractéristiques de surface, ces substances possèdent de grandes capacités de sorption pour des valeurs de pH faibles (pH~3-4) à élevées (pH~9-10) (Audry, 2003).

L'affinité des particules organiques varie en fonction de l'ion métallique. Les constantes de stabilité des complexes organométalliques pour les cations divalents respectent l'ordre de la série d'Irving-Williams qui dépend de la configuration orbitale des électrons (Audry, 2003) :



En plus de leurs importantes propriétés de rétention vis-à-vis des éléments métalliques, les particules organiques peuvent être présentes dans le sédiment sous différentes formes : 1) complexes insolubles retenus, formés à partir de protons ou d'ions di ou trivalents ; 2) molécules adsorbées à la surface des argiles ou des oxydes ; 3) molécules piégées dans les couches interfoliaires de certains minéraux argileux (Lions, 2004). D'après (Devallois, 2009) le fait que les particules organiques (acides humiques notamment) soient adsorbées par les argiles ou les oxydes abaisse la mobilité des métaux associés. De plus, au cours du temps, le pouvoir de rétention des particules organiques vis-à-vis des métaux augmente : en effet, leur structure devient plus complexe (par polymérisation) et leur poids moléculaire augmente diminuant leur mobilité, ainsi les métaux restent plus facilement retenus.

3.1.4 Influence des particules inorganiques

La réactivité des particules inorganiques est, elle aussi, très importante dans les milieux aquatiques. Cependant, les particules inorganiques comme la silice, les aluminosilicates non argileux, les carbonates, les phosphates et les sulfures sont moins réactives vis-à-vis des ETM que les particules d'oxy-hydroxydes métalliques et les argiles. Néanmoins, des phases colloïdales inorganiques peuvent également jouer un rôle important sur le contrôle de la mobilité et du transport de Cu, Pb et Zn, comme le fer et le manganèse (Citeau, 2004).

Les éléments métalliques, notamment le fer, le manganèse et l'aluminium peuvent dans certaines conditions physico-chimiques, précipiter après oxydation des cations Fe²⁺, Mn²⁺ et Al³⁺ sous formes d'oxydes métalliques. Bien que leur contribution à la masse des particules en suspension et du sédiment soit faible, les oxydes métalliques peuvent être considérés, avec la matière organique, comme le facteur dominant la biogéochimie des métaux dans les systèmes aquatiques (Tessier et col., 1996). Les plus abondants sont les oxydes de fer. On trouve une grande variété d'oxydes de fer, qui sont présentes simultanément dans les sédiments et la prédominance d'une forme par rapport à l'autre est dépendante des conditions de pH. Toutefois, dans les conditions des eaux naturelles, la goethite reste la forme prédominante (Tessier et col., 1996). Dans les conditions naturelles rencontrées en milieu aquatique, Fe(III) se combine aussi bien avec OH⁻ qu'avec les autres ligands comme les phosphates et les substances organiques, formant ainsi des complexes insolubles et solubles. Pour les oxydes de manganèse, les principaux produits d'oxydation sont des formes amorphes ou peu cristallisées (Audry, 2003). Pour les oxydes d'aluminium, la gibbsite (Al(OH)₃) est la forme la plus abondante (Alloway, 1995).

Une fois formés, les oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium jouent un rôle prépondérant dans la sorption des ions métalliques de par leur surface spécifique élevée et leurs sites de surface généralement chargés négativement pour la gamme de pH des eaux de surface ($5 < \text{pH} < 8$) (Sposito, 1989). En effet, en milieu aqueux, les surfaces d'oxydes s'hydratent et il en résulte la formation de sites OH de surface, pour lesquels différentes réactions chimiques sont possibles : ces sites OH de surface vont se comporter comme des espèces amphotères qui vont subir des protonations ou déprotonations pour produire des charges de surface négatives ou positives en fonction du pH (Citeau, 2004). Ces groupes fonctionnels sont impliqués le plus souvent dans des réactions spécifiques de complexation des métaux. Cependant, les métaux peuvent être également complexés de manière non spécifique à la surface des oxydes à travers des réactions d'échange d'ions, coprécipités à la surface des oxydes, ou précipités comme des oxydes individuels. Tessier et col., (1996) ont montré que différents types de complexes de surface peuvent se former à la surface des oxydes de fer et de manganèse suivant le métal considéré. Ceci s'expliquerait par les propriétés de coordination des différents types de métaux.

Par ailleurs, comparés aux oxydes de fer et de manganèse, les oxydes d'aluminium ont une contribution insignifiante dans la sorption de nombreux métaux (Cd, Pb, Ni, Zn,...) (Dong et col., 2003). Bien que les oxydes de fer soient les plus abondants en masse, de nombreuses études ont montré que les oxydes de manganèse ont une réactivité de surface plus importante. (Dong et col., 2003; Forstner and Wittmann, 1981) ont permis d'établir que les métaux comme Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, Co et Ag se lient plus facilement aux oxydes de manganèse ou aux minéraux riches en MnOx qu'aux autres oxydes. Cette tendance peut s'expliquer en partie par la structure minéralogique, par leur point de charge nulle et par leur surface spécifique élevée (Devallois, 2009). D'autres études (Tonkin et col., 2004) ont permis de déterminer une séquence d'affinité d'adsorption pour les cations métalliques sur les hydroxydes de manganèse :



Cette séquence est similaire à celle des oxydes de fer, à l'exception de Mn^{2+} , Co^{2+} , Ba^{2+} qui s'adsorbent plus fortement sur les oxydes de manganèse (Tonkin et col., 2004). Les oxydes métalliques, pièges à métaux, présents en milieu oxygène, sont réduits en milieu anoxique.

Les argiles minéralogiques résultent de l'altération des roches. Ce sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés, constitués d'une superposition de feuillets composés de couches tétraédriques de Si-O et de couches octaédriques composées de Al-OH ou Mg-OH, entre lesquelles se placent divers cations compensateurs tels que K^+ et Ca^{2+} . Ils présentent des charges négatives permanentes, localisées en surface et dans l'espace interfoliaire, dues aux substitutions isomorphiques. De plus, elles possèdent des charges variables localisées en bordure de feuillet, dues à la discontinuité du réseau cristallin qui fait apparaître des groupements hydroxyles -OH, chargés positivement ou négativement en fonction du pH (Lions, 2004). La présence de charges permanentes entraîne la formation de complexes de sphères externes tandis que les groupes fonctionnels situés en bordure des feuillets forment des complexes de sphères internes: la contribution des charges permanentes et des charges variables dans la charge totale des argiles dépend du type d'argile (Citeau, 2004). Les argiles peuvent développer de grandes surfaces spécifiques, jusqu'à $700\text{-}800 \text{ m}^2/\text{g}$. A la surface des minéraux argileux, les mécanismes de rétention observés sont l'échange ionique, l'adsorption chimique et physique (Audry, 2003). Bien que les minéraux argileux ne soient pas dégradés comme cela peut l'être pour la matière organique ou les oxydes

métalliques, les ETM fixés sur ces phases peuvent être influencés par les modifications du potentiel redox, du pH et de la force ionique pouvant être induites par des réactions biogéochimiques. Ainsi, les ETM fixés sur les argiles peuvent être dissous et un effet de compétition entre les différents métaux libérés dans l'eau interstitielle peut se mettre en place (Devallois, 2009).

4. Spéciation et (bio)disponibilité des ETM

D'après (Devallois, 2009), la spéciation chimique d'un élément est définie comme étant l'ensemble des formes/espèces chimiques de cet élément dans un milieu donné. Un certain nombre de ligands, inorganiques ou organiques, vont conditionner la spéciation de cet élément par la formation de complexes plus ou moins stables. Il a été montré que la toxicité d'un métal trace est dépendante de cette spéciation et que le métal ionique libre (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , etc.) est une des formes les plus réactives, avec les espèces neutres, puisque plus facilement assimilables par les organismes vivants (Anderson et col., 1978).

Dans sa procédure d'extraction, Tessier et col. (1979) propose de répartir les éléments en 5 fractions géochimiques (Tessier et col., 1979):

- 1) Fraction échangeable : les métaux extraits sont des espèces métalliques sorbées faiblement, en particulier ceux retenus à la surface par des interactions électrostatiques faibles et ceux qui peuvent être libérés par des processus d'échanges ionique. Elle représente la fraction la plus mobile et la plus biodisponible, donc potentiellement la plus toxique pour l'environnement.
- 2) Fraction acido-soluble : cette fraction regroupe les métaux précipités avec les carbonates qui se dissolvent avec une diminution de pH. L'acide acétique est généralement utilisé car il solubilise les métaux sans dissoudre la matière organique et les oxydes.
- 3) Fraction réductible : cette fraction contient les métaux associés aux oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse, plus ou moins cristallisés. Les oxydes métalliques sont d'excellents pièges à métaux. En contrôlant Eh et pH des réactifs, la dissolution des phases métal-oxydes peut être déterminée.
- 4) Fraction oxydante : cette fraction est associée à diverses formes de matière organique (incluant les organismes vivants, particules organiques et détritiques) qui, en milieu oxydant, se dégradent et relarguent ainsi les métaux.
- 5) Fraction résiduelle : cette fraction représente la fraction la moins disponible et contient les métaux inclus dans la structure cristalline des minéraux constitutifs du sédiment. Dans des conditions naturelles rencontrées dans l'environnement, ces métaux ne peuvent pas être libérés dans la phase dissoute.

Les méthodes d'extraction sont largement critiquées. Les principaux problèmes résident dans la non-sélectivité et les risques de redistribution des éléments par ré-absorption ou précipitation dans les différentes phases d'extraction (Kennedy et col., 1997).

Toutefois, aucune procédure de référence ni de contrôle formel de la qualité n'ont pu être établis. La qualité des extractions séquentielles dépend étroitement du mode opératoire et des réactifs utilisés. Malgré tout, l'extraction séquentielle constitue la seule approche expérimentale disponible actuellement pour appréhender la mobilité des éléments métalliques associés au sol et sédiment (Devallois, 2009).

5. Conclusion

Une meilleure compréhension de la dynamique de transfert des ETM permettra de garantir la qualité des hydrosystèmes.

Références

- Alloway, B.J. 1995. Heavy metals in soils. second edition, London, 368 pp.
- Anderson D. M. and Morel F. M. M. 1978. "Copper sensitivity of "Gonyaulax tamarensis"". *Limnology and Oceanography* 23 (2), 283-290.
- Audry, S. 2003. Bilan géochimique du transport des éléments métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde, Université de Bordeaux I, 415 pp.
- Cheshire M. V., Russell J. D., Fraser A. R., Bracewell J. M., Robertson G. W., Benzingpurdie L. M., Ratcliffe C. I., Ripmeester J. A. and Goodman B. A. 1992. "Nature of soil carbohydrate and its association with soil humic substances". *Journal of Soil Science* 43 (2), 359-373.
- Christensen, T.H., Kjeldsen, P., Bjerg, P.L., Jensen, D.L., Christensen, J.B., Baun, A., Albrechtsen, H.J. and Heron, C. 2001. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry* 16(7-8), 659-718.
- Citeau, L. 2004. Etude des colloïdes naturels dans les eaux gravitaires de sols contaminés: relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu), Université de Paris VI, INRA Versailles, 251pp.
- Devallois V. 2009. Transfert et mobilité des éléments traces métalliques dans la colonne sédimentaire des hydrosystèmes continentaux.
- Dignac M.-F. 1998. "Caractérisation chimique de la matière organique au cours du traitement des eaux usées par boues activées" Centre International de recherche sur l'eau et l'environnement, Université de Paris VI, 303p.
- Fournier-Bidoz, V. and Garnier-Laplace, J. 1994. Etude bibliographique sur les échanges entre l'eau, les matières en suspension et les sédiments des principaux radionucléides rejetés par les centrales nucléaires, Rapport IRSN SERE 94/073 (P).
- Ishiwatari R., Yamamoto S. and Handa N. 1995. "Characterization of sinking particles in the ocean by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 32, 75-89.
- Kennedy, V.H., Sanchez, A.L., Oughton, D.H. and Rowland, A.P. 1997. Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake. *The Analyst*, 122: 89R-100R.
- Kjeldsen, P., Barlaz, M.A., Rooker, A.P., Baun, A., Ledin, A. and Christensen, T.H. 2002 Present and longterm composition of MSW landfill leachate: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 32(4), 297-336.
- Labanowski J. 2004. "Matière organique naturelle et anthropique: vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation" Faculté des Sciences et Techniques - Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Limoges - Laboratoire de Sciences de l'Eau et de l'Environnement, Université de Limoges, 199p.

- Lions, J. 2004. Etude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, étude in situ et modélisations Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 260 pp.
- O'Connor, D.J. and Connolly, G.A. 1980. The effect of concentration and adsorbing solids on the partition coefficient. *Water Research*, 14: 1517-1523.
- Øygaard, J.K. and Gjengedal, E. 2004. Estimation of the Mass-Balance of Selected Metals in Four Sanitary Landfills in Western Norway, with Emphasis on the Heavy Metal Content of the Deposited Waste and the Leachate. *Water Res.*, 38, 2851–2858.
- Parlanti, E., Morin, B. and L.Vacher 2002. Combined 3D-spectrofluorometry, high performance liquid chromatography and capillary electrophoresis for the characterisation of dissolved organic matter in natural waters. *Organic Geochemistry*, 33: 221-236.
- Pernet-Coudrier B., 2009, Influence de la matière organique dissoute sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux : cas de la Seine, un milieu sous forte pression urbaine, Mémoire de thèse, Université Paris Est
- Prudent, P., Domeizel, M., and C. Massiani, 1996. Chemical sequential extraction as decision-making tool: application to municipal solid waste and its individual constituents, *Sci. Total Environ.*, 178, 55,
- Robert A. Berner, 1980. Early Diagenesis: A Theoretical Approach.
- Serpaud, B., Al-Shukry, R., Casteignau, M. and Matejka, G. 1994. Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des Sciences de l'eau*, 7: 343-365.
- Sigg, L., Behra, P. and Stumm, W. 2001. *Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. Dunod, Paris, 567 pp.
- Sposito, G. 1989. *The chemistry of soils*. Oxford University Press, Oxford, 277 pp.
- Stevenson, F.J. 1994. *Humus Chemistry: genesis, composition, reactions*. 2nd ed. New York: Wiley. 496 p.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51: 844-851.
- Tessier, A., Fortin, D., Belzile, N., R.R.DeVitre and G.G.Leppard 1996. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochimica et Cosmochimica*, 60: 387-404.
- Tipping E. 1993. "Modelling ion binding by humic acids". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 73, 117-131.
- Tonkin, J.W., Balistrieri, L.S. and Murray, J.W. 2004. Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the diffuse double layer model. *Applied Geochemistry*, 19: 29-53.
- Tränkler, C. Visvanathan, P. Kuruparan, O. Tubtimthai, 2005. Influence of tropical seasonal variations on landfill leachate characteristics—Results from lysime