

# Le titane dans les sédiments de l'assainissement pluvial urbain : sources, concentrations, mobilités

Julie Bourdoiseau<sup>1</sup>, Cécile Delolme<sup>2,\*</sup>

(1) Université de Lyon, UMR5023 Ecologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés, Université Lyon 1 ; ENTPE ; CNRS ; 3, rue Maurice Audin, Vaulx-en-Velin, F-69518, France

(2) Université de Lyon, UMR5023 Ecologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés, Université Lyon 1 ; ENTPE ; CNRS ; 3, rue Maurice Audin, Vaulx-en-Velin, F-69518, France.  
Université de Lyon, INSA-LYON, DEEP, F-69621 Villeurbanne, France

\*Auteur correspondant : [cecile.delolme@univ-paris-est.fr](mailto:cecile.delolme@univ-paris-est.fr)

## RÉSUMÉ

Le titane est un élément très largement utilisé dans les infrastructures urbaines. L'objectif de cette étude est de connaître la signature géochimique du titane dans les sédiments de l'assainissement urbain pour évaluer la capacité de stockage de cet élément dans ces matériaux et évaluer sa mobilité potentielle dans l'environnement. Ce travail est basé dans un premier temps, sur la comparaison des concentrations de titane, fer, silice, plomb, zinc et cuivre dans plus de 800 échantillons de sédiments de rivières européennes et 19 bassins d'infiltration d'eaux pluviales urbaines de Lyon. Même si les concentrations en titane ne sont pas plus élevées dans les sédiments des bassins d'infiltration (moyenne de 2,7 g/kg) que dans les sédiments de rivières européennes (1,5 à 4,0 g/kg), le milieu urbain concentre le titane proportionnellement aux principaux éléments minéraux présents comme le silicium. Le titane est apporté simultanément avec les métaux traces. Ainsi, le milieu urbain génère, par érosion, des particules qui présentent une signature géochimique particulière. Dans un deuxième temps, l'étude de la mobilité potentielle du titane en batchs sous forme soluble et colloïdale dans des sédiments urbains pluviaux, montre que cet élément est très peu mobile (moins de 0,005 % du titane total) même sous forme colloïdale. La quantité de matière organique semble favoriser la limitation de la mobilité du titane colloïdal en suspension.

**MOTS-CLÉS :** sédiments urbains, titane, mobilité potentielle, signature géochimique

## ABSTRACT

Titanium is largely used in the urban environment. The purpose of this study is to characterize the titanium geochemical signature in urban stormwater sediments. Firstly, we compared the titanium, iron, silica, copper, zinc and lead content in 800 river sediments collected in Europe with the content of 19 urban sediments collected in stormwater infiltration basins in Lyon. Even if the total titanium content is not higher in urban sediment (mean of 2,7 g/kg) than in river sediments (1,5 à 4,0 g/kg), urban sediments concentrate titanium in comparison to other main minerals like silica and is correlated to heavy metals. Thus, the urban environment produce eroded particles that have a specific geochemical signature. Secondly, the study of the potential soluble or colloidal mobility of titanium in urban sediment through batch experiments shows that titanium has a very low mobility in soluble or colloidal form (less than 0,005% of the total titanium content). The organic matter present in urban sediment is supposed to play a major role on the limitation of the mobility of colloidal titanium.

**KEYWORDS :** urban sediments, titanium, potential mobility, geochemical signature

## Le titane dans les sédiments de l'assainissement pluvial urbain : sources, concentrations, mobilités

Julie Bourdoiseau, Cécile Delolme

### I. Introduction

#### I.1. Les principales utilisations du titane

Le titane est le 9<sup>e</sup> élément chimique métallique le plus présent dans la croûte terrestre. De façon naturelle, le titane est présent principalement dans les roches ignées et dans les sédiments produits par l'érosion de ces roches. Il est alors sous forme de minéraux stables comme le rutile ( $\text{TiO}_2$ ), l'ilménite ( $\text{FeTiO}_3$ ) et le sphène ( $\text{CaTi}(\text{SiO}_3)_2$ ) (Lide *et al.*, 2005). Du fait de ses propriétés, le titane métallique est utilisé dans l'industrie aéronautique, dans la fabrication de produits nécessitant une haute résistance mécanique, comme les implants ou les prothèses chirurgicales (OMS, 1982). Le titane est aussi utilisé sous forme de poudre micrométrique et nanométrique de  $\text{TiO}_2$  depuis de nombreuses années (début des années 1990) pour ses propriétés opacifiantes et blanchissantes et ses capacités d'adsorption des rayons ultraviolets. Il représente environ 70 % de la production mondiale de pigments. On le retrouve dans les peintures et les produits cosmétiques (Weir *et al.*, 2012 ; INRS, 2013).

#### I.2. Le titane dans l'environnement

Du fait de ces différentes formes et utilisations multiples, il existe de nombreuses sources anthropiques de titane dans l'environnement. Les principales sources sont liées à la combustion de combustibles fossiles (le charbon a une concentration moyenne de 500 mg/kg de titane), l'incinération de déchets contenant du titane, l'utilisation et la dégradation de produits industriels et domestiques (pièces en titane, peintures extérieures, cosmétiques...) (INRS, 2013). Kaegi *et al.* (2008) ont par exemple montré l'importance de l'émission de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  provenant du lessivage des peintures sur les façades extérieures de bâtiments. Une partie de ces produits d'érosion sont réceptionnés dans les différents compartiments de l'environnement (eau, air, sols, sédiments).

La concentration en titane dans les sols varie en fonction de la pédologie des sites étudiés entre 1 à 5 g/kg de titane (Connor and Shacklette, 1975 ; Fritz, 2009). Dans certains sols, la concentration peut aller de 10 à 100 g/kg. Il a été observé

à proximité d'une centrale d'incinération une concentration de 92 mg/kg de titane par rapport à une concentration moyenne de 56 mg/kg de la région (OMS, 1982). Dans l'air, la concentration moyenne en milieu urbain se situe entre 0.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  et 1  $\text{mg}/\text{m}^3$ . En milieu rural, elle est inférieure à 0.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (OMS, 1982). La concentration dans l'eau dépend de la quantité de titane dissous et de particules de titane dispersées. Quelques exemples de concentration peuvent être cités (OMS, 1982) : dans les rivières aux USA et Canada :  $2 < [\text{Ti}] < 107 \mu\text{g}/\text{l}$  ; dans l'eau de mer :  $1 < [\text{Ti}] < 9 \mu\text{g}/\text{l}$ .

Une analyse comparée de Reimann & Caritat (2012) de la composition chimique des sols et sédiments européens et australiens donne des mesures de concentrations en titane dans 845 échantillons de sols de 2,3 g/kg de Ti (0,085 à 22,2 g/kg) et de 1,9 g/kg (0,160 à 8,7 g/kg) dans 749 échantillons de sédiments fluviaux.

#### I.3. La mobilité du titane dans l'environnement

Le cycle biogéochimique du titane dans l'environnement est encore très mal décrit (Rossano, 2014). Une fois concentré dans les sols, les boues ou les sédiments, le dioxyde de titane, principale forme du titane introduit dans l'environnement, est très peu soluble. En effet, le  $\text{TiO}_2$  est stable chimiquement et biologiquement (INRS, 2013). Le titane est très peu mobile dans les sols (Chowdhury *et al.*, 2012). En conditions tropicales, il a été montré que la végétation peut avoir un effet significatif sur la mobilité du titane dans les horizons supérieurs des sols (Cornu *et al.*, 1999).

Les nanoparticules de dioxyde de titane ont tendance à former des agglomérats et des agrégats avec la matière organique naturelle (INRS, 2013 ; Loosli *et al.*, 2013). Ce phénomène va faciliter leur rétention et leur sédimentation. Ainsi, dans des boues de station d'épuration on peut doser entre 1 à 6 g/kg de Ti (Kiser *et al.*, 2009 ; Wang *et al.*, 2012). Les principaux flux de titane à partir de ces réservoirs sont liés à la libération de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  lors de la minéralisation de la matière organique ou la solubilisation/désagrégation de particules minérales (Markus *et al.*, 2015).

La toxicité pour l'homme est décrite dans le cas d'expositions professionnelles. Des symptômes respiratoires, vertiges et accumulation du titane dans les ganglions lymphatiques et

les poumons ont été soulignés (INRS, 2013). Les effets sur les écosystèmes sont à ce jour difficiles à déterminer car on connaît peu le cycle de vie du titane. Des effets toxiques aigus ont été démontrés dans des conditions de laboratoires sur des bactéries (*E. Coli*), des microalgues ou des organismes aquatiques (*D. Magna* et truite arc-en-ciel) en présence de nanoparticules de  $TiO_2$  (Klaine *et al*, 2008).

On ne connaît pas ou très peu les spécificités du devenir du titane dans les zones urbaines alors que de nombreuses sources de Ti sont présentes dans ces environnements. Plus spécifiquement, les sédiments urbains, formés à partir de l'érosion du bassin versant urbain et transportés par les eaux pluviales vers les exutoires de surface ou accumulés en surface des ouvrages d'infiltration des eaux, sont de bons intégrateurs de la signature chimique urbaine. L'objectif de ce travail est donc d'étudier plus spécifiquement les concentrations en titane, et la mobilité potentielle de cet élément dans les sédiments pluviaux urbains et de les comparer à des bases de données de concentrations mesurées dans des sédiments fluviaux en Europe. Il s'agit de savoir si les sédiments urbains sont des réservoirs particuliers de titane et d'évaluer la mobilité potentielle de cet élément dans ces interfaces vers le milieu environnant.

La première partie de l'étude expose l'étude des concentrations absolues et relatives du Titane dans ces différents types de sédiments. La deuxième partie concerne l'évaluation de la mobilité expérimentale du Ti dans des sédiments de l'assainissement pluvial urbain.

## 2. Etude comparée des concentrations en titane dans les sédiments

### 2.1. Méthodes d'analyses spécifiques du fond géochimique en titane dans les sédiments européens

Pour obtenir des données de concentration en Titane dans des sédiments de rivières et fleuves, nous avons utilisé les données fournies par l'association des services géologiques européens EuroGeoSurveys. Une analyse des éléments chimiques présents dans plus de 800 points d'échantillonnage géoréférencés de sédiments de 26 pays européens a été effectuée. Les concentrations de 27 éléments minéraux ont été mesurées dans chaque échantillon dont Si, Al, Fe, Ca, Ti, Zn, Cu et Pb notamment. Ces données ont été mises à disposition du public en 2005 (Geochemical Atlas of Europe, 2005). Les mesures ont été effectuées par fluorescence X (Core Scanner).

Nous avons synthétisé dans un premier temps les données sur des cartes réalisées avec le logiciel QGIS grâce aux données des concentrations géoréférencées mises à disposition dans cette base de données. Les rivières ont été ajoutées sur les cartes à partir de la base de données HydroSHEDS (Hydrological data

and maps based on S-Huttle Elevation Derivatives at multiples Scales). Les principales villes européennes (données Eurostat) ont également été ajoutées aux cartes. Les fonds de carte quant à eux ont été récupérés sur le site « global administrative areas ».

A partir de toutes les données récoltées, 2 cartes ont été réalisées : une carte européenne des concentrations en titane dans les sédiments et une carte des principales villes européennes et leur nombre d'habitants de façon à voir s'il y a un lien entre les zones fortement urbanisées et les concentrations en titane.

### 2.2. Méthode d'étude des concentrations en titane avec les sédiments urbains de l'Est de Lyon

Un projet de recherche financé par le programme GESSOL (Ministère de l'Ecologie) a permis l'étude de 19 échantillons moyens prélevés dans 19 bassins d'infiltration d'eaux pluviales de l'est lyonnais en 2013 (Figure 1) (Winiarski, 2014). Ces bassins ont été choisis pour représenter une diversité de typologie de bassin versants (urbains, industriel, résidentiel) et une diversité de typologie de fonctionnement de bassins (bassin en eau ou non, plantés ou non). Les éléments minéraux majeurs (Si, Al, Fe, Ca, Ti...) et les éléments traces (Zn, Cu, Pb, Ni...) ont été analysés au Core Scanner (Fluorescence X). Une seule mesure par échantillon a été effectuée.

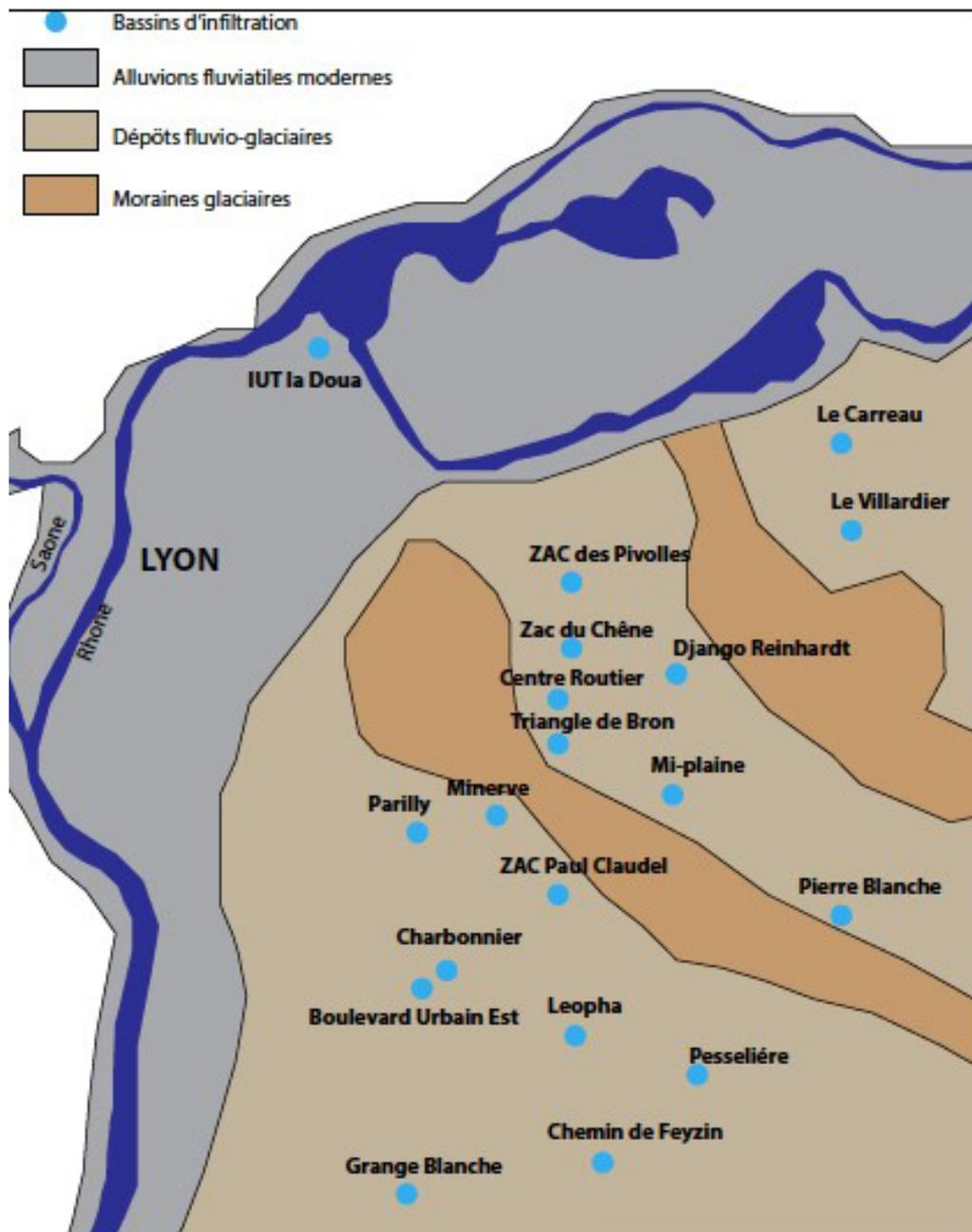
Nous avons comparé les concentrations moyennes du titane dans les sédiments par pays avec celles des 19 bassins lyonnais. Nous avons également calculé certains ratios de manière à quantifier l'abondance relative du titane par rapport à d'autres éléments minéraux majeurs et traces. Les ratios suivants ont été calculés :  $[Ti]/[Si]$ ,  $[Ti]/[Fe]$ ,  $[Ti]/[Cu]$ ,  $[Ti]/[Zn]$ ,  $[Ti]/[Pb]$ .

### 2.3. Résultats

La carte des concentrations en titane montre tout d'abord une grande variabilité spatiale des mesures sur le territoire européen. De nombreux points de mesures présentent des concentrations très basses (compris entre 0 et 4 g/kg) (Figure 2-A). En comparaison avec les autres pays, la Norvège possède des concentrations assez élevées sur l'ensemble du territoire (entre 4 et 12 g/kg). D'autres zones ont des concentrations élevées : le nord de l'Angleterre, l'ouest de l'Espagne, l'Auvergne, l'estuaire de la Loire (France), et le centre de l'Europe (nord Italie, Autriche). Ces concentrations atteignent 20 g/kg.

La figure 2-B comparée à la figure 2-A montre que les zones fortement urbanisées ne sont pas celles qui présentent les concentrations en titane dans les sédiments les plus élevées.

Les moyennes des concentrations de titane dans les sédiments de chaque pays européen et dans les 19 bassins d'infiltration sont représentées dans la figure 3. Les moyennes sont



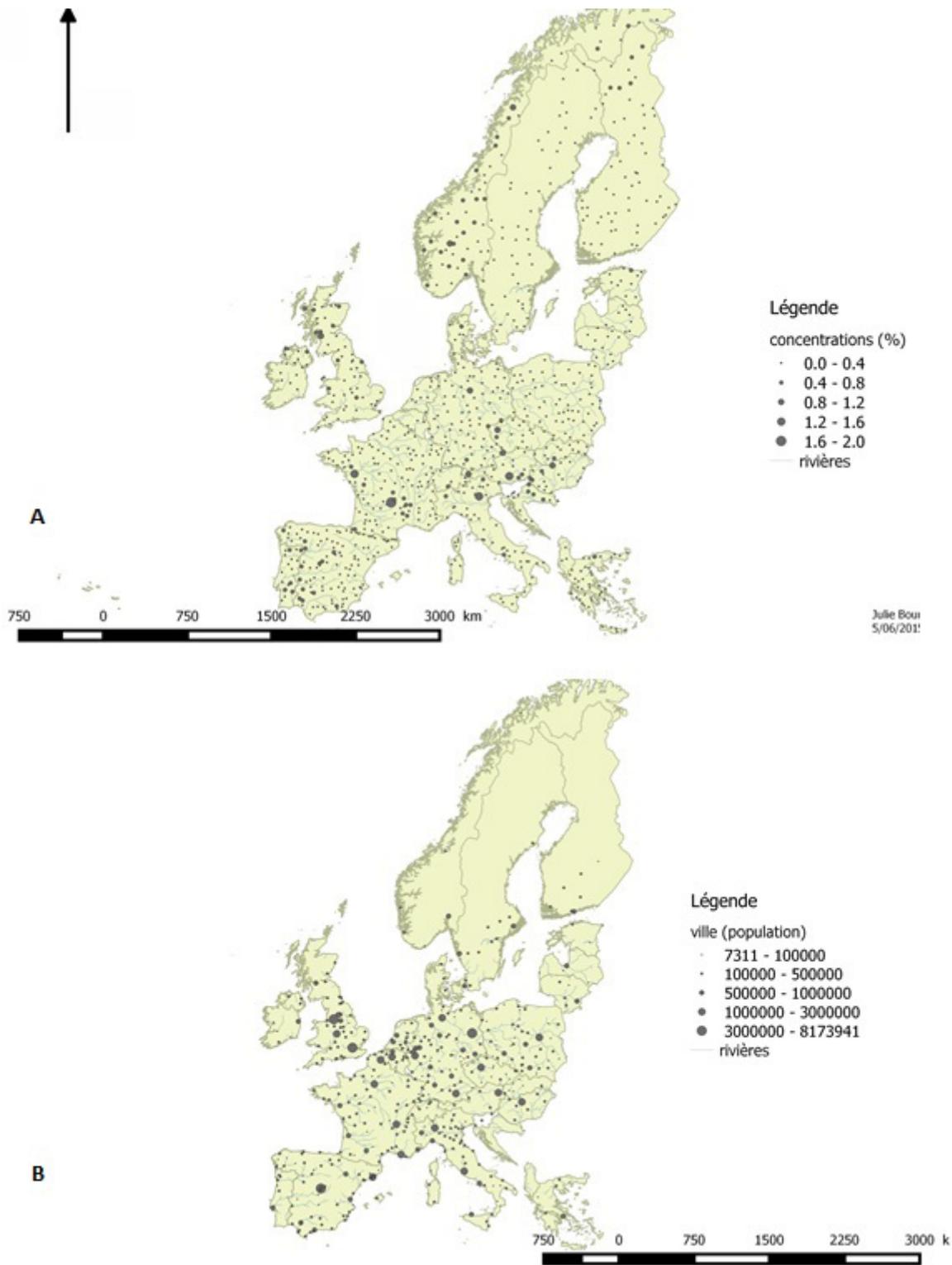
**Figure 1 : Position des bassins d'infiltration de l'Est Lyonnais étudiés, Winiarski, 2014**

comprises entre 1,5 g/kg (Pays-Bas) et 4,0 g/kg (République Tchèque, Norvège). Certains pays comme l'Autriche ou la Hongrie présentent une grande variabilité de concentration en titane. Il est important de noter que les ordres de grandeur de concentration en titane les sédiments des bassins d'infiltrations de l'est lyonnais sont similaires à ceux de l'ensemble des sédiments européens (2,7 g/kg de Ti en moyenne).

Le tableau 1 donne les concentrations en Ti pour chacun des bassins d'infiltration. Ces concentrations sont comprises entre 1,5 et 3,6 g/kg de titane. Nous constatons que les

concentrations sont peu variables d'un site à l'autre et que la typologie des bassins versants (industriel, agricole, résidentiel) n'a pas d'effet sur les concentrations en titane dans les sédiments.

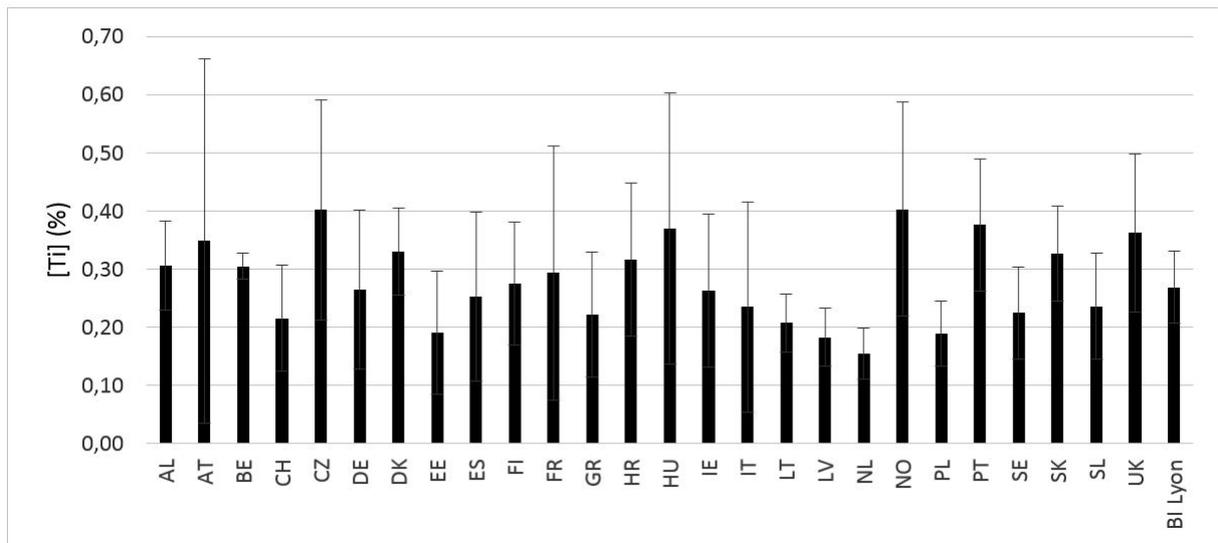
L'abondance du titane par rapport aux éléments majeurs (Si, Fe) dans les sédiments européens et les sédiments des bassins d'infiltration lyonnais est représentée dans la figure 4. Pour l'ensemble des données, le titane est faiblement abondant par rapport au silicium et au fer. Pour le rapport titane sur silicium, les valeurs ne



**Figure 2 : A Carte des concentrations en titane dans les sédiments en Europe. B Carte des principales villes européennes**

dépassent pas 0,025. Les 19 bassins ont en moyenne une quantité relative de Titane plus élevée par rapport au silicium que dans les sédiments européens. Le titane présente par contre légère surabondance par rapport au

Fer dans les sédiments urbains avec une valeur moyenne de 0,17 en comparaison d'un ratio moyen de 0,11 pour les sédiments européens.



**Figure 3 : Concentrations moyennes en titane (en % de la masse sèche) dans les sédiments fluviaux par pays et dans les 19 bassins d'infiltration (BI) de Lyon**

Aucune corrélation entre ces deux ratios n'est confirmée (test de Pearson, sédiments européen : p-value de 0,227 ; bassins d'infiltration : p-value supérieure à 0.05).

Les rapports  $[Ti]/[Cu]$ ,  $[Ti]/[Zn]$ ,  $[Ti]/[Pb]$  pour l'ensemble des données sont représentés dans la figure 5. Ces rapports sont classés selon l'ordre croissant du rapport  $[Ti]/[Cu]$ .

Dans le cas des sédiments européens, la comparaison des rapports  $[Ti]/[Cu]$  et  $[Ti]/[Zn]$  montre des valeurs assez homogènes et très peu variables. Les deux ratios sont corrélés (coefficient de corrélation sur les moyennes par pays égal à 0,89, test de Pearson, p-value inférieure à 0.05). Il existe également une corrélation entre les ratios  $[Ti]/[Cu]$  et  $[Ti]/[Pb]$  (estimation du coefficient de corrélation de 0,60 avec une p-value de 0,001).

Dans le cas des sédiments des bassins d'infiltration, la variabilité des ratios est très importante. Les valeurs varient entre 5 et 40 pour Cu, entre 2.5 et presque 25 pour le Pb et entre 1 et 30 pour le Zn. Une analyse de Pearson montre que les trois ratios sont corrélés entre eux (p-values inférieures à 0.05 et estimations des coefficients de corrélation entre ces ratios à plus de 0,8). La diversité des bassins versants urbains et des typologies de bassin d'infiltration influe donc très fortement sur les concentrations des métaux traces. Globalement, la moyenne des ratios pour les sédiments urbains sont faibles par rapport à celle des ratios des sédiments fluviaux. Ceci est directement expliqué par la forte concentration en métaux lourds dans ces sédiments urbains. Les concentrations de Cu, Pb et Zn varient respectivement de 27,6 à 663,4 mg/kg, de 20,2 à 341,2 mg/kg et de 80,2 à 3799,4 mg/kg. La corrélation entre les différents ratios atteste sans surprise la concomitance de la présence des trois métaux lourds dans ces environnements urbains.

## 2.4. Discussion

Les concentrations en titane du programme GESSOL, mesurées sur des sédiments de l'assainissement urbain dans des bassins d'infiltration de l'est de Lyon sont dans l'intervalle des concentrations des sédiments européens. La moyenne des concentrations en Ti des bassins d'infiltration lyonnais est de 2,7 g/kg. Celle obtenue par l'EuroGeoSurvey sur l'ensemble des données obtenues sur des sédiments est de 2,9 g/kg. Ainsi, les concentrations en titane des bassins d'infiltration sont dans des concentrations normales pour des sédiments en France.

D'après ces premiers résultats, aucune relation entre les zones urbaines et les concentrations en titane n'est établie.

L'abondance de titane par rapport au silicium est deux fois plus importante dans les bassins d'infiltration que pour les sédiments européens. Ceci montre que malgré une concentration absolue similaire de titane, son abondance relative par rapport au silicium est spécifique et atteste de fortes quantités de titane parmi les éléments minéraux présents dans ces sédiments urbains. Il faut rappeler que les sédiments de l'assainissement urbain sont très concentrés en matière organique (jusqu'à 20 %) alors que cette quantité n'est que de 1 à 3 % pour les sédiments ou les sols. ce qui doit nous pousser à considérer les concentrations totales des éléments minéraux de façon spécifique par rapport à des sédiments qui ne contiennent que quelques pourcents de matière organique comme les sédiments de l'étude européenne. L'étude des ratios entre élément est dans ce cas pertinente et facilite la comparaison entre les données. L'abondance du titane par rapport au fer est du même ordre de grandeur dans les sédiments fluviaux européens et les bassins d'infiltration. Le calcul du ratio moyen Fe/Si montre une légère surconcentration en Fe dans les sédiments urbains

**Tableau 1 : Concentration en Ti dans les 19 bassins d'infiltration de l'est lyonnais**

Sigle	Nom du bassin	Typologie bassin versant	Ti en g/kg*
<b>BoU</b>	ZAC des Pivolles	Industriel	3,45
<b>CeR</b>	Chemin de Feyzin	Agricole	2,02
<b>Cha</b>	Centre routier	Parking	2,71
<b>ChF</b>	Leopha	Industriel	1,83
<b>DjR</b>	Villardier	Agricole	2,28
<b>GrB</b>	D, Reinhardt	Industriel	2,52
<b>IUT</b>	Grange Blanche	Agricole	2,58
<b>Car</b>	IUT DOUA	Industriel	2,64
<b>Leo</b>	Pierre Blanche	Agricole	2,07
<b>Min</b>	Le Carreau	Résidentiel	3,70
<b>MiP</b>	Charbonnier	Industriel	3,46
<b>Par</b>	ZAC Paul Claudel	Résidentiel	2,88
<b>PiB</b>	Parilly	Agricole	2,59
<b>TrB</b>	ZAC Pesseliere	Industriel	3,69
<b>Vil</b>	ZAC du Chêne	Industriel	2,24
<b>Piv</b>	Boulevard Urbain Est	Voirie	1,48
<b>Che</b>	PAE Mi-plaine	Industriel	3,14
<b>PaC</b>	Triangle de Bron	Parking	2,84
<b>Pes</b>	Minerve	Industriel	2,93

\* Mesuré en fluorescence X par Core Scanner

(0,17) par rapport à l'ensemble des données sur les sédiments européens (0,11). On peut alors dire que le Titane, comme le Fe et les trois métaux traces étudiés sont apportés en grandes quantités simultanément par l'érosion du bassin versant urbain.

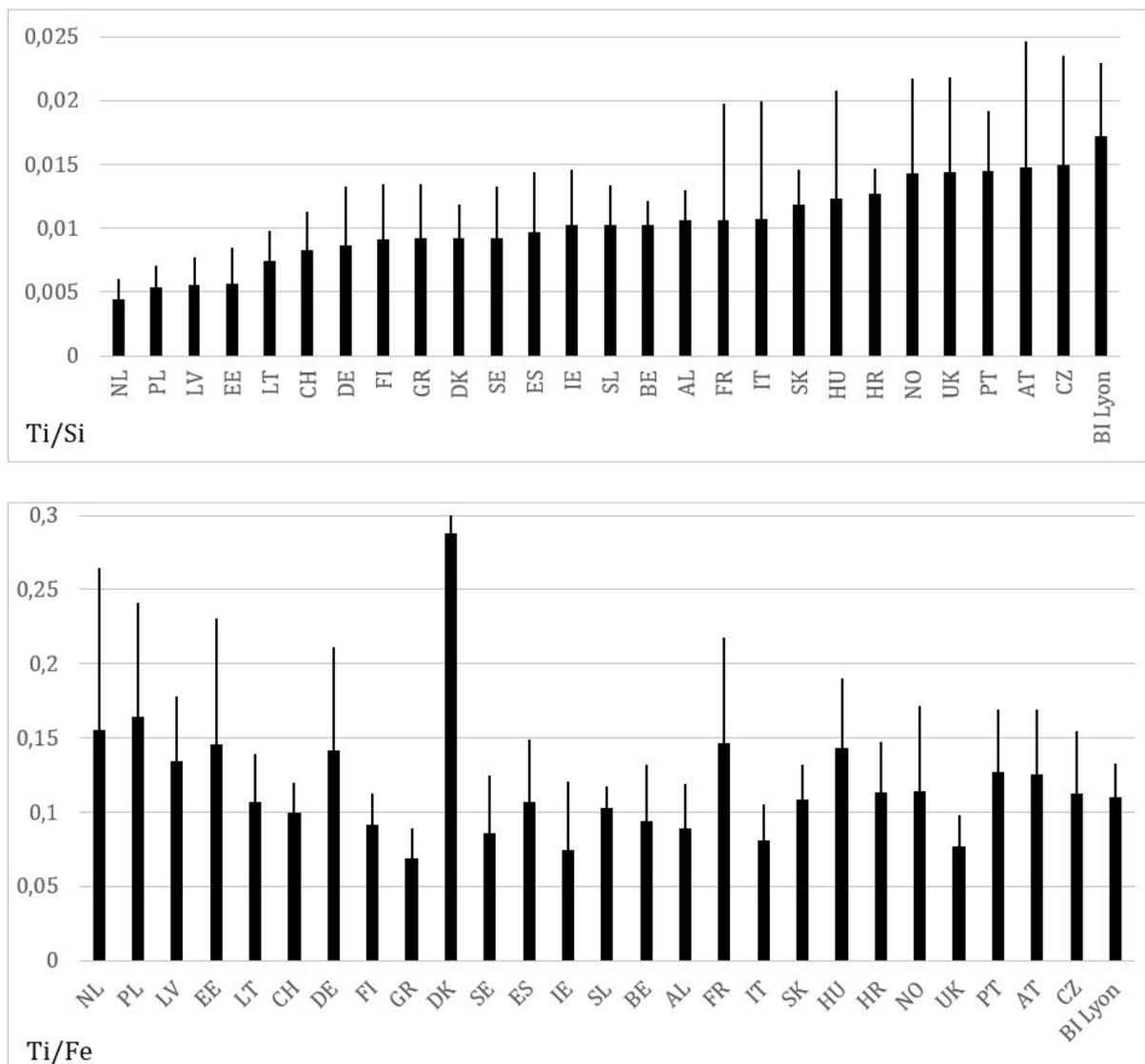
### 3. Mobilité potentielle du titane dans les sédiments urbains

#### 3.1. Méthodologie expérimentale

L'étude de la mobilité potentielle du titane piégé dans les sédiments urbains est réalisée sur des sédiments de 6 bassins d'infiltration prélevés en 2012 et conservés à 4 °C dans le cadre du programme GESSOL et sur des échantillons prélevés en 2015 dans certains des bassins étudiés en 2012 (Tableau 2). Ces bassins ont été choisis pour représenter des concentrations très contrastées (d'après les données par Core Scanner) (Tableau 1). La teneur totale en titane est mesurée dans les sédiments par la norme NFT 90-112 après minéralisation à l'eau régale (HNO<sub>3</sub> et HCl) à partir de 100 mg de sédiment. La mesure de la concentration dans le

minéralisat est réalisée par ICP/AES.

L'étude de la mobilité a été réalisée à partir d'expérimentations en batch. Suivant les quantités de sédiments disponibles, 5 à 10 g de matériaux sont mis en contact avec une phase liquide pour respecter un ratio liquide sur solide égal à 10 et agités. Les batch ont été réalisés avec de l'eau ultrapure ou de l'acide acétique à 0,1N pour voir l'effet d'une légère acidification sur la mobilité du titane. Le temps d'agitation pour tous les échantillons est de 24 heures. Un temps de contact plus long (72h) a été testé pour deux sédiments. Après le temps de contact, la suspension est centrifugée à 4000 tr/min pendant 5 min, puis la concentration de titane en solution est mesurée dans le surnageant. Deux mesures sont réalisées : une mesure dans le surnageant non filtré et une mesure dans le surnageant filtré à 0,45 µm. Une mesure de pH a été réalisée pour chaque échantillon. Les échantillons non filtrés sont minéralisés de la même manière que les sédiments (avec l'eau régale), avant analyse pour dissoudre les colloïdes en suspension. Les échantillons mis en contact pendant 72H avec la solution de lixiviation ont été minéralisés avec de l'acide nitrique. Les concentrations en titane dans le surnageant sont mesurées ensuite par ICP/MS (limite



**Figure 4 : Moyenne des ratios des concentrations Ti/Si et Ti/Fe dans les sédiments des différents pays européens et les 19 bassins d'infiltration de l'est lyonnais**

de quantification égale à 2,5 µg/l) pour les surnageants filtrés et ICP/AES (limite de quantification égale à 20 µg/l) pour les surnageants non filtrés minéralisés à l'eau régale et ICP/MS pour les échantillons minéralisés à l'acide nitrique. Trois réplicats ont été réalisés pour chaque condition testée sauf pour les sédiments du bassin Centre Routier et Triangle de Bron pour lesquels un seul réplicat par type d'extractants a été réalisé car il n'y avait pas assez de matériaux.

### 3.2 Résultats

#### Mesure du pH dans le surnageant

Le pH dans les solutions avec l'eau est stable. Il est compris entre 7,3 et 7,8 pour tous les échantillons. En milieu acide, le pH varie entre 3,8 et 6,4. Un pouvoir tampon différent des sédiments prélevés dans les bassins est ainsi mis en évidence.

#### Mobilité du titane

Les concentrations totales en titane mesurées après minéralisation sont inférieures à celles mesurées par fluorescence X (Tableau 2). En effet, l'eau régale utilisée pour la dissolution des sédiments n'est pas assez agressive pour minéraliser certaines phases minérales très stables. O'Neil (2013) rappelle que l'oxyde de titane est très peu soluble dans l'acide chlorhydrique et nitrique. Cette concentration pseudo-totale est alors à relier à la quantité de titane acido-soluble. C'est sur cette base que nous interpréterons les données de mobilité potentielle du titane.

Les concentrations en titane des sédiments des bassins Django Reinhardt et Parilly mesurées en 2015 sont fortement inférieures à celles de 2012. Malgré les précautions prises

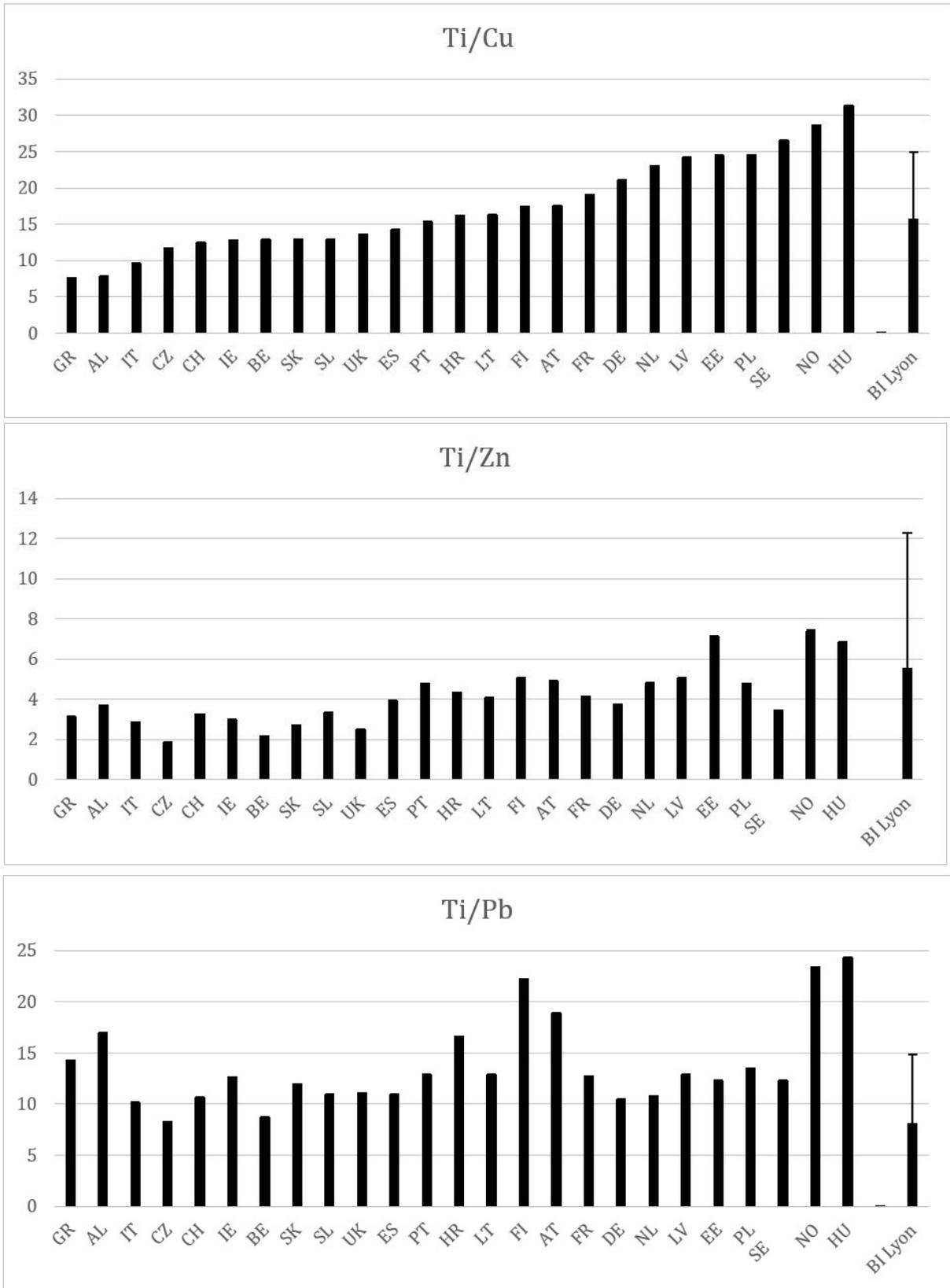


Figure 5 : Ratios des concentrations Ti/Cu, Ti/Zn et Ti/Pb dans les sédiments des différents pays européens et les 19 bassins d'infiltration de l'est lyonnais

**Tableau 2 : Caractéristique des sédiments et mobilité du titane soluble après 24 heures de contact**

Nom du bassin	Matière Organique (%)	[Ti] en (%)*	[Ti] soluble dans l'eau ou l'acide/[Ti]* total (%)	[Ti] colloïdal soluble dans l'eau/[Ti]* total (%)
<b>Centre routier (2012)</b>	20,72	0,14	< 0,003	0,006
<b>Villardier (2012)</b>	2,71	0,16	< 0,003	0,023 ± 0,005
<b>Django Reinhardt (2012)</b>	21,77	0,17	< 0,003	0,020 ± 0,004
<b>ZAC Paul Claudel (2012)</b>	14,46	0,11	< 0,003	0,020 ± 0,003
<b>Parilly (2012)</b>	6,56	0,16	0,006	0,020 ± 0,003
<b>Triangle de Bron (2012)</b>	19,28	0,20	< 0,003	0,006
<b>Django Reinhardt (2015)</b>	25,50	0,07	< 0,003	0,043 ± 0,023
<b>Parilly (2015)</b>	5,50	0,08	< 0,003	0,015 ± 0,002

\* Concentration acido-soluble minéralisation à l'eau régale et mesure de la concentration par ICP AES,

pour réaliser un échantillon moyen avec les mêmes méthodes qu'en 2012, nous pouvons expliquer cette différence par le curage éventuel du bassin de Parilly entre les deux dates de prélèvement (information très difficile à obtenir) et également par le prélèvement de sédiments sur une plus grande profondeur en 2015 sur Django Reinhardt qui a conduit à prélever aussi le sous-sol graveleux et a ainsi provoqué une « dilution » des sédiments de surface et donc des concentrations mesurées.

Le pourcentage de mobilisation du titane sous forme soluble ou colloïdale après 24 heures de contact dans l'eau ou l'acide acétique est globalement très faible (Figure 6, Tableau 2). Pour les mesures dans les échantillons filtrés, les concentrations de titane soluble sont toujours inférieures à la limite de quantification (2,5 µg/l) quel que soit le pH d'extraction et d'équilibre dans la suspension. Les quantités extraites sont donc négligeables (< à 0,003 % de la quantité initiale pseudo totale de titane).

Pour le titane mobilisé sous forme colloïdale, la mobilité est 6 à 10 fois supérieure à celle du titane dissous mais reste globalement très faible (Tableau 2). La mobilité augmente légèrement avec le pH d'équilibre contrairement à ce que l'on pouvait attendre des résultats de la littérature concernant la mobilité des minéraux dans l'environnement (Sigg *et al*, 2000) (Figure 6). Cette augmentation est surtout liée à la mobilité plus importante du titane colloïdal dans le sédiment de Parilly prélevé en 2012.

### Cinétique de dissolution

Pour les deux échantillons testés (Django et Parilly prélevés

en 2015), les concentrations de titane soluble sont toujours très faibles et à la limite de détection sauf pour l'échantillon de Parilly lors de l'extraction à l'eau où les quantités extraites sont de 0,003 %. La quantité totale de titane colloïdal extraite dans l'eau à des pH entre 7,2 et 7,6 augmente après un contact de 72 heures (Tableau 3).

La quantité de titane colloïdal mobilisé après 72 heures dans le sédiment de Django est 5 fois supérieure à celle extraite après 24 heures et presque 200 fois plus importante pour le sédiment de Parilly. Cette tendance n'est pas du tout la même dans les extractions à l'acide acétique, où les concentrations de titane colloïdal mobilisable sont les mêmes entre 24 et 72 heures de contact pour les deux échantillons et sont globalement toujours plus faibles que pour l'extraction à l'eau. Pourtant les pH d'équilibre des suspensions à 72 heures évoluent différemment dans les deux échantillons. L'effet tampon du sédiment de Django fait évoluer le pH vers sa valeur d'équilibre (7,4) alors que le pH après 72 heures reste à 3,7 pour Parilly. La libération des particules colloïdales dans le batch est cinétiquement contrôlée. Les conditions acides initiales inhibent cette libération quelle que soit l'évolution des conditions de pH.

### 3.3. Discussion

En général et quelles que soient la composition et l'origine des sédiments urbains étudiés, le titane est très peu soluble donc mobile sous cette forme ce qui est conforme à la littérature. Le rutile est la forme principale du titane en milieu urbain (Clozel *et al*, 2006 ; Kaegi *et al*, 2008) et contrôle donc la solubilité de cet élément dans les sédiments. La solubilité

**Tableau 3 : pH à l'équilibre et [Ti] colloïdal extrait pour les échantillons de 2015.**

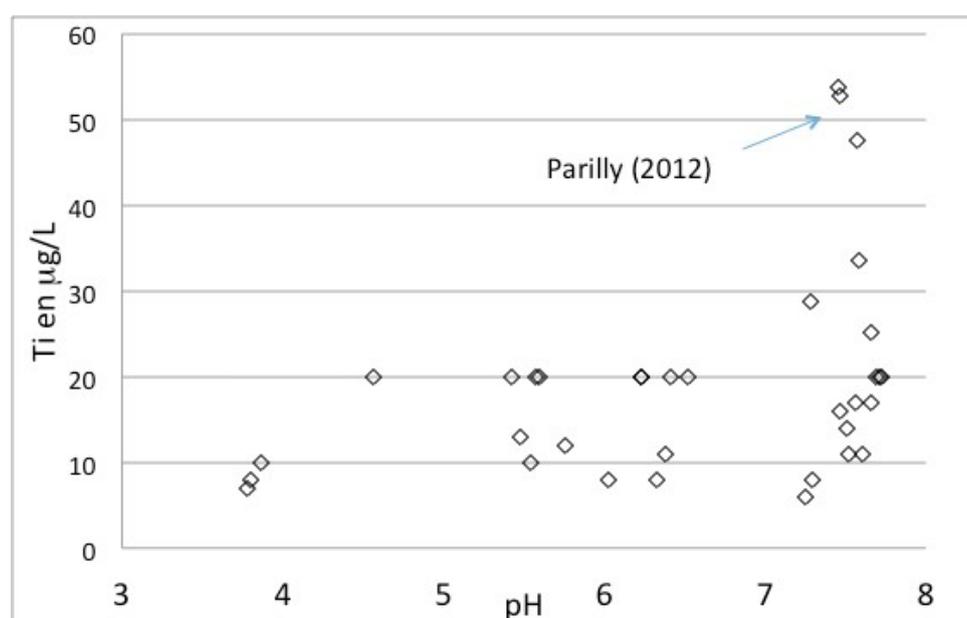
Nom	Batch	pH final	Ti colloïdal extrait/Ti pseudo-total (%)
<b>Django (2015)</b>	24 h Eau	7,6 ± 0,03	0,043 ± 0,024
	24h Acide	5,5 ± 0,02	0,024 ± 0,003
	72 h Eau	7,4 ± 0,07	0,220 ± 0,030
	72h Acide	7,4 ± 0,04	0,017 ± 0,005
<b>Parilly (2015)</b>	24 h Eau	7,2 ± 0,04	0,010 ± 0,002
	24h Acide	3,8 ± 0,05	0,008 ± 0,002
	72 h Eau	7,2 ± 0,63	1,860 ± 0,020
	72h Acide	3,7 ± 0,04	0,010 ± 0,03

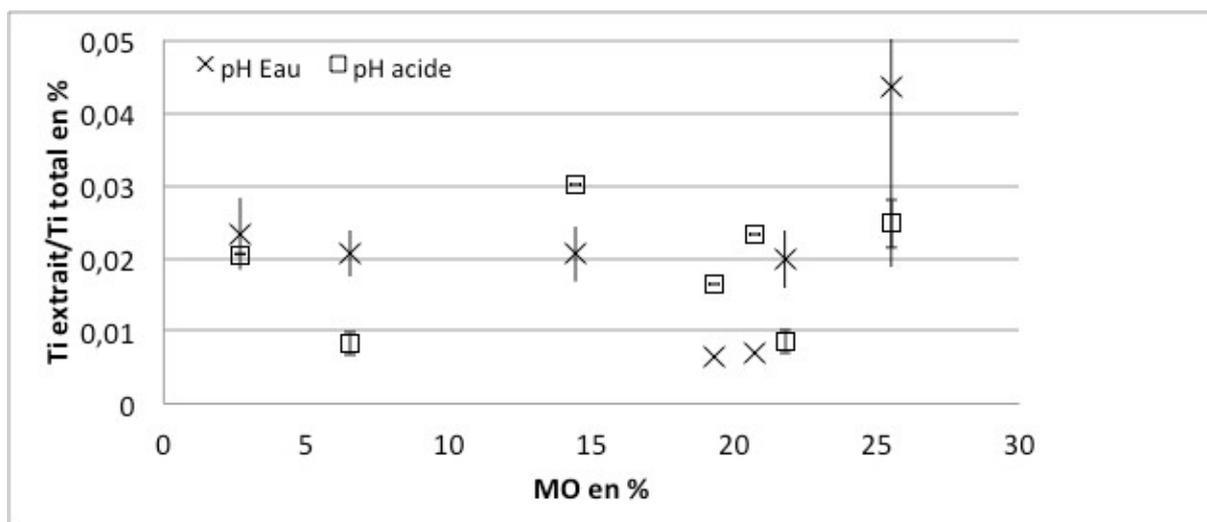
du rutile est connue pour être très faible (O'Neil, 2013). Ces expériences confirment que le risque de transfert de cet élément sous forme soluble dans l'environnement est extrêmement faible.

Par contre, on perçoit bien l'importance des formes colloïdales du titane qui vont être responsables de sa mobilité potentielle dans les sédiments urbains. Cette mobilité reste toutefois très faible par rapport à la mobilité potentielle d'autres métaux lourds préalablement étudiés sur ces sédiments comme le cuivre (Saulais *et al.*, 2011). La libération de titane colloïdal devient mesurable avec le temps de contact uniquement pour un des deux sédiments testés dans l'eau et non l'acide (Parilly).

En conditions acides, l'augmentation de la solubilité du titane n'est pas mesurable. Ce résultat est aussi conforme à la littérature qui montre que le  $TiO_2$  est très insoluble sauf dans certains acides forts (fluorhydrique ou sulfurique).

La mobilité du titane colloïdal en conditions acides est très peu variable et proche de la mobilité en conditions de pH neutre (Figure 7). Des tendances différentes peuvent tout de même être observées en fonction des caractéristiques des sédiments. La matière organique joue a priori un rôle très important dans le contrôle de la mobilité des colloïdes. Les sédiments les plus riches en matières organiques (> 10 %) ont deux types de comportement. Les sédiments

**Figure 6 : Mobilisation du titane sous forme colloïdale en fonction du pH d'équilibre dans les suspensions des 6 sédiments étudiés**



**Figure 7 : Ti extrait sous forme colloïdale dans 7 sédiments urbains différents**

prélevés dans les bassins Paul Claudel, Triangle de Bron et Centre Routier libèrent plus de titane sous forme colloïdale en conditions acides (entre 4,5 et 6,4). (Figure 7). Dans ces conditions de pH, la solubilité de la matière organique augmente et peut faciliter le maintien en suspension de colloïdes minéraux (Aiken *et al.*, 2011). Par contre, pour le sédiment le plus organique (Django Reinhardt) qui contient entre 21 et 25 % de matière organique, le titane colloïdal est moins mobile en conditions acides qu'en conditions neutres de pH. Ce bassin est particulier car la presque totalité de sa surface est colonisée par des plantes caractéristiques de zones humides et la forte quantité de matière organique est associée à un apport de matière organique végétale (Saulais *et al.*, 2011). Lors des expériences batchs en conditions acides, les acides humiques largement présents en suspension vont alors pouvoir se réagréger dans la suspension et entraîner avec eux les autres colloïdes présents dans la solution. Ce phénomène peut permettre d'interpréter également les résultats de mobilité après 72 heures de contact pour ce sédiment. Malgré un pouvoir tampon fort et un pH redevenu neutre au bout de 4 jours, la quantité de titane colloïdal libéré est bien inférieure à celle libérée après 4 jours à un pH stable autour de la neutralité.

Le sédiment de Parilly est un des moins organiques mais contient tout de même 6 % de matière organique. Il présente par contre une capacité tampon bien plus faible que les autres sédiments puisque le pH en conditions acides est de 3,8 après 24 ou 72 heures soit presque une unité pH de moins que pour les autres sédiments. La dissolution de certaines phases minérales (hydroxydes, carbonates,) ou la solubilisation de la matière organique sont alors largement favorisées et vont faciliter la destruction des agrégats organo-minéraux et libérer des colloïdes qui vont se réagréger en solution. Les particules de titane sont alors entraînées dans ces réagrégrations. Ces phénomènes conduisent alors à une diminution du titane colloïdal en solution.

#### 4. Conclusion

L'objectif de cette étude était de caractériser et spécifier la signature chimique des sédiments urbains vis à vis du titane qui à notre connaissance n'a jamais été étudiée dans ce contexte. Grâce à une comparaison entre de nombreuses données existantes, cette étude montre que les sédiments de l'assainissement pluvial contiennent de fortes concentrations en titane, proportionnellement aux principaux éléments minéraux présents. Ainsi, nous confirmons que le milieu urbain, génère, par érosion, des particules qui présentent une signature géochimique spécifique. Ces particules sont notamment riches en oxydes de titane, mais également en fer et en métaux lourds. Nous savons déjà que les ouvrages de stockage ou de traitement des eaux de ruissellement urbain et de leur sédiment jouent un rôle de pièges pour les métaux lourds. Cette étude montre qu'il en est de même pour le titane qui va donc être stocké dans ces dispositifs particuliers ou dans les sédiments des cours d'eau superficiels si les rejets d'eaux pluviales se font directement dans le milieu récepteur.

Une fois stocké dans ces interfaces, le titane paraît très peu mobile que ce soit sous forme soluble ou colloïdale. Le risque de transfert de cet élément dans l'environnement paraît donc très faible.

Cette étude a permis de montrer le rôle important de la quantité de matière organique ainsi que le pouvoir tampon des sédiments sur la mobilité potentielle des nanoparticules de titane. Les mécanismes de réagrégration entre les particules d'oxydes de titane et les autres particules minérales et organiques présentes devraient être étudiés plus spécifiquement. En effet, ces interactions sont importantes lorsque l'on va considérer le transfert du titane en condition dynamique dans le sédiment et le sous-sol car son transfert sous forme colloïdale sera a priori le mode de transport

privilegié. Les connaissances sur la mobilité potentielle et la toxicité du Ti doivent encore progresser pour savoir si ces stocks formés en milieu urbain présentent à long terme des risques importants pour l'environnement et la santé. La question de produits de substitution du Ti devra alors être posée.

Nous avons montré que le titane était un des éléments minéraux majeurs dans les sédiments urbains étudiés. Il serait donc intéressant de voir dans quelle mesure, ces matériaux peuvent représenter une ressource secondaire de titane. Des recherches sur l'extraction de cet élément dans ces solides complexes pourraient être développées afin d'étudier le potentiel de valorisation de ces matériaux pour les filières économiques utilisant le titane et plus précisément le dioxyde de titane.

## Références bibliographiques

- Aiken G.R., Hsu-Kim H., Ryan J.N. 2011. Influence of dissolved organic matter on the environmental fate of metals, nanoparticles, and colloids. *Environmental Science and Technology* n° 45, pp: 3196–3201. DOI : <http://dx.doi.org/10.1021/es103992s>.
- Chowdhury I., Yongsuk H., Ryan J. H., and Walker S.L. 2011. Mechanisms of TiO<sub>2</sub> nanoparticle transport in porous media: role of solution chemistry, nanoparticle concentration, and flowrate. *Journal of Colloid and Interface Science*, n° 360, pp: 548–55.
- Clozel B., Ruban V., Durand C., Conil P. 2006. Origin and mobility of heavy metals in contaminated sediments from retention and infiltration ponds. *Applied Geochemistry*, n° 21, pp: 1781–1798.
- Connor J.J. and Shacklette H.T. 1975. Background geochemistry of some rocks, soils, plants and vegetables in the Coterminous United States. Statistical studies in field geochemistry. Geological Survey Professional Paper: 574-F. 173 p.
- Cornu S., Lucas Y., Lebon E., Ambrosi J.P., Luiza F., Rouiller J., Bonnay M, Neal C. 1999. Evidence of titanium mobility in soil profiles, Manaus, central Amazonia. *Geoderma*, n° 91, pp: 281–95.
- Fritz D.G., 2009. A review of metal concentrations measured in surface soil samples collected on and around the Hanford Site. U.S. Department of Energy, PNNL-18577, 32 p.
- GEOCHEMICAL Atlas of EUROPE. 2005. <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/>.
- INRS, 2013. Fiche toxicologique FT291 Dioxyde de Titane. 14 p. [http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX\\_291](http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_291)
- Kaegi R., Ulrich A., Sinnet B., Vonbank R., Wichser A., Zuleeg S., Simmler H., Brunner S., Vonmont H., Burkhardt M. and Boller M. 2008. Synthetic TiO<sub>2</sub> nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic Environment. *Environmental Pollution* n° 156, pp: 233–39.
- Klaine S.J., Alvarez P.J.J., Batley G.E., Fernandes T.F., Handy R.D., Lyon D.Y., Mahendra S., Mc Laughlin M.J., Lead J.R. 2008. Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability, and effects. *Environ. Toxicol. Chem.*, n° 27, pp: 1825–1851.
- Kiser M.A., Westerhoff, P., Benn T., Wang Y., Perez-Riviera J., Hristovski K. 2009. Titanium nanomaterial removal and release from wastewater treatment plants. *Environmental Science and Technology*, n° 43, p: 6757–6763.
- Lide D.R., ed., 2005. CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005, <<http://www.hbcpnet-base.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL,
- Loosli F., Le Coustumer P., and Stoll S. 2013. TiO<sub>2</sub> Nanoparticles aggregation and disaggregation in presence of alginate and Suwannee river humic acids. pH and concentration effects on nanoparticle stability. *Water Research*, n° 47, pp: 6052–63.
- Markus A.A., Parsons J. R., Roex E. W. M., de Voogt P., and Laane. R. W. P. M. 2015. Modeling aggregation and sedimentation of nanoparticles in the aquatic environment. *Science of The Total Environment*, n° 506-507, pp: 323–29.
- O'neil M.J. (ed.). 2013. The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry. 1755 p.
- Organisation Mondiale de la Santé. 1982. "International programme on chemical safety, Titanium". <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc24.htm>.
- Reimann C and de Caritat P. 2012. New soil composition data for Europe and Australia: Demonstrating comparability, identifying continental-scale processes and learning lessons for global geochemical mapping. *Science of the Total Environment*, n° 416, p : 239–252.
- Rossano M. 2014. Utilisation des nanoparticules de dioxyde de titane dans les émulsions cosmétiques. Impact sur la santé humaine et l'environnement. Thèse de Doctorat. Université du Havre, 283 p.

Sigg, L., P. Behra P., and Stumm W. (2000). Chimie des milieux aquatiques. Paris (France) Dunod. 3ème édition.

Saulais M., Bedell J.P., Delolme C., 2011. Cd, Cu and Zn mobility in contaminated sediments from an infiltration basin colonized by wild plants: The case of *Phalaris arundinacea* and *Typha latifolia*. Water Science and Technology, n° 64, pp: 255-262. DOI : <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2011.161>

Wang Y, Westerhoff P., and Hristovski K. 2012. Fate and biological effects of silver, titanium dioxide, and C60 (fullerene) nanomaterials during simulated wastewater treatment processes. Journal of Hazardous Materials, n° 201-202, pp: 16–22.

Weir A, Westerhoff P., Fabricius L., Hristovski K., et Von Goetz N. 2012. Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products. Environmental Science and Technology, n° 46, pp: 2242–2250. DOI : <http://dx.doi.org/10.1021/es204168d>.

Winiarski T 2014. Fonction Filtration d'un ouvrage urbain - Conséquence sur la formation d'un anthroposol. Rapport final du programme GESSOL, MEDDE, 199 p. [http://www.gessol.fr/sites/default/files/Rapport2\\_Synthese\\_Final\\_FAFF\\_revise\\_mars\\_15.pdf](http://www.gessol.fr/sites/default/files/Rapport2_Synthese_Final_FAFF_revise_mars_15.pdf).