

CARACTERISATION MINERALOGIQUE, CHIMIQUE ET SPECIATION DES METAUX LOURDS DANS LES BOUES DE LA STATION D'EPURATION DE LA VILLE DE MARSEILLE

Françoise Pierrisnard, Jean-Paul Ambrosi*

Cerege, Laboratoire de Géosciences de l'environnement, URA CNRS 132

La caractérisation des boues résiduaires urbaines de Marseille montre la présence de phases minérales dominantes : calcite et quartz, de phases en traces : oxydes de fer et fer amorphe provenant du coagulant (FeCl_3) et de matières organiques. La spéciation des métaux lourds (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) des boues montre que les carbonates, les oxydes de fer et la matière organique sont les phases porteuses de ces métaux et assurent leur piégeage au cours du traitement d'épuration.

Characterization of sewage sludges of Marseille show the presence of dominant mineral phases : calcite and quartz, of traces : iron oxides and amorphous iron introduced by FeCl_3 added to sludges and of organic matter. Speciation of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) in sludges show that carbonates, iron oxides and organic matter are retention phase of these metals and trap them during wastewater treatment.

INTRODUCTION

Il existe de nombreuses sources de métaux lourds de nature différente : produits agricoles, déchets urbains et industriels, retombées atmosphériques...^{1,2}. Par exemple, les usines de fabrication de piles et d'accumulateurs rejettent des quantités importantes de Cd et de Ni que l'on retrouve dans les boues³. Ces éléments peuvent être rejetés sous des formes chimiques peu solubles dans l'eau. Pb, par exemple, est rejeté dans les gaz d'échappement à l'état d'oxydes et d'halogénures faiblement solubles⁴. Cependant certaines sources peuvent apporter des éléments solubles. Les boues de station d'épuration constituent un matériel particulièrement riche en métaux lourds. Or, ces matériaux ont généralement une composition très hétérogène avec des fluctuations saisonnières notables⁵. De plus, leur concentration en métaux lourds ne doit pas dépasser un certain seuil réglementé par des normes françaises ou européennes⁶. Le processus de traitement des boues apparaît jouer un rôle important sur le pouvoir réactif des métaux. Le traitement thermique, notamment, entraîne l'augmentation du pouvoir complexant des boues⁷.

Cette étude a pour finalité de caractériser un type de boues particulier et de regarder la distribution des métaux lourds sous différentes formes chimiques et enfin de déterminer quel est le rôle des constituants de la boue sur le piégeage des métaux lourds.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Les boues utilisées pour cette étude proviennent de la station d'épuration de la ville de Marseille (France). Le procédé de traitement utilisé est un conditionnement physico-chimique conduisant à une coagulation des eaux usées par ajout de chlorure ferrique (FeCl_3), suivi d'une digestion anaérobie, d'un conditionnement par voie thermique et d'une filtration sur filtre-pressé. En fin de traitement, ce matériel se présente sous forme de plaques de plusieurs centimètres d'épaisseur.

30 kg de boues sous cette forme ont été prélevés, 10 kg ont été broyés, quartés et tamisés à 2 mm. La caractérisation minéralogique des boues a été obtenue par diffraction des rayons X (anticathode en cuivre, monochromateur et diffractomètre PW 1710). Sur ces échantillons solides, le protocole d'extractions sélectives mis au point par Guillet et al.⁸ et repris par Geyler⁹ a été employé. Nous l'avons légèrement modifié en y ajoutant une étape, l'extraction de la fraction résiduelle par le mélange $\text{HNO}_3/\text{HF}-\text{HClO}_4$ à chaud (tableau I). Ce protocole a été utilisé par attaque « en parallèle » (en reprenant à chaque étape un échantillon brut) et par attaque séquentielle (en reprenant à chaque étape le culot de l'attaque précédente). Pour chaque extraction, quatre aliquotes d'un même échantillon ont été attaquées pour obtenir une bonne reproductibilité de la quantification des formes chimiques des métaux. Les solutions extraites ont été dosées en Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn par absorption atomique en flamme ou électrothermique sur un appareil Hitachi Z-8200 à effet Zeeman.

RÉSULTATS

Caractérisation minéralogique

Les résultats révèlent la présence de deux phases minéralogiques majeures :

Tableau I : Répartition globale des déchets

Fraction	Réactif	Procédure	Formes extraites
Échangeable	KCl 1 mol.L ⁻¹ (pH = 5,3)	1 h à température ambiante	Échangeable
Biodisponible	EDTA Na ₂ , 0,01 mol.L ⁻¹ + acétate d'ammonium 1 mol.L ⁻¹ ajustée à pH = 7	2 h à température ambiante	Absorbée ou complexée au niveau des surfaces minérales (dont les formes faiblement liées aux carbonates)
Liée à la matière organique	Pyrophosphate-Na 0,1 mol.L ⁻¹ pH = 10,1	1 h à température	Complexes organiques stables
Liée aux oxyhydroxydes amorphes	Acide oxalate NH ₄ , pH = 3 (réactif de Tamn)	500 mg de sol pour 20 ml de réactif - 4 h à l'obscurité	Formes ferriques amorphes, complexes organiques associés aux molécules peu polymérisées (acides fulviques)
Liée aux oxyhydroxydes cristallisés	Citrate trisodique-bicarbonate Na-dithionite Na pH = 7	Bain-marie 45 mn	Formes cristallines et amorphes : formes extraites par le réactif de Tamn, formes associées aux oxyhydroxydes de fer et aux acides humiques
Résiduelle	HNO ₃ - HClO ₄ - HF	Résidu à 180°C jusqu'à complète dissolution	Résiduelle

Tableau II : Composition élémentaire des boues de la ville de Marseille en C, H, N, S en % de masse

Élément	Échantillon 1	Échantillon 2
C total dont	24,75	23,86
C organique	19,62	19,67
C minéral	5,13	4,19
H	3,32	3,40
N	0,52	0,70
S	1,20	1,45
Cendres	51,75	53,00
Total	81,54	82,41

Tableau III : Composition chimique des boues en % de poids d'oxydes

Oxydes	Echantillon 1	Echantillon 2
SiO ₂	11,96	12,03
Al ₂ O ₃	4,33	4,40
Fe ₂ O ₃	6,79	6,91
MnO	0,03	0,03
MgO	1,37	1,43
CaO	18,76	19,03
Na ₂ O	0,30	0,30
K ₂ O	0,38	0,40
TiO ₂	0,26	0,27
P ₂ O ₅	7,25	8,71
Perte au feu	45,36	45,74
Total	96,79	99,25

minérales dans lesquelles sont compris 8 % de quartz, 57 % de calcite et 1 % de phases non déterminées ;

– 34 % de matières organiques.

24 % du poids de boue est du carbone total, à l'intérieur duquel se trouvent 20 % de carbone organique et 4 % de carbone minéral. D'autre part, une partie, si ce n'est la majeure partie, des 1 % de phases indéterminées correspond à des minéraux magnétiques¹⁰.

– le quartz, constitue environ 20 % en poids des composés minéraux,

– la calcite, constitue environ 80 % en poids des composés minéraux.

On trouve, dans les extraits magnétiques de boues, de la pyrrhotite et de la magnétite, mais il est également suggéré la présence de goethite et d'hématite¹⁰. Ces minéraux n'ont pas été identifiés sur les spectres de rayons X. Leur proportion semble donc très faible en regard du quartz et de la calcite.

Composition chimique

Les résultats sont regroupés dans les tableaux II, III et IV. Ils révèlent la présence de

– 66 % de matières

Enfin, les concentrations en métaux lourds données dans le tableau IV montrent que les boues sont relativement homogènes dans le temps et conformément aux normes françaises et européennes⁶.

Spéciation

Les comparaisons des résultats obtenus par les deux types d'attaque en tenant compte des écartypes permettent de fournir des indications quantitatives et qualitatives sur les formes chimiques des métaux lourds définies dans le tableau I. Les résultats rassemblés dans le tableau V montrent que la forme échangeable est très faiblement représentée et que la fraction résiduelle est prépondérante (figure 1). D'autre part, Cd et Pb se trouvent essentiellement sous forme organique et résiduelle. Un très faible pourcentage de Cd (3 %) serait associé aux oxyhydroxydes amorphes. Cr et Ni sont surtout sous forme de complexes associés aux acides fulviques et sous forme résiduelle. Enfin, Cu et Zn sont en majeure partie sous forme de complexes organiques stables, complexé ou adsorbé sur les surfaces minérales.

DISCUSSION DES RESULTATS

Caractéristiques minéralogiques et chimiques

Les boues de la ville de Marseille ont une composition minéralogique intéressante. La présence de matières organiques en quantité importante (34 %) en fait un terreau valorisable

Tableau IV : Composition des boues en métaux lourds (mg/kg)

Élément	Échantillon de boues	Moyenne* 1989 -1995	Moyenne annuelle* sur 1992	Moyenne annuelle* sur 1995	Norme Afnor
Zn	987	1264	1144	996	<3000
Cu	444	498	435	469	<1000
Pb	263	307	291	240	<800
Cr	131	126	159	102	<1000
Ni	58	46	62	34	<200
Cd	16	12	15	9	<20

* Valeurs fournies par la cellule de contrôle de la station d'épuration

Tableau V : Synthèse des résultats des extractions « sélectives » (mg/kg)

Forme chimique	Zn	Cd	Cu	Cr	Pb	Ni
Échangeable	1,2 ± 0,2	0,15 ± 0,01	4 ± 0,5	0,08 ± 0,02	0,07 ± 0,01	0,4 ± 0,04
Adsorbée ou complexée au niveau des surfaces minérales	159 ± 1	2 ± 0,2	18 ± 0,7	0,2 ± 0,04	12 ± 1,5	2 ± 0,2
Complexes organiques stables + éléments piégés au sein des fines particules d'hydroxydes de fer	160 ± 1	1,5 ± 0,2	21,5 ± 1,0	4,6 ± 0,5	37 ± 1,5	4 ± 0,06
Éléments adsorbés sur les oxydes de fer amorphes + complexes organiques associés aux molécules peu polymérisées (acides fulviques)	96 ± 15	0,4 ± 0,2	12 ± 1	9 ± 1	3,4 ± 0,7	5 ± 0,8
Liée aux oxydes de fer cristallisés	7 ± 2,5	2,5 ± 0,2	2,1 ± 0,2	2,4 ± 0,2	0,1 ± 0,1	1,9 ± 0,2
Résiduelle (carbonatée...)	564 ± 20	9,5 ± 0,8	385 ± 3	115 ± 4	204 ± 7	45 ± 2

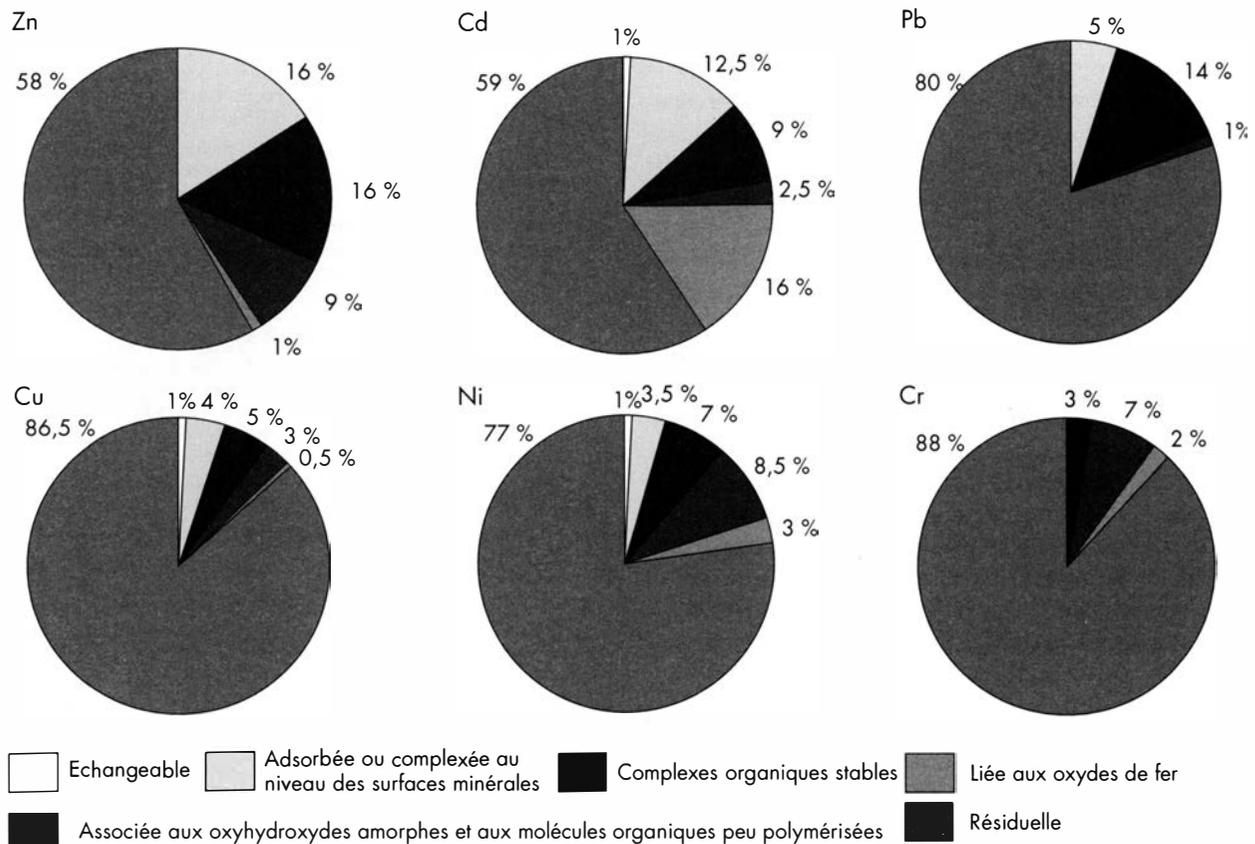


Figure 1 : Répartition des métaux lourds de la boue sous différentes formes chimiques

en agriculture, mais aussi annonce la présence de sites de complexation des métaux lourds du type acide fulvique ou humique. Les carbonates (57 % de calcite) peuvent également complexer les métaux lourds. Les oxydes de fer apportent aussi des sites de sorption et de complexation des métaux. Les carbonates proviennent du réseau d'assainissement de la ville de Marseille et la présence des oxydes de fer peut être expliquée par l'ajout de FeCl_3 pour faciliter la coagulation des boues lors du traitement physico-chimique.

Spéciation

La fraction échangeable est très peu représentée pour tous les métaux analysés. On peut donc en déduire que lors de la déshydratation des boues dans le procédé de traitement, soit les métaux sont évacués dans les eaux de rinçage, soit ils sont fortement retenus sur la phase solide.

Les résultats obtenus sur les formes chimiques des métaux lourds dans les boues diffèrent de Legret *et al.*¹¹ et de Stover *et al.*¹², vraisemblablement en raison d'une différence de procédé de traitement des boues étudiées.

De nombreux auteurs ont montré la forte capacité de complexation de la matière organique des boues. Parmi eux, Gould et Genetelli¹³ trouvent un ordre de capacité de complexation qui est le suivant : $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Ni}$.

Riffaldi *et al.*¹⁴ ont montré que Cd, dans les boues résiduaires urbaines, était retenu sous des formes échangeable ou complexée impliquant les groupes phénoliques, carboxyliques et

hydroxydes des acides fulviques. Cd s'adsorberait sur les oxydes de fer ; mais, lorsqu'il est en compétition avec Ca, l'adsorption serait de 20 % inférieure à celle obtenue lorsque le métal est seul en solution¹⁵.

Cu serait adsorbé soit sous forme Cu_2^+ soit sous forme hydrolysée et lorsqu'il y a un excès de ligands complexants organiques, Cu s'associerait à ces complexes organiques¹⁶. Les résultats de Georgeaud¹⁰ confirment qu'on retrouve dans les boues, Cr, Zn et Ni associés avec des particules d'oxydes de fer. Elliot *et al.*¹⁷ pensent que ceci serait le reflet de la nature du procédé de coagulation. En général, le coagulant (le FeCl_3) est dosé de manière à ce que la formation d'oxydes de fer soit rapide. Ces oxydes hydratés précipités ont une forte capacité de coprécipitation et de sorption des cations métalliques divalents¹⁸. Les métaux ont tendance alors à être piégés ou inter-mélangés avec les phases solides des oxydes. La relation avec notre schéma de spéciation ou celui de Elliot *et al.*¹⁷ serait l'abondance des phases résiduelle et liée aux oxydes et/ou à la matière organique qui pourrait se trouver sous forme de revêtement des oxydes minéraux notamment¹⁹.

D'après des diagrammes de solubilité et de précipitation sur des phases solides²⁰, la forme résiduelle de Cd correspondrait à une forme précipitée avec la matière organique; Ni serait complexé avec les sites organiques; Cu serait précipité sous forme de ténorite $\text{CuO} (s)$; Zn serait précipité en $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 (s)$; Cr serait sous forme de chromite

$\text{FeCr}_2\text{O}_4(\text{s})$; Pb serait sous forme d'hydrocérusite $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2(\text{s})$. On peut donc penser que Cr et Zn peuvent coprecipiter avec le fer amorphe apporté par le coagulant et Pb avec les carbonates, principales phases minérales des boues n'ayant pas été extraites spécifiquement dans le protocole. Ceci expliquerait alors leur forme résiduelle dominante et peu extractible.

CONCLUSIONS

Le processus de traitement des boues apparaît jouer un rôle prépondérant sur le pouvoir réactif des métaux. Le traitement thermique entraîne l'augmentation du pouvoir complexant des métaux⁷ avec les phases solides précipitées (calcite et oxydes de fer) ou les éléments solubilisés (fer, ion carbonate).

A pH acide, la libération de protons provenant soit de la matière organique soit des oxydes de fer permet la fixation des métaux par échange de cations. A pH plus basique, le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$ domine les réactions en solution pour certains métaux, comme le plomb et le zinc et pour les autres (cuivre, cadmium, nickel et chrome), le système $\text{H}_2\text{O-fer}$ agit.

* Françoise Pierrisnard, Jean-Paul Ambrosi

Cerege, Laboratoire de géosciences de l'environnement, URA CNRS 132, Europôle méditerranéen de l'Arbois, BP 80, 13545 Aix-en-Provence cedex 4, France

Cette étude a pu être réalisée grâce à la collaboration des responsables de la cellule de contrôle de la station d'épuration de la ville de Marseille et notamment Mme Annie Mallen que nous tenons à remercier

Bibliographie

1. Nriagu J.O., Pacyna J.M. - 1988 - *Quantitative assessment of worldwide contamination of air and soils by trace metals* - Nature, 333, 134-139.
2. Baron J. - 1991 - *Interactions des métaux lourds avec des boues de station d'épuration et les sols. Complexation de Cu et Cd par les boues et spéciation dans les solutions de sols* - Collection Etudes et recherches des laboratoires des Ponts et Chaussées, série Environnement et génie urbain, 147 p.
3. Legret M., Divet L., Juste C. - 1988 - *Migration et spéciation des métaux lourds dans un sol soumis à des épandages de boues de station d'épuration à très forte charge en Cd et Ni* - Wat. Res., 22,8, 953-959.
4. Blanchard G. - 1982 - *Aspects du comportement des organo-métaux dans l'environnement - Etude particulière des dérivés du plomb* - Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Rennes, 191 p.
5. Morel J.L., Guckert A., Sibout V., Jacquin F. - 1978 - *Possibilités de valorisation agricole de boues résiduaires urbaines - I - Etude des variations de la composition des boues* - Bull. ENSAIA, 20, 21-29.
6. JOCE - 1988 - *Directive du conseil n°86-278 du 27 juin 1986 relative à la protection de l'environnement et notamment des sols, lors de l'utilisation des boues d'épuration en agriculture* - J.O.C.E. - n°L.181 du 4 juillet 1988, 1823-1826.
7. Gomez A. - 1977 - *Mise en évidence, par une technique d'électroséparation, du pouvoir complexant des boues issues de stations d'épuration d'eaux usées urbaines* - Sci. du Sol, Bull. de l'A.F.E.S., 3, 141-146.
8. Guillet B., Jeanroy E., Rougier C., Souchier B. - 1980 - *Le cycle biogéochimique et la dynamique du comportement des éléments traces (Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cr) dans les pédogénèses organiques acides. L'exemple des sols brunifiés et podzolitiques sur le granite des ballons, Vosges méridionales* - Note scientifique et technique du centre de pédologie, n° 27, 65 p.
9. Geylers S. - 1992 - *Etude expérimentale de la fixation et de la mobilité des métaux lourds dans un sol pollué* - DEA « Géosciences de l'environnement », LEM - CPB - INPL Nancy, 34 p - (Inédit).
10. Georgaud V. - 1993 - *Particules magnétiques et métaux lourds dans l'environnement : le système de l'étang de Berre* - DEA « Géosciences de l'Environnement », Université d'Aix-Marseille III, 56 p. - (Inédit).
11. Legret M., Demare D., Marchandise P. - 1983 - *Speciation of heavy metals in sewage sludges* - In « Heavy metals in the environment », Int. Conf., Heidelberg - J.P. Vernet Ed., pp 350-353.
12. Stover RC, Sommers LE, Silvieira DJ - 1976 - *Evaluation of metals in wastewater sludge* - Journal WPCF, 48, 9, 2165-2175.
13. Gould MS, Genetelli EJ - 1978 - *Heavy metal complexation behaviour in anaerobically digested sludges* - Wat. Res., 12, 505-512.
14. Riffaldi R., Levi-Minzi R., Saviozzi A, Tropea M. - 1983 - *Sorption and release of cadmium by some sewage sludges* - J. Environ. Qual., 12, 2, pp 253-256.
15. Cowan CE, Zachara JM, Rescg CT - 1991 - *Cadmium adsorption on iron oxides in the presence of alkaline-earth elements* - Environ. Sci. Technol., 25, pp 437-446.
16. Baham J., Sposito G. - 1986 - *Proton and metal complexation by water-soluble ligand extracted from anaerobically digested sewage sludge* - J. Environ. Qual., 15, 3, 239-244.
17. Elliot HA, Dempsey BA, Maille PJ - 1990 - *Content and fractionation of heavy metals in water treatment sludges* - J. Environ. Qual., 19, pp 330-334.
18. Kinniburgh DG, Jackson ML, Syers JK - 1976 - *Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metals cations by hydrous oxides gels of iron and aluminium* - Soil Sci. Am. Soc. J., 40, pp 796-799.
19. Bourg A. - 1987 - *Caractérisation expérimentale des associations entre éléments traces toxiques et composants des sols : solutions alternatives aux extractions chimiques séquentielles* - Rapport B.R.G.M., Orléans 87 SGN, 67 p.
20. Pierrisnard F. - 1996 - *Impact de l'amendement des boues résiduaires de la ville de Marseille sur des sols à vocation agricole : comportement du Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, des hydrocarbures et des composés polaires* - Thèse de doctorat, Univ. Aix-Marseille III, 593 p.