

# Stabilisation des métaux et dégradation biologique des polluants organiques dans un sédiment portuaire contaminé

Yannick MAMINDY-PAJANY <sup>1,2</sup>, Charlotte HUREL <sup>1</sup>, Nicolas MARMIER <sup>1</sup>, Michèle ROMÉO <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Université de Nice Sophia Antipolis, Laboratoire de Radiochimie, Sciences Analytiques et Environnement (LRSAE) - 28 avenue Valrose, Faculté des Sciences, 06108 Nice Cedex 02, France. [mamindy@unice.fr](mailto:mamindy@unice.fr) ; [hurel@unice.fr](mailto:hurel@unice.fr) ; [marmier@unice.fr](mailto:marmier@unice.fr)

<sup>2</sup>Université de Nice Sophia-Antipolis - Laboratoire des Ecosystèmes marins côtiers et réponses aux stress (ECOMERS/EA 4228) - [romeo@unice.fr](mailto:romeo@unice.fr)

Contact : [mamindy@unice.fr](mailto:mamindy@unice.fr)

## Résumé

Le devenir des sédiments est problématique dans certaines régions françaises en raison d'une contamination significative en polluants organiques et/ou minéraux. Dans cette étude, un sédiment de dragage portuaire a été traité par compostage et stabilisation chimique. Après caractérisation de la contamination (teneurs totales en polluants organiques et minéraux), des andains de 6 kg de sédiment ont été traités par différents additifs minéraux en présence d'un sédiment témoin en milieu extérieur. Les résultats montrent que (i) les flux de polluants sont réduits de moitié dans les sédiments traités à l'hématite et au fer zéro, (ii) la zéolithe fine (clinoptilolite) est peu efficace pour la rétention des polluants dans le sédiment, (iii) le compostage permet de réduire entre 38 et 91 % des teneurs en organoétains et 15% des HAPs.

**Mots-clé** : Sédiment de dragage – Stabilisation – Compostage – Additifs minéraux

### Abstract

The management of dredged sediments is problematic in some French regions due to their significant contamination by organic and/or mineral pollutants. In this study, dredged sediment from a seaport was treated by composting and chemical stabilization. Sediment contamination (organic and mineral pollutants) was characterized, and samples (control and stabilized samples) weighing 6 kg were treated with different mineral additives in a small scale pilot. Results show that (i) total flux of pollutants is reduced by half in samples treated with hematite and zero-valent iron, (ii) fine zeolite (clinoptilolite) is unsuitable to stabilize pollutants in the sediment, (iii) composting reduces organotin concentrations between 38 and 91%, and total PAH level at 15%.

**Keywords** : dredged sediment-stabilization-composting-mineral additives

## Introduction

Les zones côtières sont le lieu d'activités multiples, parmi lesquelles la navigation tient une place importante. L'accès aux structures portuaires est maintenu par des opérations de dragage pratiquées dans les chenaux et dans les bassins de stationnement. En moyenne 50 millions de m<sup>3</sup> de sédiments sont dragués chaque année dans les principaux ports français (Alzieu et al., 1999).

Le devenir de ces sédiments est problématique dans certaines régions françaises en raison d'une contamination significative en polluants organiques et/ou minéraux. En effet, le dragage et le rejet en mer de ces 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. En France, la gestion des sédiments de dragage s'appuie sur l'arrêté du 14 juin 2000 qui fixe les valeurs guides (« niveaux GEODE ») pour les métaux lourds et les PCB (polychlorobiphényles) (Alzieu et Quiniou, 2001). Ainsi, lorsque les concentrations en polluants contenus dans les sédiments marins sont trop élevées (niveaux supérieurs aux niveaux GEODE N2), leur immersion est interdite. Depuis 2002, la classification des déchets positionne les boues de dragage dans la catégorie des déchets de construction et de la démolition. Cette nouvelle approche impose aux autorités portuaires de prendre en compte les objectifs de la loi sur les déchets et notamment de réduire la nocivité des déchets et de les valoriser. Lors du dépôt des sédiments contaminés à terre, les eaux de pluie peuvent percoler à travers le sédiment, entraînant les éléments solubles ou particulaires. Ces solutions de percolation appelées lixiviats, constituent les vecteurs des polluants vers les sols et les aquifères qui sont à proximité du site de dépôt. Les traitements disponibles pour les sédiments contaminés peuvent être utilisés pour séparer, détruire ou immobiliser les contaminants du sédiment (Bortone et al., 2004). Le traitement biologique consiste à utiliser des microorganismes pour extraire les polluants organiques ou métalliques et détruire les composés organiques. La méthode de dégradation biologique la plus utilisée pour traiter les sédiments de dragage est le compostage. L'efficacité du procédé est largement dépendante des conditions du milieu et de l'adaptation des micro-organismes à utiliser les polluants. Pour accélérer cette activité microbienne, des apports d'oxygène (retournement, andains...) ou de nutriments peuvent être réalisés. Pour le traitement des polluants inorganiques (arsenic et métaux), les procédés physico-chimiques sont majoritairement utilisés (Mulligan et al., 2001). Ces techniques s'appuient sur les interactions physico-chimiques telles que l'adsorption/désorption, l'oxydation/réduction, l'échange ionique, la précipitation dissolution pour détruire, immobiliser ou transformer les substances indésirables (Peng et al., 2009). Parmi les procédés les moins onéreux pour le traitement de grands volumes de sédiment contaminés en métaux, la stabilisation géochimique à partir d'additif minéraux (oxydes de fer et zéolithes) apparaît comme la tech-

nique la plus adaptée. Ce type de traitement a été très étudié pour la stabilisation des sols contaminés en arsenic et en métaux (Kumpiene et al., 2008; Guo et al., 2006), cependant peu de travaux ont porté sur la faisabilité d'un tel traitement dans le cas des sédiments marins qui présentent des caractéristiques physico-chimiques différentes des sols.

Dans cette étude, un sédiment de dragage portuaire a été traité par compostage et stabilisation chimique. Le compostage actif des sédiments consiste à humidifier et à aérer le sédiment chaque semaine afin de favoriser la dégradation des polluants organiques. Cette biorémédiation a été associée à un traitement par stabilisation chimique en ajoutant une phase minérale au sédiment contaminé dans le but de piéger les polluants et de limiter ainsi leur dispersion dans l'environnement. La contamination du sédiment a été déterminée par l'analyse des concentrations des principaux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), des organoétains et des polluants inorganiques (As, Cd, Cu, Mo, Ni et Zn).

Le sédiment a été composté en présence de différents additifs minéraux (hématite, fer métallique et zéolithes (clinoptilolite)) sur une période de 3 mois. Au cours de cette bio-rémédiation, les eaux de percolation ont été collectées lors de chaque phase d'humidification hebdomadaire afin de suivre l'évolution des teneurs en As, Cd, Cu, Mo, Ni et Zn. L'effet du traitement par compostage a été évalué en comparant les teneurs en HAPs et en organoétains dans le sédiment frais et l'échantillon composté.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1 Caractérisation du sédiment

Après dragage du sédiment dans la Rade de Toulon, le sédiment a été déposé sur un site pilote avant d'être conditionné dans des bacs en polypropylène pour le transport au laboratoire.

L'analyse des polluants inorganiques a été réalisée à partir du sédiment brut séché et tamisé à 2 mm. Après minéralisation par attaque acide ( $\text{HNO}_3/\text{HF}$ ) et dilution dans l'eau ultrapure, le minéralisat a été analysé en ICP MS (spectromètre de masse à plasma inductif) afin de déterminer les concentrations totales en As, Cd, Cu, Mo, Ni et Zn.

L'analyse des polluants organiques a été réalisée à partir du sédiment brut lyophilisé et tamisé à 2 mm. Après extraction, les organoétains (Triphénylétain (TPHT), Tributylétain (TBT),

Dibutylétain (DBT) et Monobutylétain (MBT)) ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse – plasma induit sous champ micro-onde – détection par spectrométrie d'émission atomique (GC-MIP-AED) et les HAPs (HAP totaux =  $\sum$  Fluoranthène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Benzo(a)pyrène, Benzo(ghi)pérylène, Indéno(1,2,3-cd)pyrène) par chromatographie liquide avec détection fluorimétrique.

### 2.2 Compostage des sédiments frais

Le compostage du sédiment a été réalisé en milieu extérieur pendant 3 mois entre Juin et Septembre 2008. Le dispositif expérimental se compose de six compartiments rectangulaires en bois dont la base est une grille en plastique avec des mailles de quelques centimètres. Chaque compartiment a été recouvert d'un géotextile afin de limiter le lessivage des particules lors des arrosages. Des bacs en polypropylène ont été disposés sous chaque compartiment afin de récupérer les eaux de percolation. Des andains de 6 kg de sédiment frais ont été placés dans les 6 compartiments, pour l'un des andains aucun additif ne sera ajouté (sédiment témoin), les 5 autres ont été respectivement traités avec 5 % de fer zéro en poudre (0,3 kg d'additif pour 6 kg de sédiment), 5 % de clinoptilolite ( $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\cdot 9\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$ ) en poudre et grossière (0,5 mm), 5 % et 15 % d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en poudre (0,9 kg d'additif pour 6 kg de sédiment).

Le traitement par compostage actif consiste à aérer les 6 andains par retournement manuel et à les humidifier régulièrement. L'arrosage a été réalisé en deux temps de manière uniforme avec de l'eau douce une fois par semaine pendant 3 mois. En effet, après arrosage d'un litre d'eau, les andains ont été retournés avant d'être à nouveau humidifiés avec 1L d'eau. Après le deuxième arrosage, les eaux de percolation ont été homogénéisées et récupérées dans des tubes à centrifuger en polypropylène. L'échantillon d'eau a ensuite été centrifugé afin de séparer les particules de la phase liquide et filtré sur des filtres en acétate de cellulose de porosité 0,45  $\mu\text{m}$ . Les concentrations totales en As, Cd, Cu, Mo, Ni et Zn dans les lixiviats ont été déterminées en ICP MS. De plus, l'effet du compostage a été évalué en déterminant les concentrations en HAP totaux et organoétains (TPHT, TBT, DBT, MBT) sur le sédiment frais et composté.

## 3. Résultats et discussions

### 3.1 Contamination du sédiment frais par rapport aux niveaux réglementaires (N1 et N2)

Les concentrations des polluants (As, Cd, Cu, Ni et Zn, TBT), pour lesquels les niveaux réglementaires N1 et N2 existent, sont données dans le Tableau 1. Les concentrations totales en polluants inorganiques et en TBT sont très élevées dans le sédiment étudié. Plusieurs polluants inorganiques sont au dessus du niveau de contamination N2. En effet, la teneur en Cu est 18 fois supérieure au niveau N2, Zn dépasse de 1200 fois son niveau N2 et la teneur en As est 2,5 fois plus élevée que son niveau N2 réglementaire.

Quant au TBT, sa concentration est supérieure de 20 fois au niveau N2. Les analyses chimiques montrent que le sédiment étudié est fortement contaminé en polluants minéraux et en TBT. Ce sédiment constitue donc un

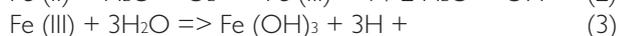
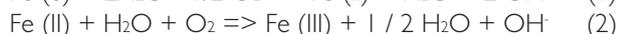
risque pour le milieu marin, son immersion en mer sera interdite. Compte tenu de son statut de déchet, il est donc nécessaire d'envisager un traitement efficace afin de réduire la nocivité du déchet pour l'environnement.

**Tableau 1. Concentrations totales en polluants inorganiques (mg/kg) et en TBT ( $\mu\text{g Sn/kg}$ ) dans le sédiment fraîchement dragué. A titre de comparaison, les niveaux réglementaires N1 et N2 ont été reportés pour les différents contaminants.**

	As	Cd	Cu	Ni	Zn	TBT
N1	25	1,2	45	37	276	400
N2	50	2,4	90	74	552	1000
Sédiment	128	1,7	158	235	1723	23825

### 3.2 Stabilisation chimique par des additifs minéraux

Les concentrations en As, Cd, Cu, Mo, Ni et Zn ont été suivies dans les lixiviats des andains sur une période de 3 mois. A la fin de la période de compostage, les concentrations de ces éléments restent relativement stables malgré les phases d'humidification. A partir des concentrations cumulées au bout des trois mois, des flux de polluants ont été calculés pour le sédiment non traité et les sédiments traités. Les résultats sont exprimés en nmol/kg sédiment et représentés dans la figure 1. Les flux des contaminants issus des sédiments traités sont inférieurs à celui du sédiment témoin excepté pour le sédiment traité avec de la clinoptilolite fine. En effet, le sédiment traité à la clinoptilolite fine présente un flux plus important que le sédiment non traité. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le lessivage et la dissolution des impuretés fixées sur les particules de clinoptilolite. La clinoptilolite présentant une granulométrie plus grossière permet de réduire d'environ 20 % le flux de polluants par rapport au sédiment non traité (témoin). Les additifs à base de fer (hématite et fer zéro) permettent de limiter significativement la dispersion des polluants dans l'environnement en réduisant les flux de métaux de près de 50 % par rapport au témoin. L'efficacité du fer métallique dans le procédé de stabilisation s'explique par l'oxydation du fer, qui est observée au bout d'une semaine, au cours de la période de compostage. Leupin et Hug (2005) ont montré que le fer pouvait s'oxyder dans les sols en formant des hydroxydes de fer amorphes par les réactions suivantes:



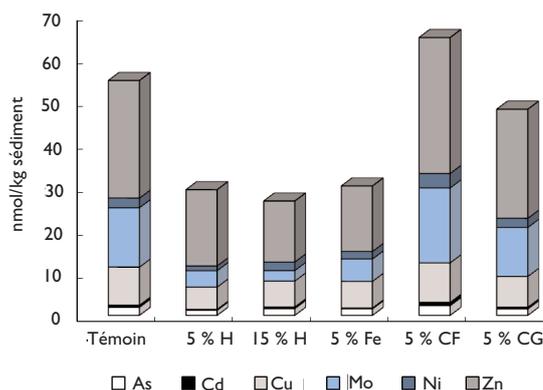
En raison des propriétés amphotères de leurs sites de surface (Mamindy-Pajany et al., 2010), les oxydes de fer

présentent une réactivité plus importante que la zéolithe vis-à-vis des contaminants cationiques (Cd, Cu, Ni, Zn) et anioniques (As, Mo). Parmi les polluants étudiés, Zn et Mo sont majoritairement relargués dans les lixiviats des sédiments stabilisés et du sédiment témoin avec des concentrations respectivement de 14 et 27 nmol/kg pour Zn et de 2 et 18 nmol/kg pour Mo. Les additifs à base de fer permettent de diminuer respectivement les flux de Zn et de Mo de 48% et 80 % dans les lixiviats. Après 3 mois de lixiviation, les pertes en As, Cd, Cu, Mo, Ni et Zn sont relativement faibles dans le sédiment témoin et représentent respectivement 0,07%, 1,49%, 0,03%, 5,33%, 0,33% et 0,08% de leurs concentrations totales. De ce fait, il n'y a pas de diminution significative de la concentration totale de ces éléments après traitement par compostage. Dans le sédiment composté, les concentrations des éléments tels que l'arsenic, Cu et Zn restent supérieures à leur niveau réglementaire N2.

### 3.3 Effet du compostage sur la dégradation des organoétains et des HAPs

Les résultats de l'analyse des polluants organiques avant et après compostage (Tableau 2) indiquent une diminution des concentrations en organoétains et HAPs après compostage. Les organoétains présentent des taux de dégradation élevés entre 38 et 91% par rapport aux HAP totaux qui présentent uniquement 16% de dégradation. Ce faible taux de dégradation pourrait s'expliquer par une température de compostage trop faible pour la dégradation des composés à longue chaîne carbonée. Parmi les organoétains, le TPhT et les produits de dégradation du TBT (MBT et DBT) sont beaucoup mieux dégradés que le TBT. La concentration de ce dernier reste supérieure au niveau réglementaire N2 malgré le traitement par compostage. D'après Saeki et al. (2007), la dégradation des organoétains dans les sédiments marins serait uniquement liée à l'augmentation de l'activité microbienne lors du compostage actif et non à la photo-dégradation.

**Figure 1.** Flux de polluants (nmol/kg sédiment) issus du sédiment non traité (témoin) et des sédiments traités par des additifs minéraux (H : Hématite ; Fe : Fer métallique ; CF : Clinoptilolite fine ; CG : Clinoptilolite grossière) après 3 mois de compostage.



**Tableau 2. Teneurs en organoétains ( $\mu\text{g Sn/kg}$ ) et HAP totaux ( $\text{mg/kg}$ ) sur le sédiment frais et le sédiment traité par compostage pendant 3 mois.**

Polluants	TPhT	TBT	DBT	MBT	HAP totaux
Sédiment frais	680	23825	6522	3758	38
Sédiment composté	62	14728	1413	884	32
Taux de dégradation (%)	91	38	78	75	16

#### 4. Conclusions

Dans cet article, un sédiment portuaire fortement contaminé en composés organiques et en métaux a été traité par compostage et stabilisation chimique.

Les analyses chimiques montrent que plusieurs contaminants (As, Cu, Zn, TBT) sont présents à des niveaux de concentration supérieurs à leur niveau réglementaire N2. Les concentrations en polluants inorganiques sont similaires dans les eaux de lixiviation des échantillons traités (avec les additifs) et du sédiment témoin, elles diminuent dans l'ordre suivant :  $\text{Zn} > \text{Mo} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{As} > \text{Cd}$ . Le traitement des échantillons de sédiment par des additifs minéraux modifie la mobilité de ces polluants. En effet, les additifs à base de fer (hématite et fer métallique) permettent de réduire de 20 à 50 % les flux de polluants dans les eaux de percolation, alors que la clinoptilolite fine augmente la mobilité des polluants. Le traitement des boues de dragage par compostage permet d'abattre entre 38 et 91 % de la teneur initiale en organoétains (composés hautement toxiques : TBT, TPhT). La stabilisation géochimique associée à un traitement par compostage pourrait constituer un procédé intéressant pour l'élimination ou la valorisation des sédiments de dragage contaminés. De plus, ce type de traitement permettrait une gestion durable et peu onéreuse des sédiments portuaires.

#### Remerciements

Les auteurs remercient le Conseil Général du Var (Projet SEDIMARD 83) et l'Agence de l'Eau pour le financement de cette étude.

#### Références

Alzieu, C., Michel, P., Chiffolleau, P., Boutier, B., Abarnou, A., 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.

Alzieu, C., Quiniou, F., 2001. Géodrisk - La démarche d'analyse des risques liés à l'immersion des boues de dragage des ports maritimes, in CD-ROM Geodrisk "logiciel

d'évaluation des risques liés à l'immersion des déblais de dragages des ports maritimes".

Bortone, G., Arevalo, E., Deibel, I., Detzner, H.-D., de Propriis, L., Elskens, F., Giordano, A., Hakstege, P., Hamer, K., Harmsen, J., Hauge, A., Palumbo, L., van Veen, J., 2004. Synthesis of the sednet work package 4 outcomes. Journal of Soils and Sediments 4, 225-232.

Guo, G., Zhou, Q., Ma, L., 2006. Availability and Assessment of Fixing Additives for The in Situ Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils: A Review. Environmental Monitoring and Assessment 116, 513-528.

Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review. Waste Management 28, 215-225.

Leupin, O. X., Hug, S. J., 2005. Oxidation and removal of arsenic (III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron. Water Research. 39, 1729-1740.

Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., Roméo, M., 2009. Arsenic adsorption onto hematite and goethite. Comptes Rendus Chimie 12, 876-881.

Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., 2001. An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. Journal of Hazardous Materials 85, 145-163.

Peng, Jf., Song, Yh., Yuan, P., Cui, Xy., Qiu, Gl., 2009. The remediation of heavy metals contaminated sediment. Journal of Hazardous Materials 161, 633-640.

Saeki, K., Nabeshima, A., Kunitob, T., Oshima, Y., 2007. The stability of butyltin compounds in a dredged heavily-contaminated sediment. Chemosphere 68, 1114-1119.