Métaux lourds dans les sols genevois : état de la question

Autor(en): **Schmidt, Maurice / Landry, Jean-Claude / Cupelin, François**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **33 (1980)**

Heft 1-3

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-739481

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

MÉTAUX LOURDS DANS LES SOLS GENEVOIS, ÉTAT DE LA QUESTION

PAR

Maurice SCHMIDT, Jean-Claude LANDRY, François CUPELIN *

INTRODUCTION

Dans le cadre de l'étude de l'impact des activités humaines sur l'étendue du territoire genevois, nous avons été amenés à faire l'inventaire de la répartition du plomb et du mercure dans les sols. Notre travail s'est porté sur l'étude du comportement des métaux lourds dans les sols plutôt que sur leur déposition sur les plantes, afin d'évaluer les effets de leur accumulation sur la « mémoire » que constitue la terre face aux émissions diverses dues aux activités humaines.

A cet effet, quatre séries de prélèvements ont été faites:

a) le long du tracé éventuel de la future autoroute de contournement (N1*a*/8), entre Vernier et Plan-les-Ouates, afin d'établir l'état actuel des concentrations (réf. 1);

b) dans la région de l'usine d'incinération d'ordures ménagères des Cheneviers, afin d'établir l'effet d'une telle activité sur les sols avoisinants;

c) Sur l'axe Anières-Foron, afin d'avoir une série de valeurs de référence en zone à vocation agricole, permettant de distinguer éventuellement la fraction des métaux lourds imputable au trafic automobile par rapport au total.

d) enfin, quelques points de prélèvement ont été situés le long de l'autoroute Genève-Lausanne, afin d'établir l'influence des conditions locales telles que la présence de remblais, le profil en long, etc. sur la présence de métaux lourds dans les sols en bordure de cette voie à grand trafic.

---

* Institut d'Hygiène — Service de toxicologie industrielle, d'analyse de l'air et de protection contre le bruit — Case postale 109 — 1211 Genève 4.

D'autre part, une étude plus détaillée a été entreprise afin de déterminer les mécanismes de fixation des métaux lourds dans les sols, notamment en ce qui concerne les matières organiques, les acides fulviques et humiques.

MATÉRIEL, MÉTHODES

1. *Echantillonnage*

A chaque point de prélèvement, une surface de 100 m² a été délimitée et 9 échantillons de terre prélevés au moyen d'une tarière permettant d'atteindre une profondeur de 20 cm. Ces échantillons ont été conservés dans des sachets en plastique. Pour l'analyse en laboratoire, ils ont été séchés à l'étuve à 105°C., puis broyés grossièrement, et les plus grosses pierres enlevées. La terre a ensuite été pulvérisée dans un broyeur à boules. L'échantillon moyen par emplacement a été constitué d'un mélange à parts égales des neuf prélèvements.

2. *Dosage du plomb, du mercure et du cadmium*

Les échantillons de terres ont été minéralisés par voie humide dans de l'acide nitrique concentré à chaud. Le plomb, le mercure et le cadmium ont été dosés par absorption atomique sans flamme au moyen de l'appareil PYE-Unicam SP190, équipé d'un « carbon rod atomizer » SP9-01, dont les tubes ont été traités au molybdène selon la méthode suggérée par Zatka (1978) et modifié par Camack et coll. (1979).

3. *Séparation des composants des terres en fonction de leur densité.*

Les différents composants des sols ont été séparés en bandes distinctes dans un gradient de densité formé d'un mélange acétone-tétrabromoéthane selon la méthode décrite par Pilkington et coll. (1979).

4. *Solubilisation et séparation des acides humiques et fulviques.*

Des échantillons de terre (15% poids/volume) ont été mis en suspension dans une solution de NaOH 0,5 M. L'oxygène dissous a été éliminé par barbotage d'azote et les suspensions sont laissées 18 à 20 heures à température ambiante, avec agitations occasionnelles. Ensuite, elles ont été centrifugées et conservées sous azote.

Les acides fulviques ont été séparés des acides humiques par chromatographie d'échange d'ions sur une résine Dowex 50 W X 8 50-100 mesh, sous forme acide et lavée à l'eau bidistillée dans une colonne de 2 cm de diamètre et de 20 cm de long, avec un débit de 400 ml/h délivré par une pompe péristaltique. Le profil d'élution a été enregistré en continu par photométrie UV à 280 nm et les différents pics recueillis par un collecteur de fraction.

La fraction principale, les acides fulviques, a été lyophilisée.

5. *Mesures potentiométriques par électrode sélective.*

5.1. *Partie expérimentale.*

Les expériences permettant de mesurer l'affinité du plomb pour les acides fulviques ont été faites au moyen d'électrodes sélectives au plomb, du type Orion Pb-94-82A ou Tacussel PPB-1 et d'un potentiomètre digital Metrohm E-500. Le pH du milieu réactionnel a été mesuré par une électrode de verre Metrohm EA 158, l'électrode de référence étant du type Ag/AgCl, mise en contact avec le milieu réactionnel par un pont de KNO_3 1M. Une unité de titration Tacussel Urectron-6 pilotant 2 autoburettes Tacussel EBX-2, délivrant l'une HNO_3 0,01 M, l'autre KOH 0,01 M, tous deux dans KNO_3 1M, a permis de travailler à pH constant tout en évitant les inconvénients de réactions de complexation compétitives dues à des solutions tampon de pH. Le milieu réactionnel était constitué de 25,0 ml de KNO_3 1M, pH 5,0, thermostatisé à 25°C. Une courbe d'étalonnage a été établie par la méthode des ajouts entre $2.10^{-6}M$ et $2.10^{-4}M$ en Pb^{2+}. Ensuite, les ajouts successifs de solutions d'acides fulviques (5g/litre dans KNO_3 $1M$) ont été faits dans la solution à partir de laquelle la courbe d'étalonnage a été obtenue et les potentiels enregistrés. Cette façon de faire permet d'éliminer le risque d'une variation du potentiel de membrane standard au cours des manipulations.

5.2. *Calculs.*

Les concentrations de Pb^{2+} libre pour la courbe d'étalonnage et après les ajouts d'acides fulviques ont été calculées en tenant compte des volumes d'ajouts, des volumes d'acides ou de bases ajoutés automatiquement par les autoburettes pour maintenir le pH, et ce, au microlitre près. Les constantes conditionnelles de stabilité des complexes entre le plomb et les acides fulviques ont été déterminées par l'application de la méthode Scatchard (1949) selon le formalisme suivant:

$$R/Mf = (n\text{-}R)\cdot K \quad \text{(équation de Scatchard)} \tag{1}$$

avec: L : Concentration du ligand (acides fulviques)
Mf : Concentration du métal libre (Pb^{2+})
Mb : Concentration du métal lié (PbL)
n : Nombre de sites de fixation
K : Constante intrinsèque d'association

La représentation graphique a été déterminée selon la fonction:

$$R/Mf = f\,(R) \tag{2}$$

la valeur de R suivant une loi non-linéaire du type:

$$R = \sum_{i=1}^{q} R_i = \sum_{i=1}^{q} \frac{n_i \cdot K_i \cdot Mf}{1 + K_i \cdot Mf}, \text{ où } K_i > K_i + 1 \tag{3}$$

dans le cas de sites multiples équivalents et indépendants. Les pentes des asymptotes des fonctions déterminées par l'équation (2) ont été évaluées par la méthode graphique de Rosenthal (1967). Les masses moléculaires et par conséquent les concentrations molaires des solutions d'acides fulviques n'étant pas connues, les taux de complexation ont été calculés en fonction de leur concentration en g/litre.

RÉSULTATS

1. *Répartition des concentrations du plomb et du mercure dans les sols genevois*

La répartition du plomb et du mercure dans les sols genevois est présentée dans la figure 1*a*) et *b*).

1.1. *Zone A*

Dans cette zone, les concentrations de plomb et de mercure sont comprises entre les valeurs suivantes:

Pb : entre 14 ppm et 250 ppm
Hg : entre < 0,05 ppm et 2,27 ppm

Les concentrations de ces métaux semblent avoir des valeurs aléatoires. Elles peuvent être considérées comme la résultante de plusieurs phénomènes indépendants, chacun d'eux provoquant sur la valeur observée des variations proportionnelles à ses fluctuations propres. Une tendance se dégage cependant: la concentration moyenne dans cette zone est d'environ 30% plus élevée que sur l'ensemble du territoire, avec un maximum dans la région de la Chapelle-Plan-les-Ouates. La raison de ces fluctuations tient principalement dans le fait que ces points ceinturent une zone urbaine, où l'activité humaine s'est développée sur une longue période historique, d'où possibilité d'accumulation, si l'on tient compte de ce que l'usage du plomb était déjà connu dans l'Antiquité.

Plus récemment, l'implantation d'une zone industrielle dans la région de la Praille est une explication vraisemblable pour les valeurs élevées trouvées dans la région de la Chapelle-Plan-les-Ouates, qui se trouve sous le vent. C'est également dans cette région que se trouvent les concentrations les plus élevées de mercure, ce qui tend à confirmer le caractère industriel des émissions.

1.2. *Zone B*

Dans cette zone, dont le centre est constitué par l'Usine d'incinération des ordures ménagères des Cheneviers, les concentrations de plomb et de mercure ont été mesurées sur deux axes perpendiculaires. On peut donc conclure que l'Usine d'incinération des Cheneviers, malgré son implantation relativement récente, a un effet significatif sur la concentration des métaux lourds dans les sols.

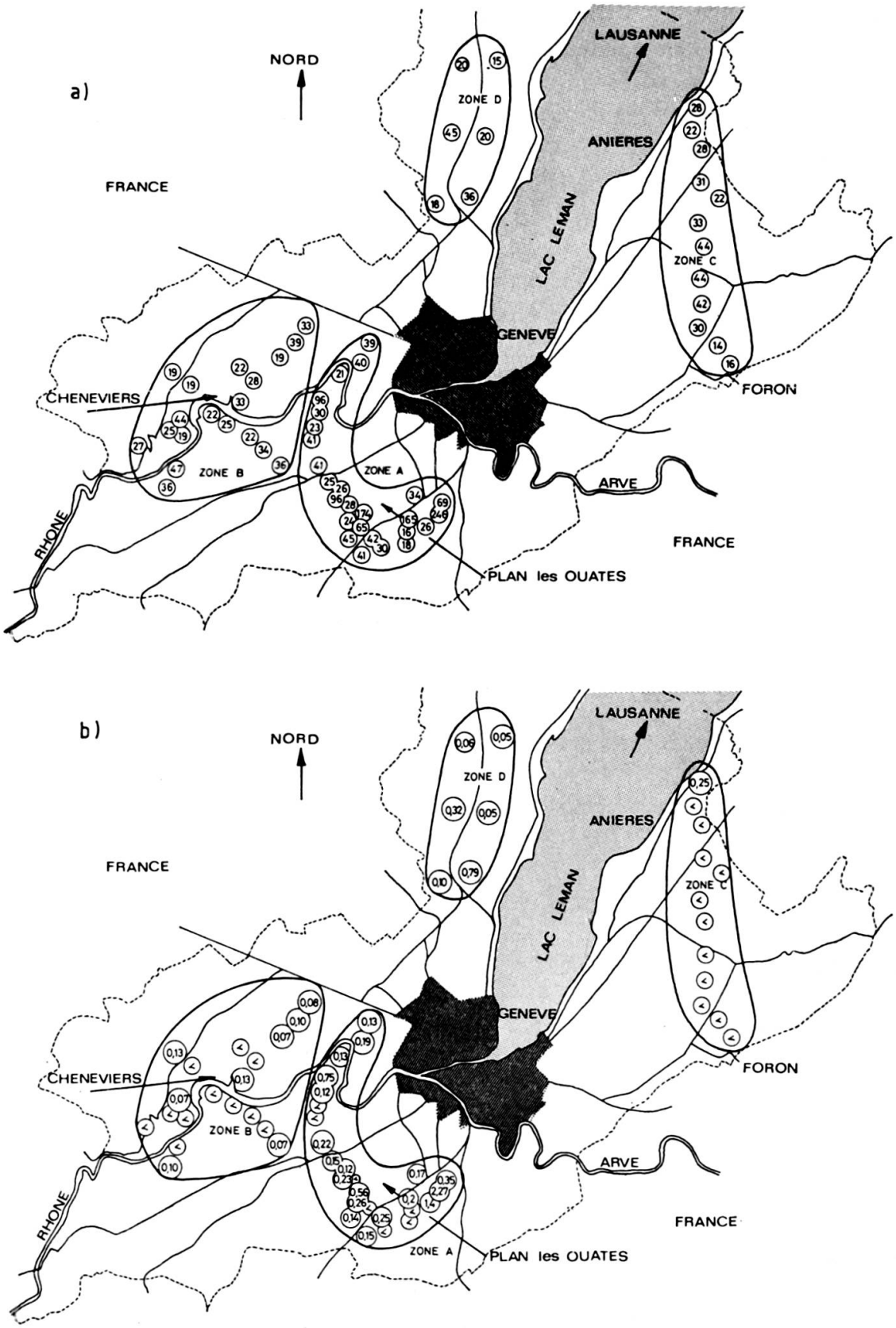

FIG. 1. — Répartition du plomb et du mercure dans les sols du bassin genevois: a. plomb (ppm); b. mercure (ppm). Limite de détection 0,05 ppm.

Du 27 septembre au 5 octobre 1977, les teneurs en mercure des fumées émises par cette usine avaient été déterminées. L'émission quotidienne moyenne était alors de 340 ± 190 g de mercure. On comprend ainsi mieux qu'une telle quantité puisse en si peu de temps montrer des effets d'accumulation au niveau des sols, cela dans l'axe des vents dominants.

1.3. *Zone C.*

La zone rurale sur l'axe Anières-Foron montre une moyenne des concentrations de plomb de l'ordre de 28 ppm, alors que la concentration en mercure est inférieure à la limite de sensibilité de la méthode de dosage (sauf pour le point d'Anières: 0,25 ppm de *Hg*).

1.4. *Zone D.*

Les résultats des dosages de plomb et de mercure le long de l'autoroute Lausanne-Genève montrent une corrélation significative entre la distance de prélèvement et la concentration.

Cependant, au-delà de 50 m, les concentrations tendent à retrouver des valeurs que l'on peut qualifier de naturelles, c'est-à-dire la moyenne estimée en zone rurale (fig. 2*a*, *b*, *c*). Une inconnue demeure cependant: c'est l'effet à long terme de la circulation routière sur l'étendue de la zone atteinte.

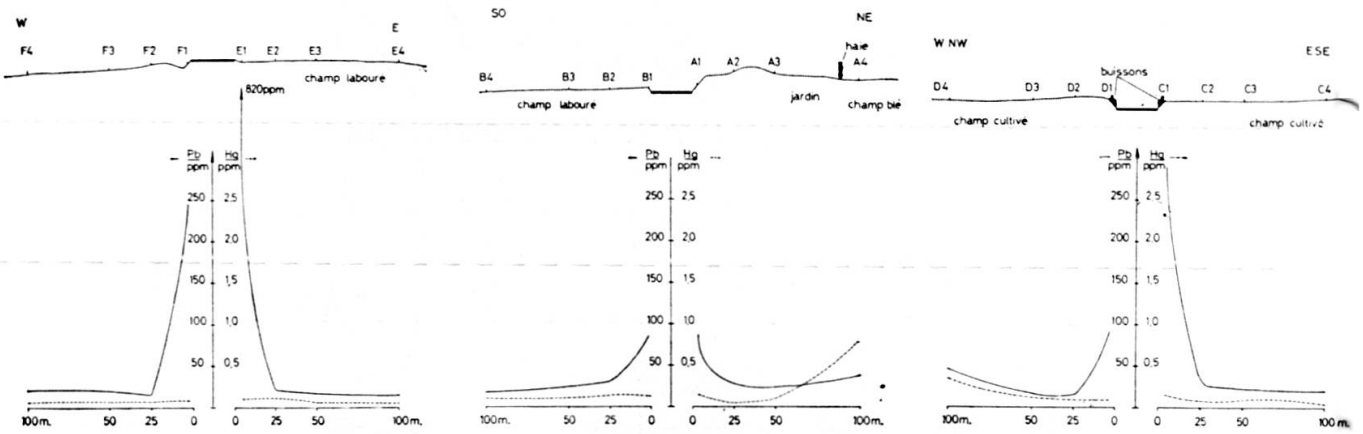

FIG. 2. — Répartitions types des concentrations de plomb et de mercure aux abords de l'autoroute Lausanne-Genève.

La figure 2*a*, *b*, *c* représente 3 exemples de répartition des concentrations de plomb et de mercure (axe vertical), en fonction de la distance de prélèvement (en mètres, axe horizontal) des échantillons de terre à partir du bord de l'autoroute, ainsi que l'influence du profil des bordures (partie supérieure des graphiques). La chute de la contamination est rapide entre 0 et 25 m de part et d'autre de la route, pour atteindre un niveau stable à partir de 50 m, quel que soit le profil en travers.

2. *Répartition du plomb et du cadmium en fonction de la densité des fractions.*

Les profils de répartition des fractions de terre selon leur densité sont donnés à la figure 3.

On a reporté dans chaque graphique sous forme de surface tramée le pourcentage de chaque fraction de terre de densités comprises entre:

- 2,0 et 2,2
- 2,2 et 2,4
- 2,4 et 2,55
- 2,55 et 2,66
- 2,66 et 2,75
- 2,75 et 2,95

Pour chaque fraction, les teneurs en plomb total et en cadmium total par rapport aux teneurs totales de l'échantillon ont été déterminées. Elles sont représentées respectivement par une colonne noire et une colonne blanche. La concentration de plomb et de cadmium est également donnée sous forme de trait plein et de traitillé pour chaque fraction.

Les 8 échantillons de référence proviennent de deux régions différentes:

1. Environs de l'usine des Cheneviers (terres 70, 77, 78, 87).

La terre n° 70 (491.750/117.100) *[1]

a été prélevée au nord-est de l'usine des Cheneviers, sur la rive gauche du Rhône, en terrain plat et agricole.

La terre n° 77 (492.100/117.300)

a été prélevée sur le terrain de la station d'épuration du Nant d'Avril.

La terre n° 78 (492.650/117.950)

a été prélevée à Peney-Dessous, en lisière de la forêt.

La terre n° 87 (489.100/115.940)

provient de la région sud-sud ouest de l'usine des Cheneviers, à 400 m du cimetière de Dardagny au lieu-dit « Fin ». Le terrain est dégagé.

2. Dans l'axe Anières-Foron (terres n°s 50, 53, 59, 61).

La terre n° 50 (507.125/126.975)

a été prélevée sur le terrain des Services Industriels (Service des Eaux) à Anières. Il est dégagé et situé en bordure du lac.

---

* [1] Selon le système de coordonnées du Service topographique fédéral, Wabern.

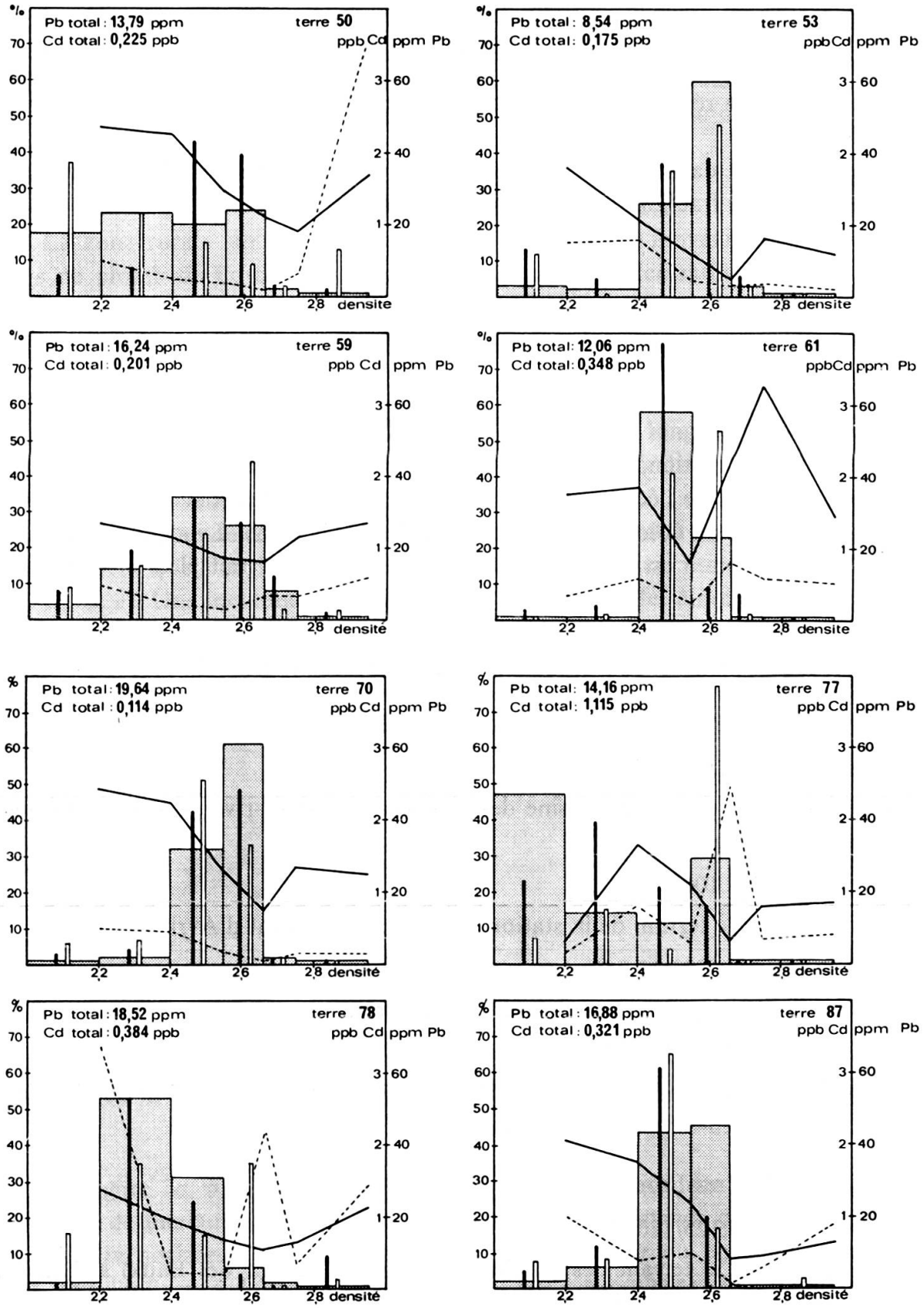

FIG. 3. — Répartition du plomb et du cadmium en fonction de la densité des fractions.
——— *Pb* (ppm) ■ % de *Pb* par rapport au total
– – – – *Cd* (ppb) □ % de *Cd* par rapport au total
En tramé: part représentée par chaque fraction relativement à la masse totale de terre introduite dans le gradient de densité (1 g).

La terre n° 53 (507.560/124.340)

a été prélevée dans un champs au lieu-dit « Mouilles », en terrain dégagé, à 400 m de la route de Thonon, à l'est de Corsier.

La terre n° 59 (507.350/119.300)

a été prélevée à 25 m en bordure de la route de Jussy, à l'ouest de Presinge, au lieu-dit « l'Avenir », en région agricole.

La terre n° 61 (508.300/118.020)

a été prélevée au nord de Ville-la-Grand, à 100 m au nord du poste de douane, à 5 m en bordure de route. Les terrains sont encore du type agricole.

On peut considérer que les fractions les plus denses sont les fractions minérales, celles qui renferment les silicates et les carbonates, par opposition aux fractions légères qui sont essentiellement constituées par des composés organiques: (fig. 4).

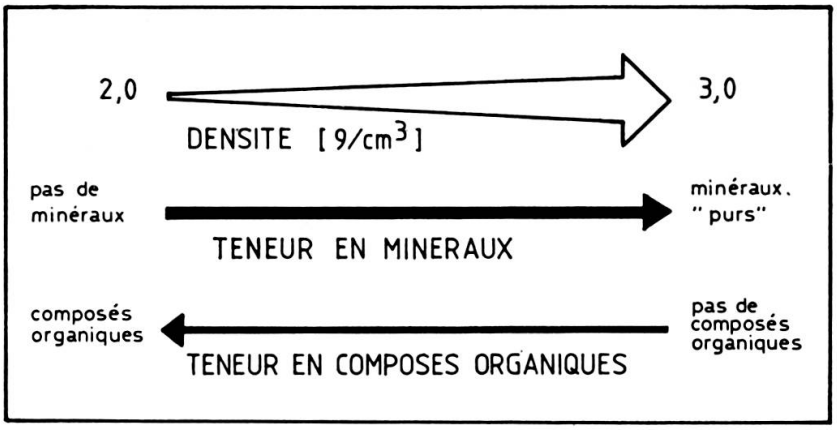

FIG. 4. — Schéma de répartition des matières minérales et des matières organiques en fonction du gradient de la densité.

Ainsi la terre n° 70 est elle riche en composés minéraux sur lesquels des composés organiques se sont fixés par absorption. Les fractions organiques sont en faibles proportions, mais leur concentration de plomb et de cadmium est élevée.

La terre n° 77 a une fraction importante de composés organiques (env. 48%). Ceux-ci renferment une faible concentration de métaux lourds.

Il en va de même pour la terre n° 78. Cela se comprend puisqu'elle est constituée essentiellement d'humus prélevés en lisière de forêt.

La terre n° 87 est analogue à la terre n° 70.

Les quatre autres échantillons sont typiques d'une terre riche en matières organiques (n° 50) et de terres dont les proportions de matériaux minéraux sont élevées (n° 59, 61, 53).

Les conclusions suivantes peuvent être tirées de l'analyse de la figure 4:

a) les fractions les plus légères (densité < 2,4) constituent la majeure partie des substances organiques (acides fulviques et humiques) présentes dans les sols. Les fractions les plus lourdes (densité > 2,4) contiennent la majeure partie des substances minérales contenues dans les sols;

b) la répartition du plomb et du cadmium montre une tendance à l'accumulation, en masse absolue, dans les fractions minérales, cependant;

c) la concentration, par unité de poids, est presque toujours plus forte dans les fractions organiques.

Il résulte de ces constatations qu'une fraction importante des métaux lourds se trouve dans les sols sous forme relativement insoluble, mais qu'une fraction non-négligeable se trouve complexée par les matières organiques, ce qui a pour conséquence la possibilité d'être métabolisée par des micro-organismes du sol d'une part, par les végétaux, ainsi que par la microfaune (Vers, Arthropodes et Mollusques) d'autre part.

La partie organique des sols représente entre 8 et 50% des différentes terres analysées, son influence peut devenir prépondérante selon les cas.

C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude des propriétés des composants solubles des matières organiques des sols, ainsi que la mise au point d'une méthodologie permettant de les caractériser, et par là de prévoir leur comportement face aux contaminations par les métaux lourds.

3. *Séparation des différents composants des matières organiques des sols.*

La chromatographie sur échangeur d'ions des extraits organiques de différentes terres a donné des profils du type de ceux présentés dans la figure 5.

Les profils, pour toutes les terres étudiées, ont été analogues, soit:

— 1 pic de substances acido-solubles, représentant environ 90% du total, appelé « acides fulviques » (dans certains cas, ce pic peut être dédoublé);

— 1 pic intermédiaire, acido-soluble, mais retardé par rapport au premier, probablement du fait de la présence d'une certaine quantité de groupements basiques échangeables provenant des résidus de dégradation protéiques, par exemple, mais non identifiés encore;

— 1 pic de substances alcali-solubles, représentant une faible fraction (2-5%) du total, appelé « acides humiques ».

Les proportions des différents pics sont variables, et caractéristiques de la nature des sols d'où proviennent les échantillons.

Il est d'ailleurs à noter que dans des expériences subséquentes, les terres ont été lyophilisées et non plus séchées à 105°C. La proportion de matières organiques

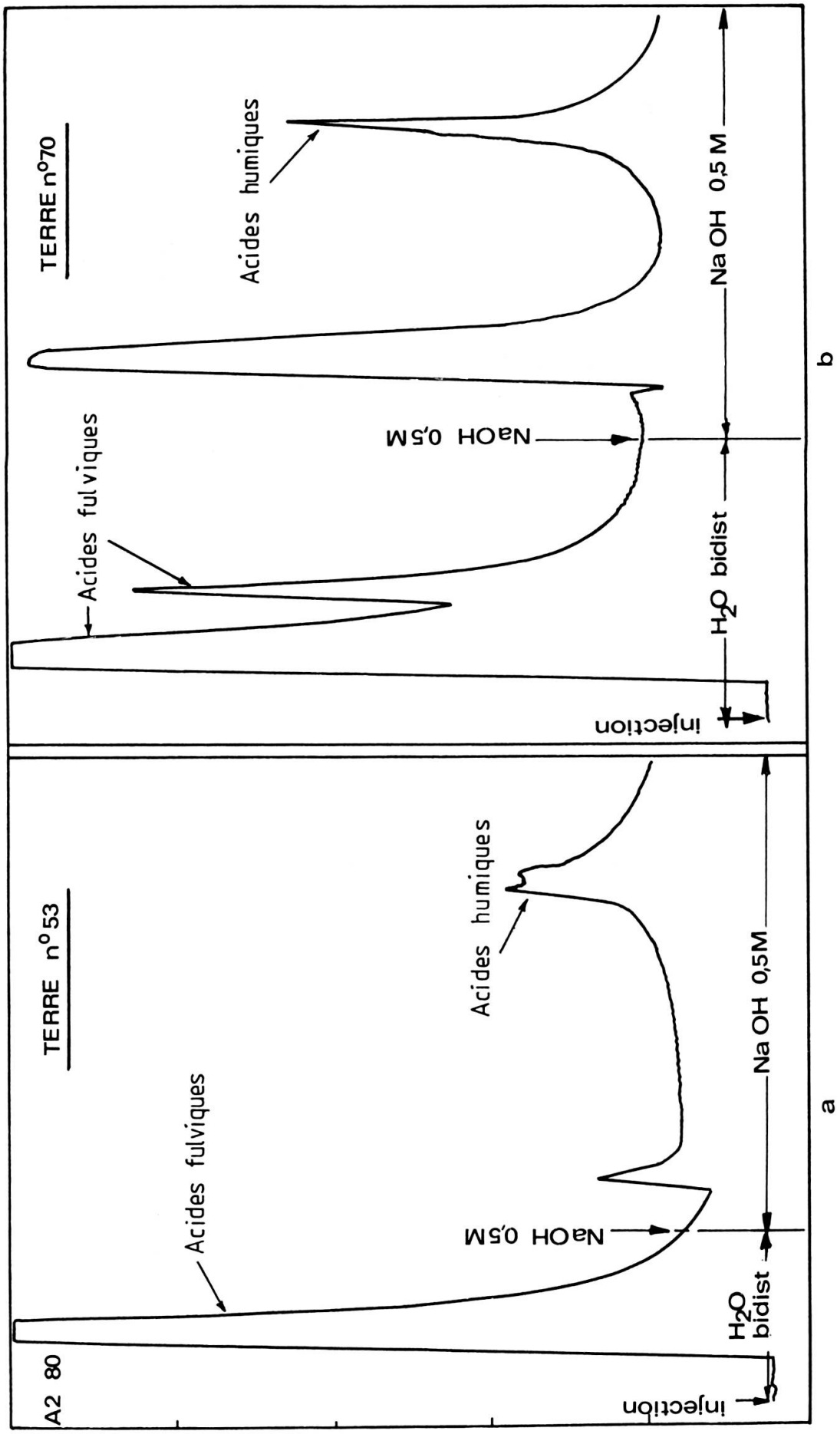

FIG. 5. — Chromatographie des matières organiques extraites des terres par NaOH 0,5 *M* sur DOWEX 50 W × 8 sous forme protonée. Colonne: 2 cm Ø, 20 cm hauteur, débit : 400 ml/heure

constituant la fraction « acides humiques » a notablement augmenté, jusqu'à représenter la moitié de la masse totale de matières organiques extraites.

Une mise au point de techniques plus appropriées aux extractions des matières organiques est en cours.

Cette méthode semble être très utile pour caractériser les propriétés complexantes des terres.

4. *Propriétés de complexation des acides fulviques par le plomb.*

Les pics principaux (acides fulviques) des différentes terres chromatographiées ont été isolés, et leurs propriétés complexantes vis-à-vis du plomb, étudiées.

De façon générale, les allures des courbes établies d'après l'équation de Scatchard sont comparables; des exemples sont présentés dans la figure 6.

Nous avons affaire soit à des ligands comportant 2 types de sites de fixation, soit 2 types de ligands distincts présents sous forme de mélange! Le premier site [1] présentant une constante d'affinité relativement forte (env. 10^5), le second [2] ayant une constante d'affinité plus faible d'environ 1 à 2 ordres de grandeur (10^3-10^4).

Un résumé des différentes valeurs des constantes d'affinités et de la quantité de sites de fixation de différents types d'extraits par gramme de matière organique est présenté dans la table I.

TABLE I. — *Constantes apparentes d'affinité du plomb pour les acides fulviques, et nombre de sites de fixation par unité de poids.*

terre n°	K_1	n_1	K_2	n_2
50	$1{,}4.10^5$	$3{,}2.10^{-5}$	$1{,}1.10^4$	$2{,}2.10^{-4}$
59	$4{,}8.10^4$	$4{,}4.10^{-5}$	—	—
61	$1{,}8.10^5$	$1{,}7.10^{-5}$	$6{,}9.10^3$	$2{,}5.10^{-4}$
70	$1{,}8.10^5$	$1{,}8.10^{-5}$	$3{,}7.10^4$	$7{,}2.10^{-5}$
77	$1{,}4.10^5$	$3{,}2.10^{-5}$	$7{,}9.10^3$	$2{,}5.10^{-4}$
87	$2{,}2.10^5$	$1{,}6.10^{-5}$	$5{,}35.10^3$	$2{,}15.10^{-4}$

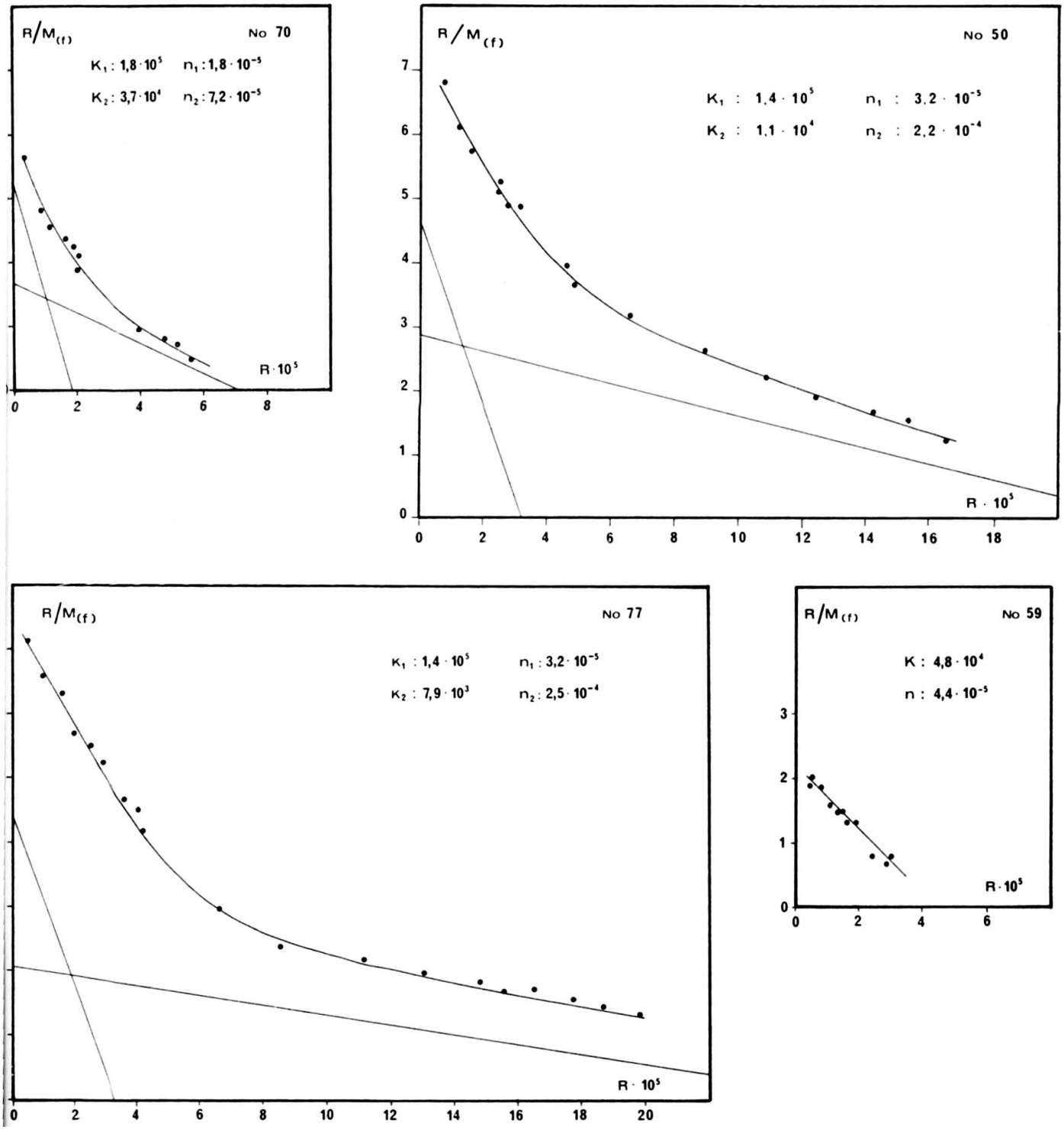

FIG. 6. — Exemples de représentations graphiques des fonctions définies par l'équation de Scatchard pour l'estimation des constantes apparentes d'affinité du plomb à l'égard des acides fulviques.

CONCLUSION

En conclusion, nous pouvons dégager les faits suivants:

1) les sols proches des grandes voies de communication ou des zones d'intense activité humaine sont susceptibles d'être contaminés par les métaux lourds;

2) l'effet de cette contamination sur les systèmes vivants va dépendre de la faculté de rétention des métaux lourds par les sols;

3) les métaux lourds accessibles aux systèmes vivants (microorganismes, microfaunes, végétaux) sont fixés par les fractions organiques des sols (acides humiques et principalement fulviques);

4) les sols à intense activité biologique (zones cultivées) sont plus riches en matières organiques que les sols non-cultivés, ils sont donc plus aptes à fixer les métaux lourds;

5) il est possible d'appliquer une méthode permettant d'évaluer la sensibilité potentielle d'un sol face aux immissions des métaux lourds.

BIBLIOGRAPHIE

[1] LANDRY, J.-Cl. et M. LEVENTAL, (1980). *Arch. Sc.*
[2] ZATKA, V. J. (1978). *Anal. Chem.*, 50, p. 538-541.
[3] CAMACK, G. D. and M. A. EVENSON, (1979). *Anal. Chem.*, 51, p. 907-911.
[4] PILKINGTON, E. S. and L. J. WANEN, (1979). *Environ Sci. Tech.*, 13, p. 295-299
[5] SCATCHARD, G. (1949). *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 51, p. 660-672.
[6] ROSENTHAL, H. E. (1967). *Anal. Biochem.*, 20, p. 525-532.

Remerciements

Les auteurs remercient Mmes C. Poncioni, M. Golay, A. de Perrot pour leur collaboration technique relative à la méthodologie. Leur gratitude va également à M. Y. Janin, Mmes A.-L. Burer, N. Perruchoud, J. Jaccard et A. Jetzer pour leur aide.