

Micropolluants métalliques et organiques : les échanges Eau - Sédiments

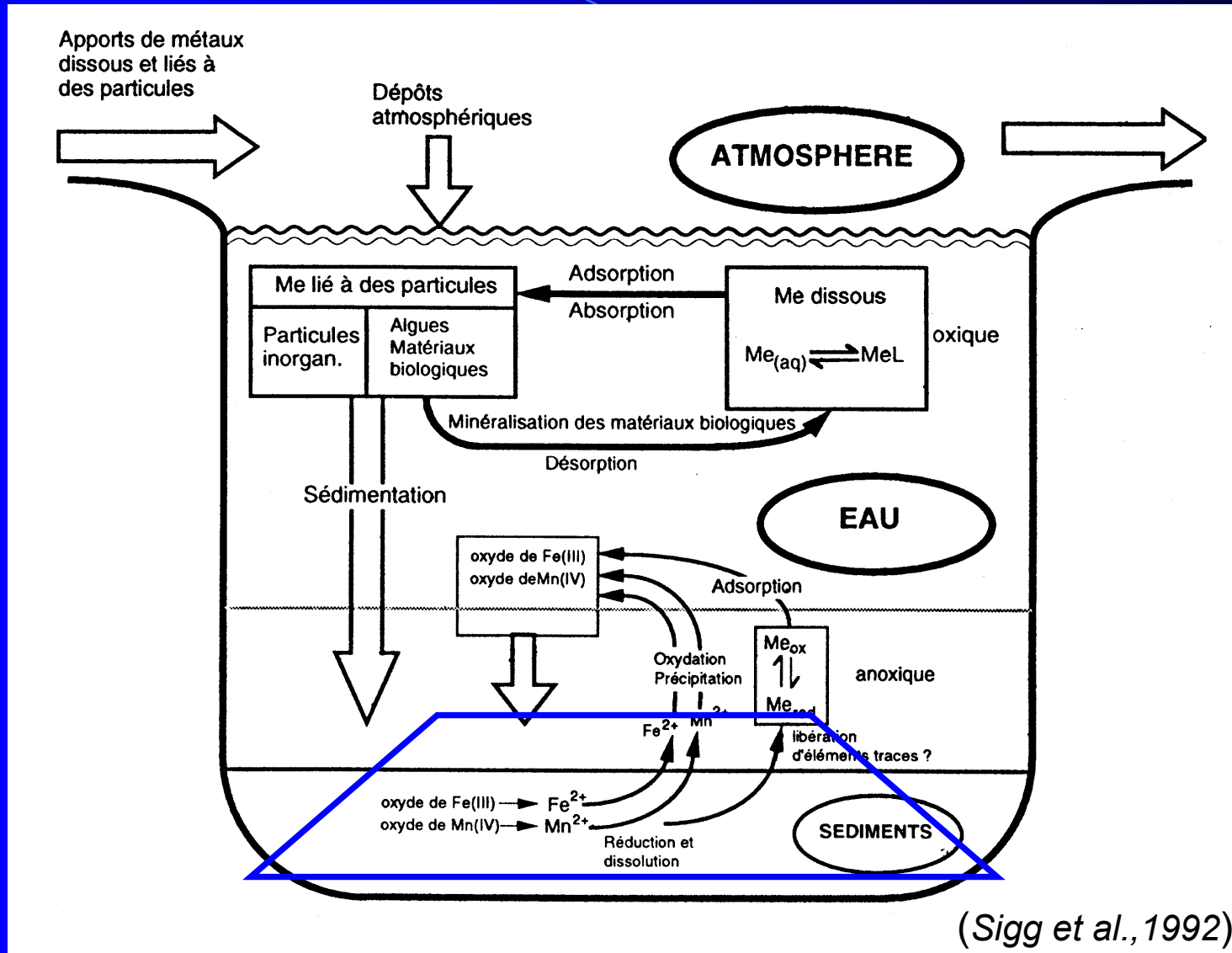
Baghdad OUDDANE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE
UMR CNRS 8110 , Equipe de Chimie Analytique et Marine, Bat C8
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex - France-



Rencontres Scientifiques de Agence de l'Eau Artois Picardie – 29 novembre 2007

Cycle des contaminants dans l'environnement aquatique



Contamination et Toxicité

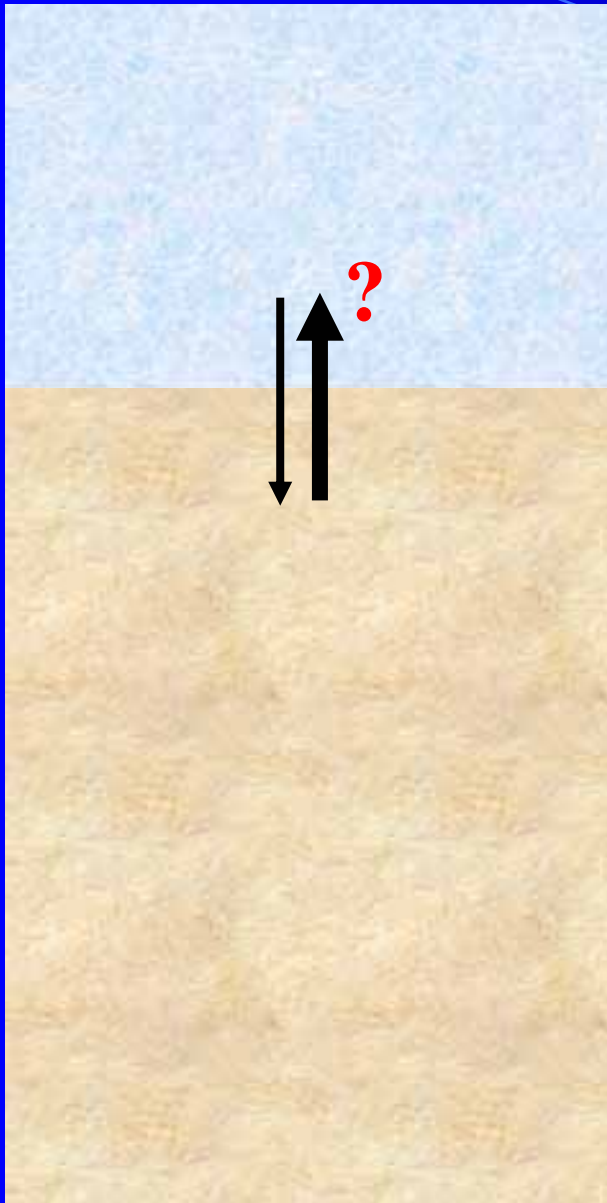
Chimie

nature et état de la contamination
présence de phases pièges

ex les sulfures pour Hg, Cd, Cu et Pb

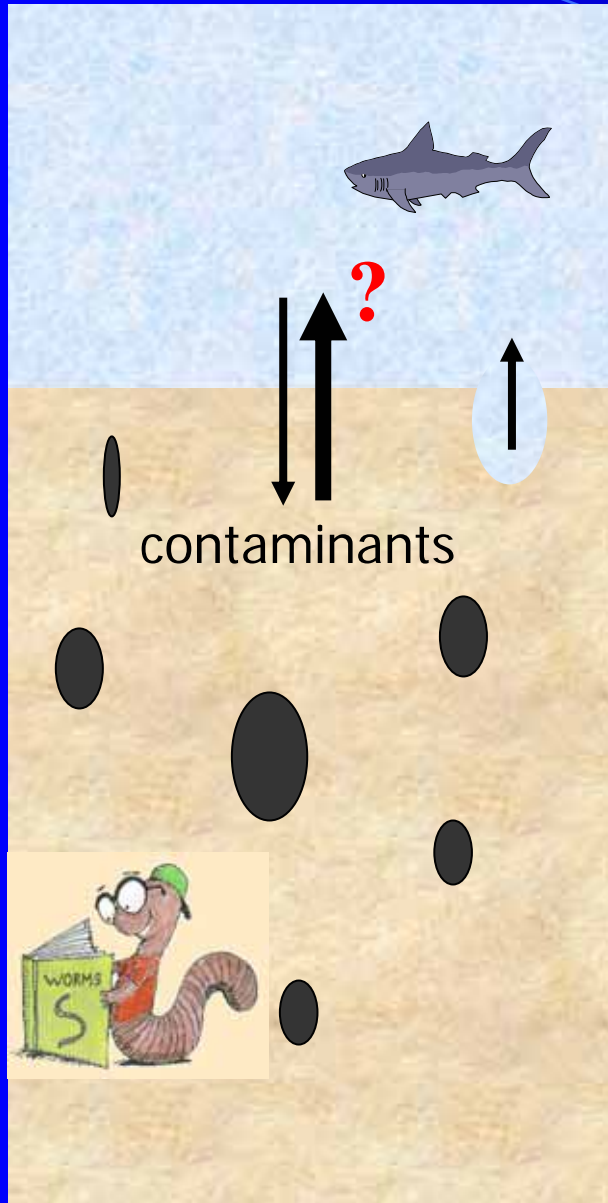
toxicité dépend de la mobilité des contaminants

colonne d'eau



sédiment

colonne d'eau



sédiment

Contamination et Toxicité

Chimie

nature et état de la contamination

présence de phases pièges

ex les sulfures pour Hg, Cd, Cu et Pb

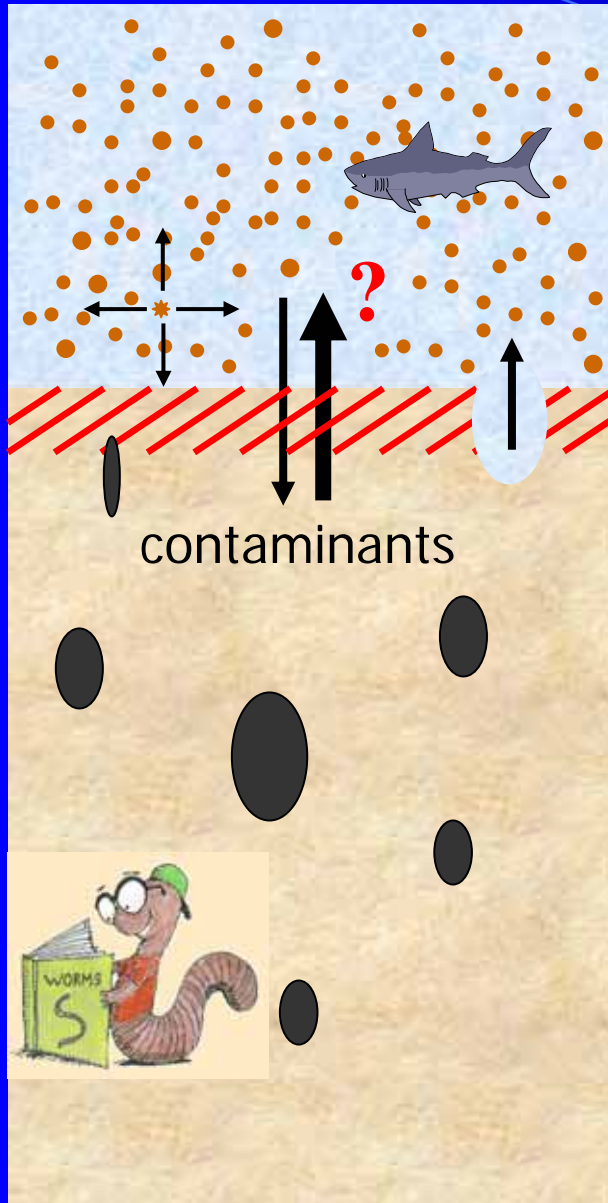
toxicité dépend de la mobilité des contaminants

Biologie

impact sur le vivant et bioaccumulation

bioturbation

colonne d'eau



sédiment

Contamination et Toxicité

Chimie

nature et état de la contamination

présence de phases pièges

ex les sulfures pour Hg, Cd, Cu et Pb

toxicité dépend de la mobilité des contaminants

Biologie

impact sur le vivant et bioaccumulation

bioturbation

Géologie

Remise en suspension du sédiment

influence du dragage et du curage

influence des marées, du batillage

colonne d'eau

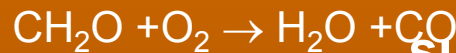
Me liés à des particules minérales ou organiques

Me disponible

- oxydation
- dissolution/précipitation
- adsorption sur particules



Réduction de l'oxygène



Remise en

suspension du sédiment

Activité bactérienne

Instauration de l'anoxie

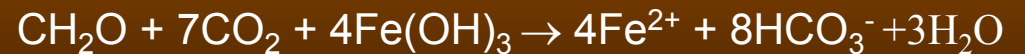
Dénitrification



Réduction des (hydr)oxydes de manganèse

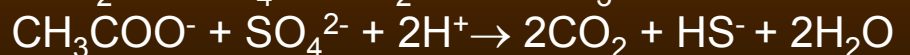


Réduction des (hydr)oxydes de fer



Réduction des sulfates

Modification de la réactivité du sédiment

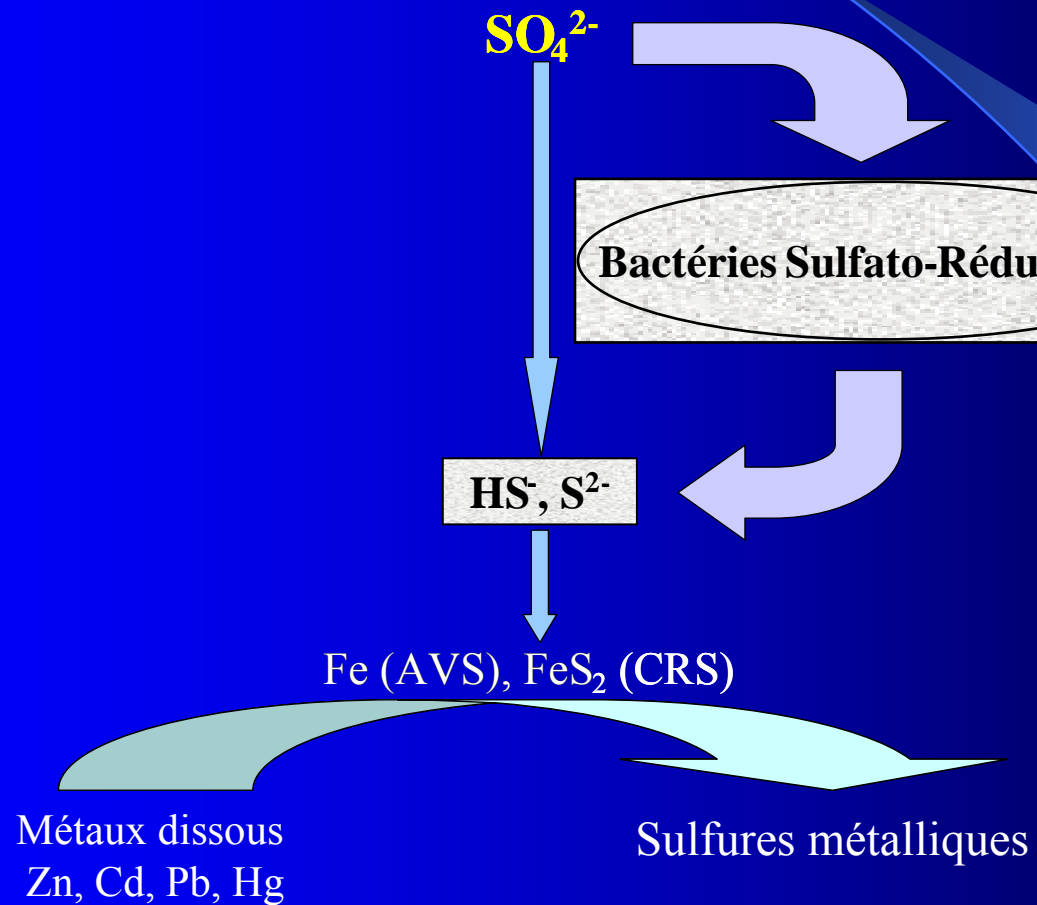


sédiment



La diagenèse précoce des sédiments

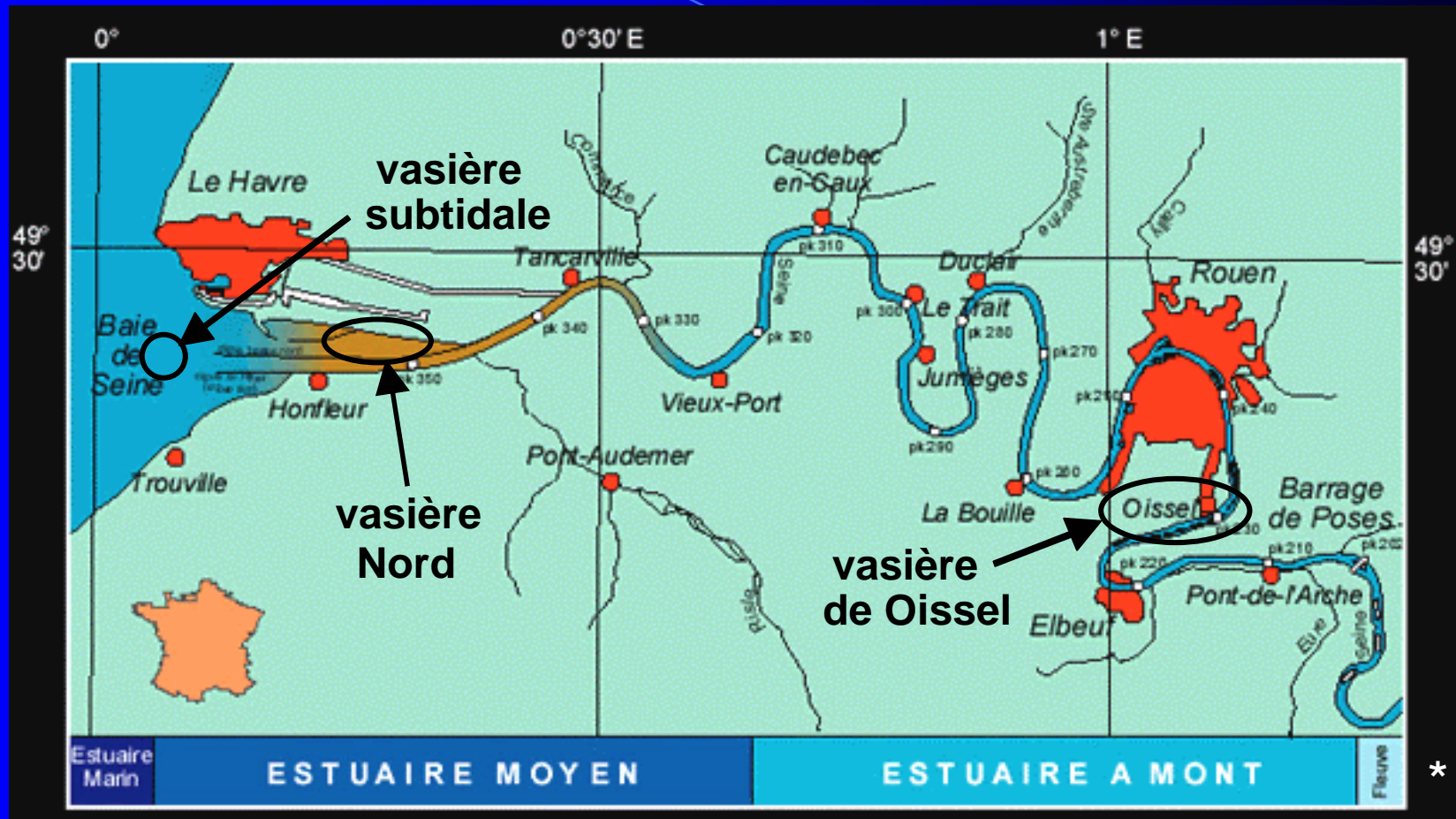
Devenir des contaminants métalliques lié au devenir des phases supports :
Matière organique, (hydr)oxydes de fer et de manganèse, sulfures ...



Stratégie de prélèvement



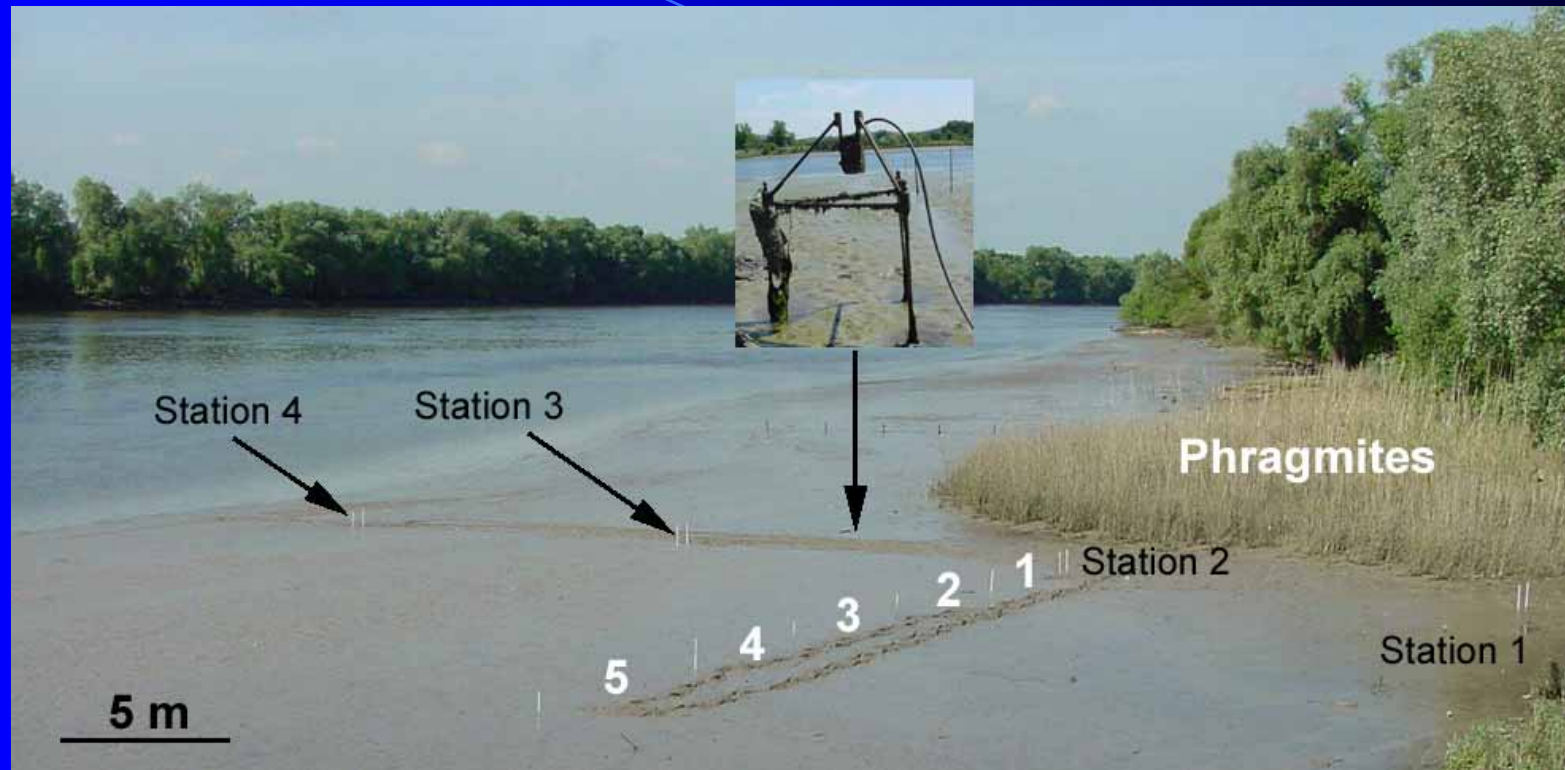
Sites de prélèvement : l'Estuaire de la Seine



3 sites d'études retenus selon un gradient de salinité

* d'après Guezennec *et al.*, 1999

Vasière de Oissel



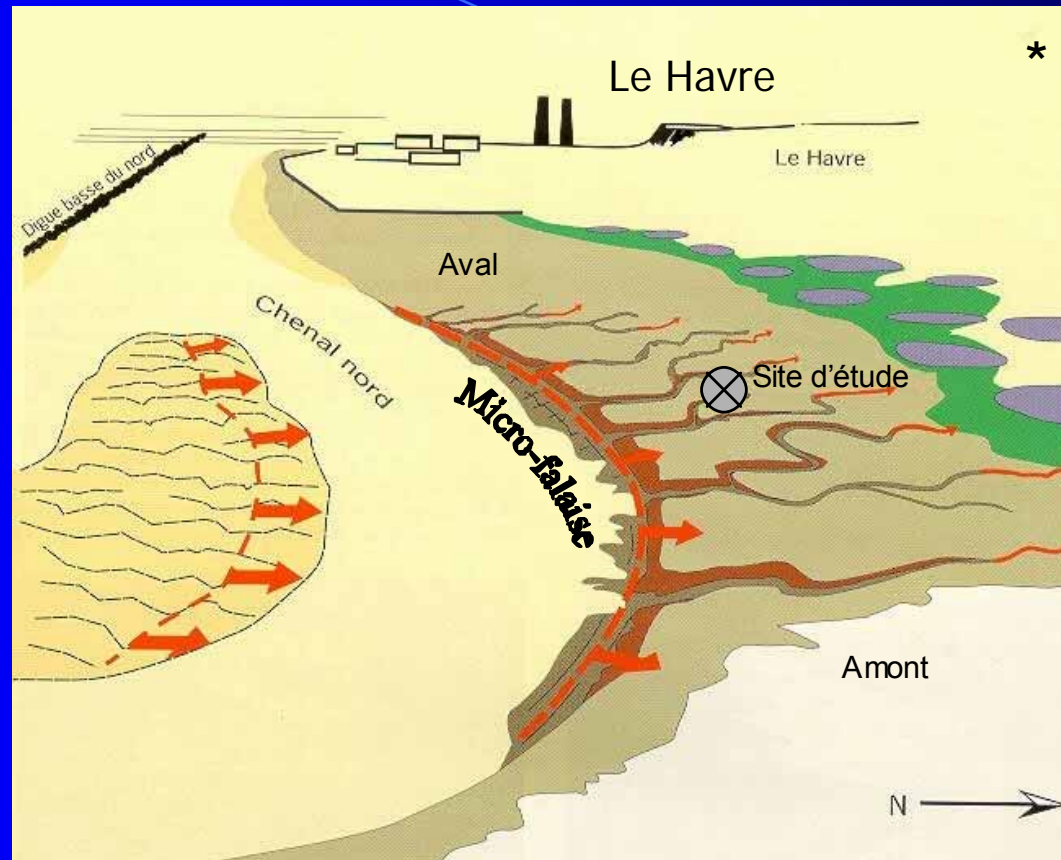
Vasière amont d'eau douce

Longueur * Largeur = 250 * 75 m

Formation récente (1981)

Vasière immergée pendant la crue hivernale

Vasière Nord



* d'après Lesourd, 2000

Vasière intertidale soumise à la marée dynamique et saline

Superficie = 320 ha

Dynamique sédimentaire est liée à celle du bouchon vaseux de la colonne d'eau

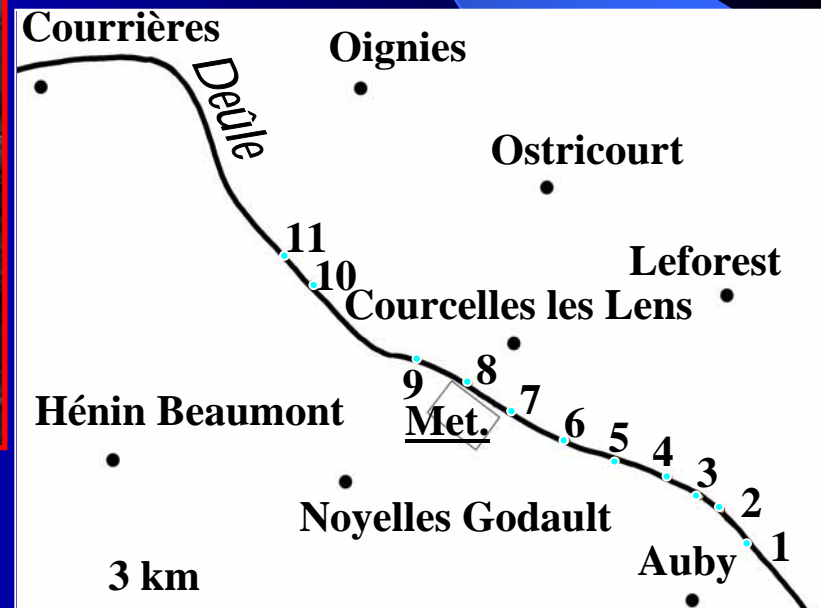
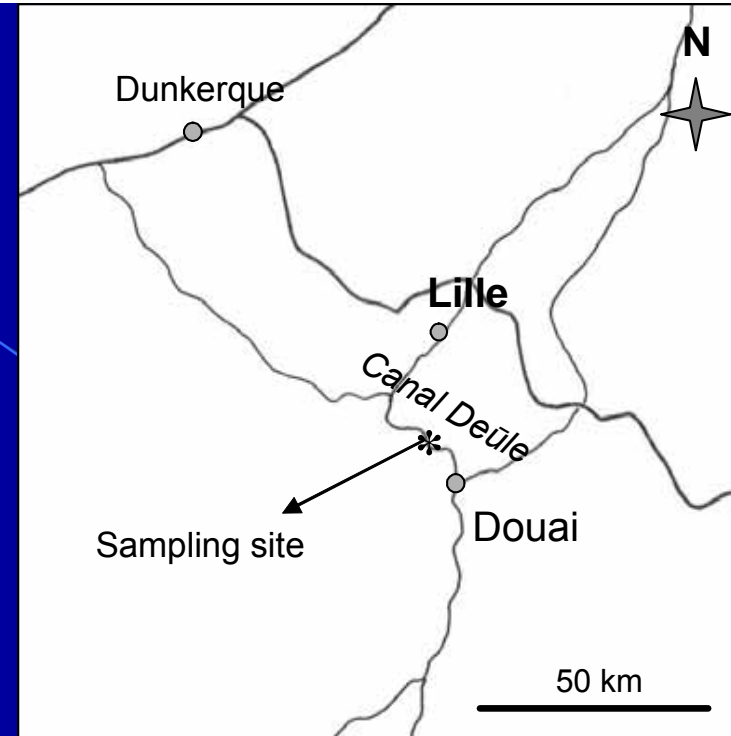
Vasière Subtidale (Baie de Seine)



Vasière subtidale, toujours immergée

Prélèvements réalisés à partir du navire océanographique « Côte de la Manche »

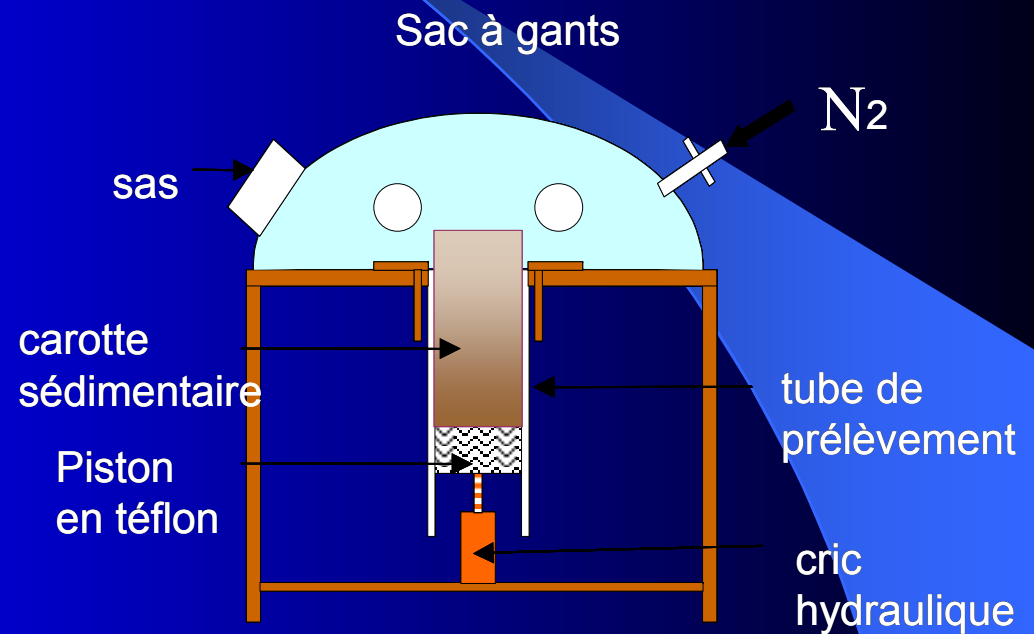
Site pollué « Canal de la Deule » Ancienne usine Métaleurop



Techniques de prélèvement : carottes

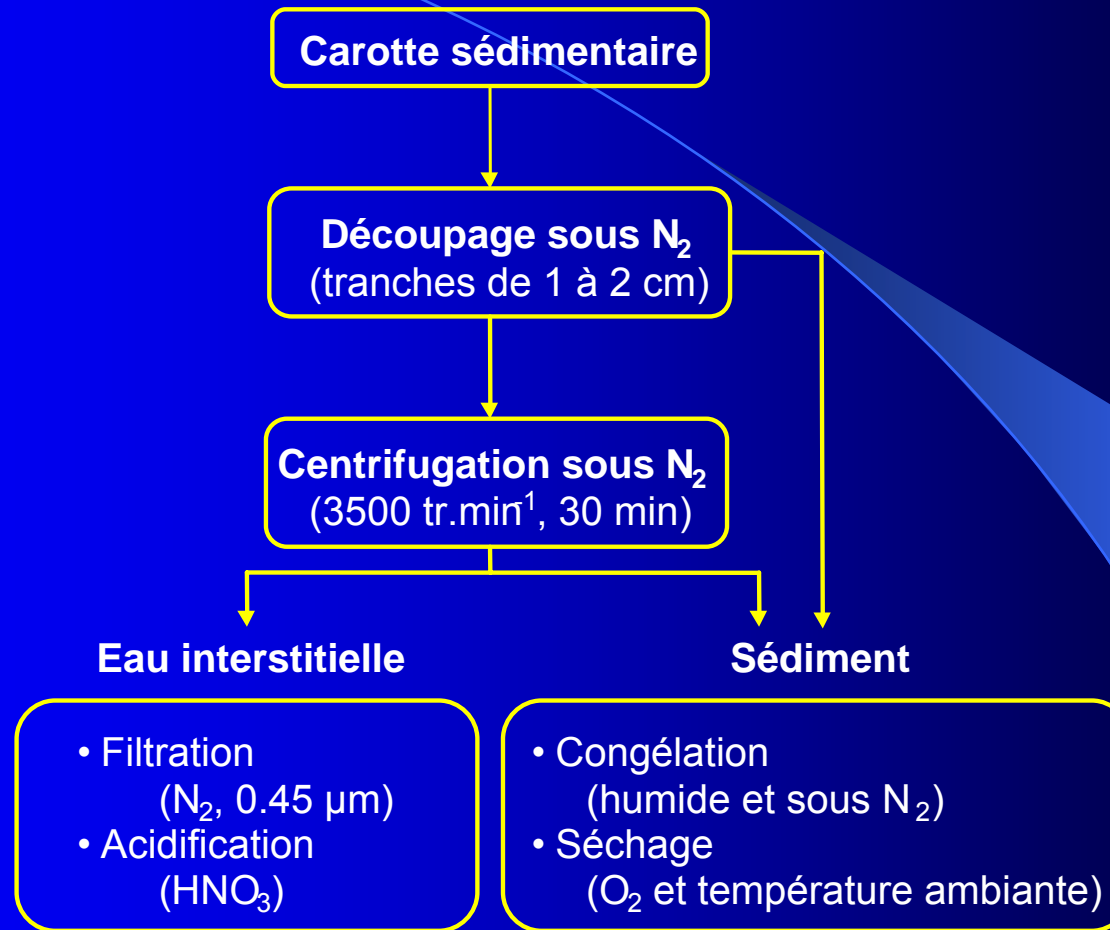


Carotte sédimentaire
(~ 30 cm)



Découpe des carottes sédimentaires
sous atmosphère inerte

Techniques de prélèvement : carottes

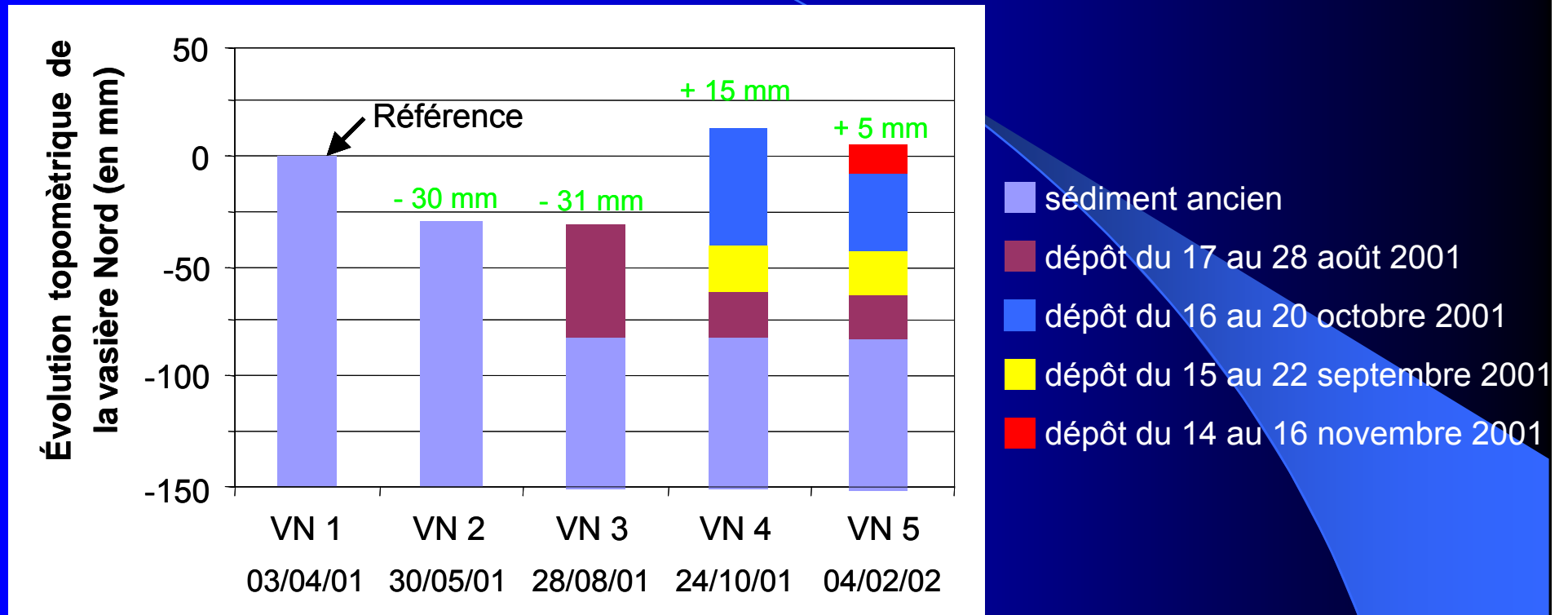


Étude des mécanismes diagenétiques

Contamination métallique des sédiments
Spéciation des sulfures particulaires

Étude de la diagenèse précoce des sédiments

Exemple de la vasière Nord : aspect géologique



* d'après Deloffre *et al.*, 2003

Identification des différents dépôts

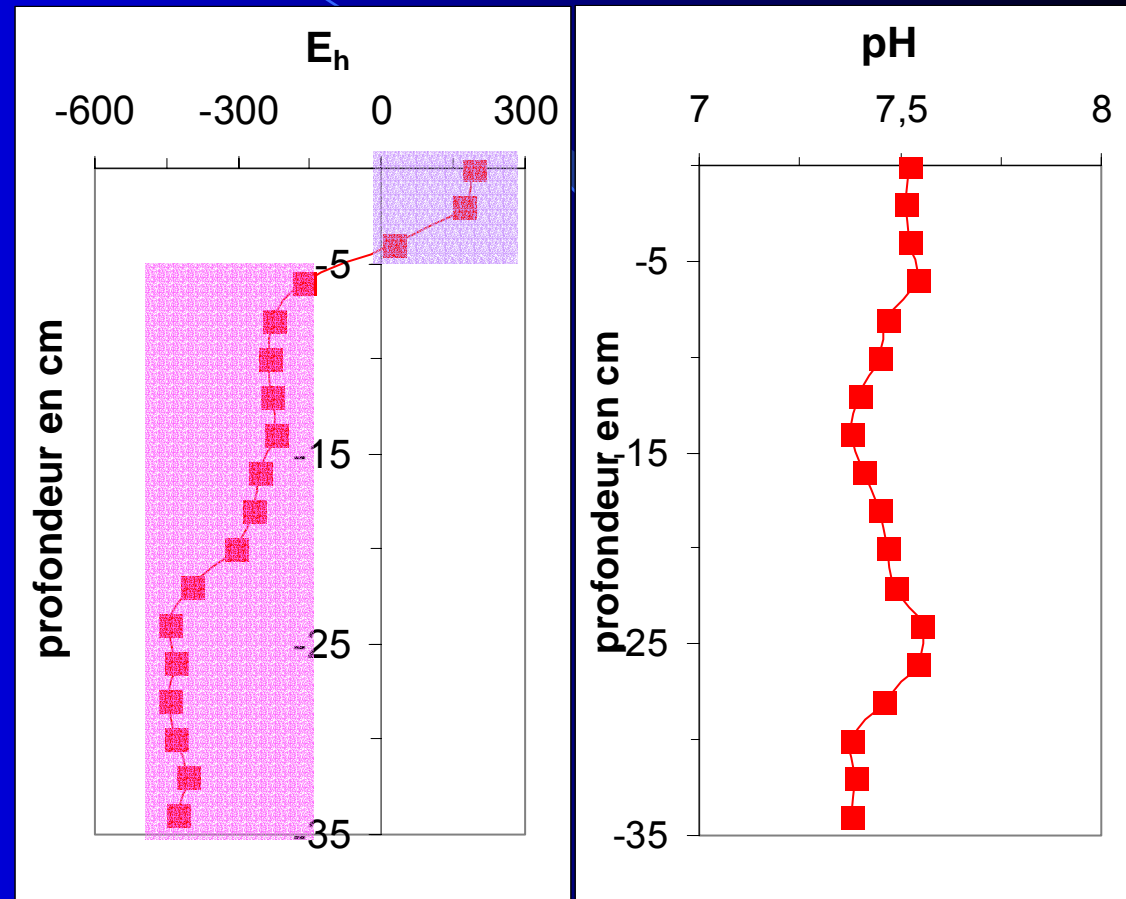
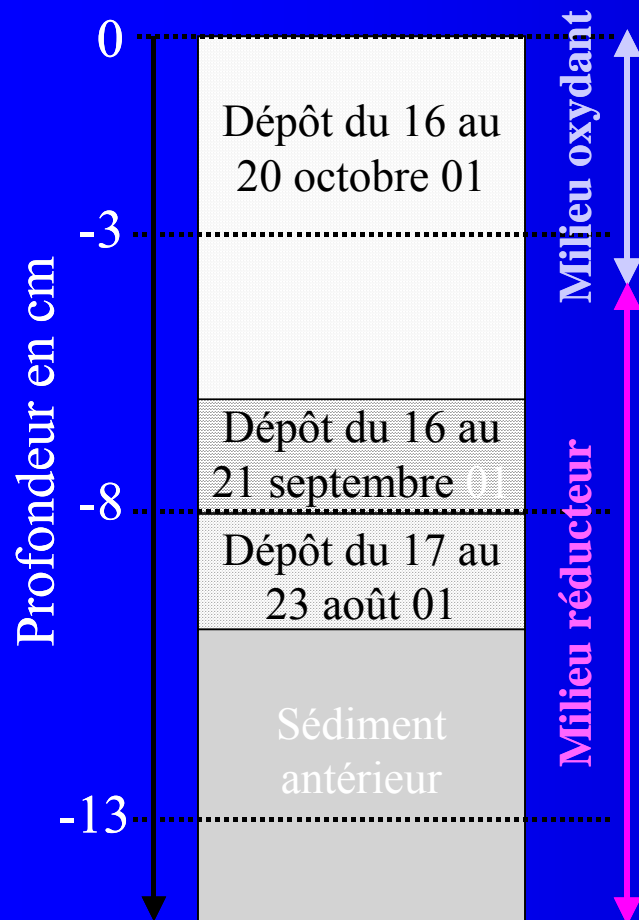


Age du matériel sédimentaire

Idee de la rapidité des processus

Étude de la diagenèse précoce des sédiments

Identification des processus diagenétiques : Paramètres physico-chimiques

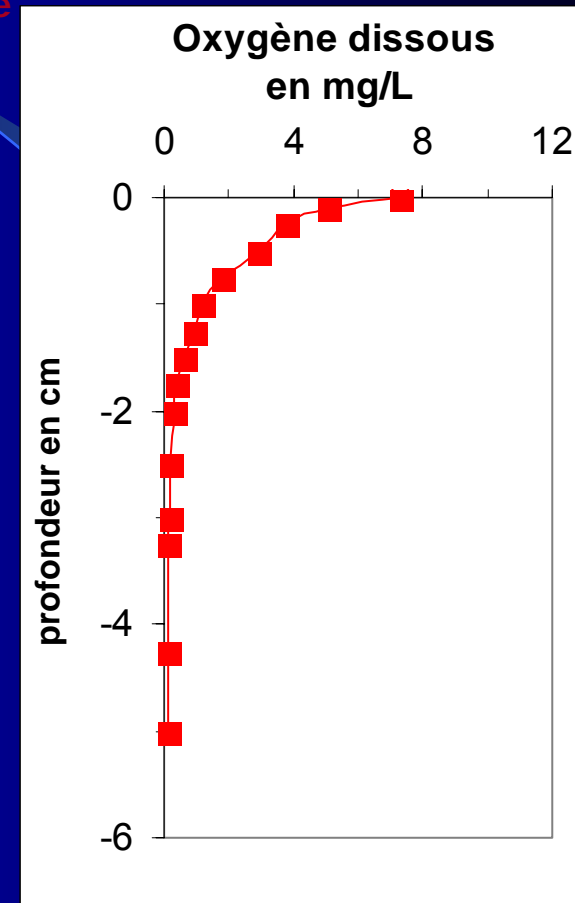
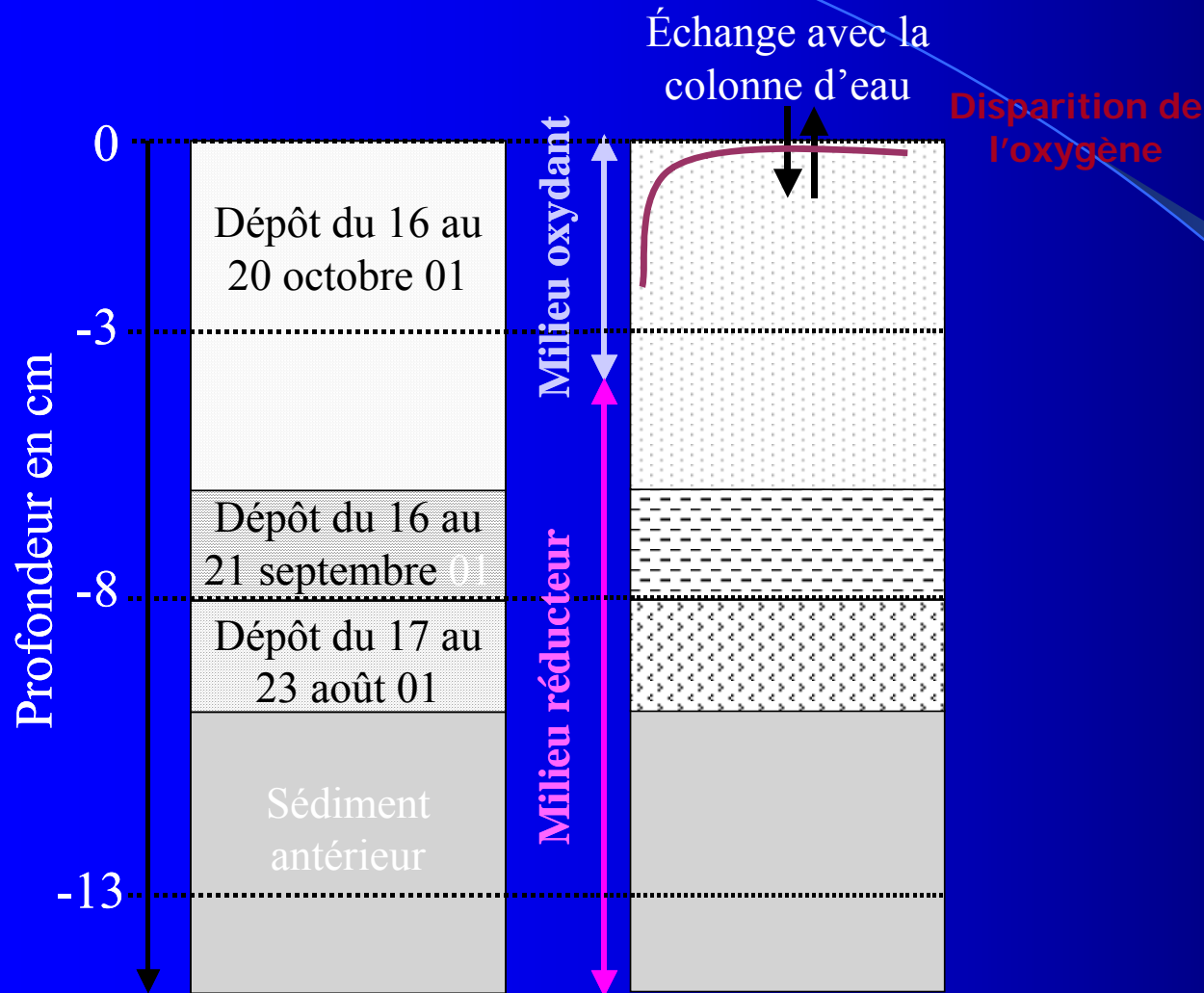


Exemple de la vasière Nord
mission VN 4 : 24 octobre 2001

Colonne sédimentaire est un milieu tamponné

Étude de la diagenèse précoce des sédiments

Identification des processus diagenétiques : Minéralisation de la matière organique

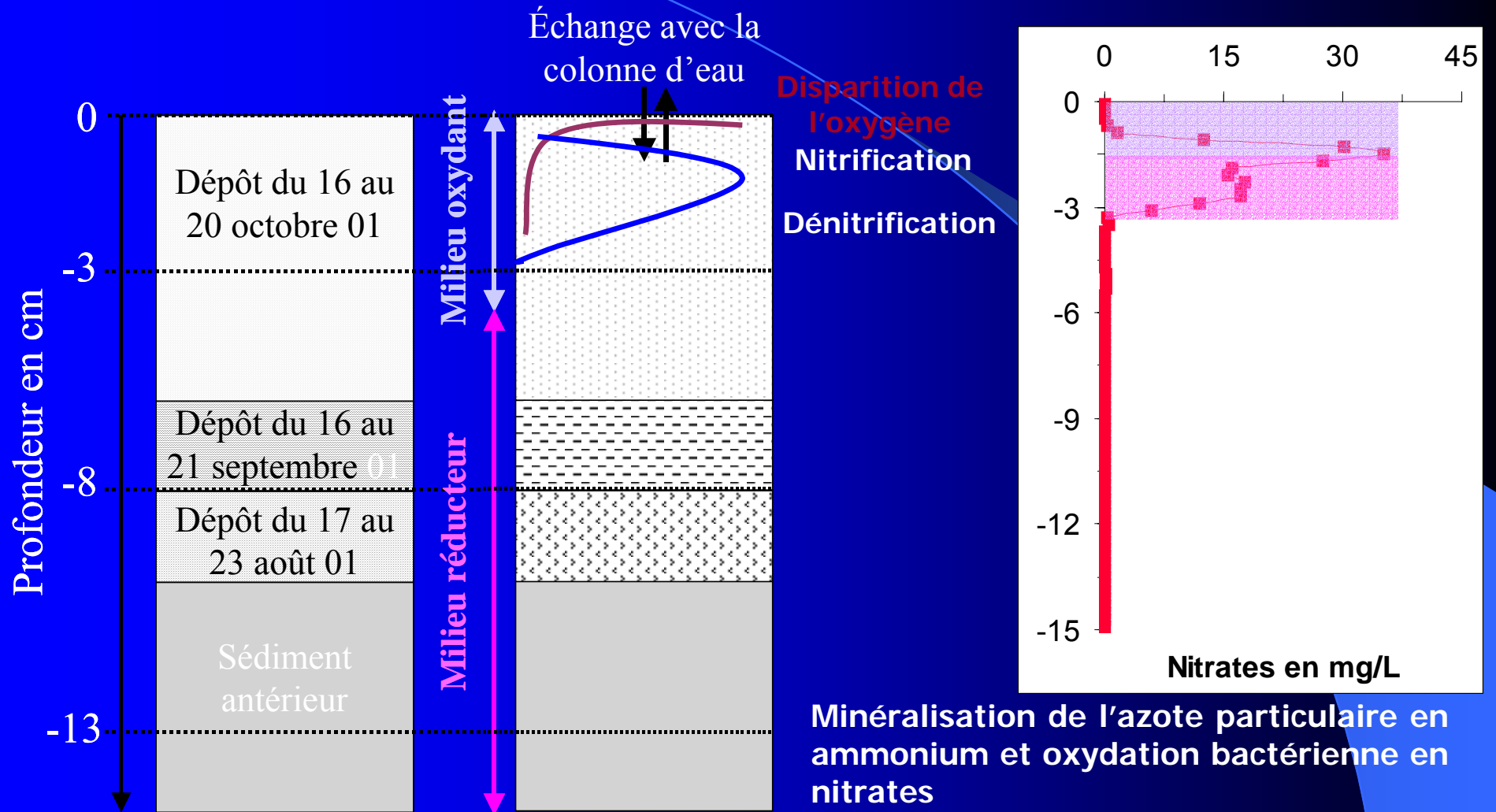


Exemple de la la vasière Nord
mission VN 4 : 24 octobre 2001

O₂ premier oxydant de la matière organique

Étude de la diagenèse précoce des sédiments

Identification des processus diagenétiques : Minéralisation de la matière organique



Exemple de la vasière Nord
mission VN 4 : 24 octobre 2001

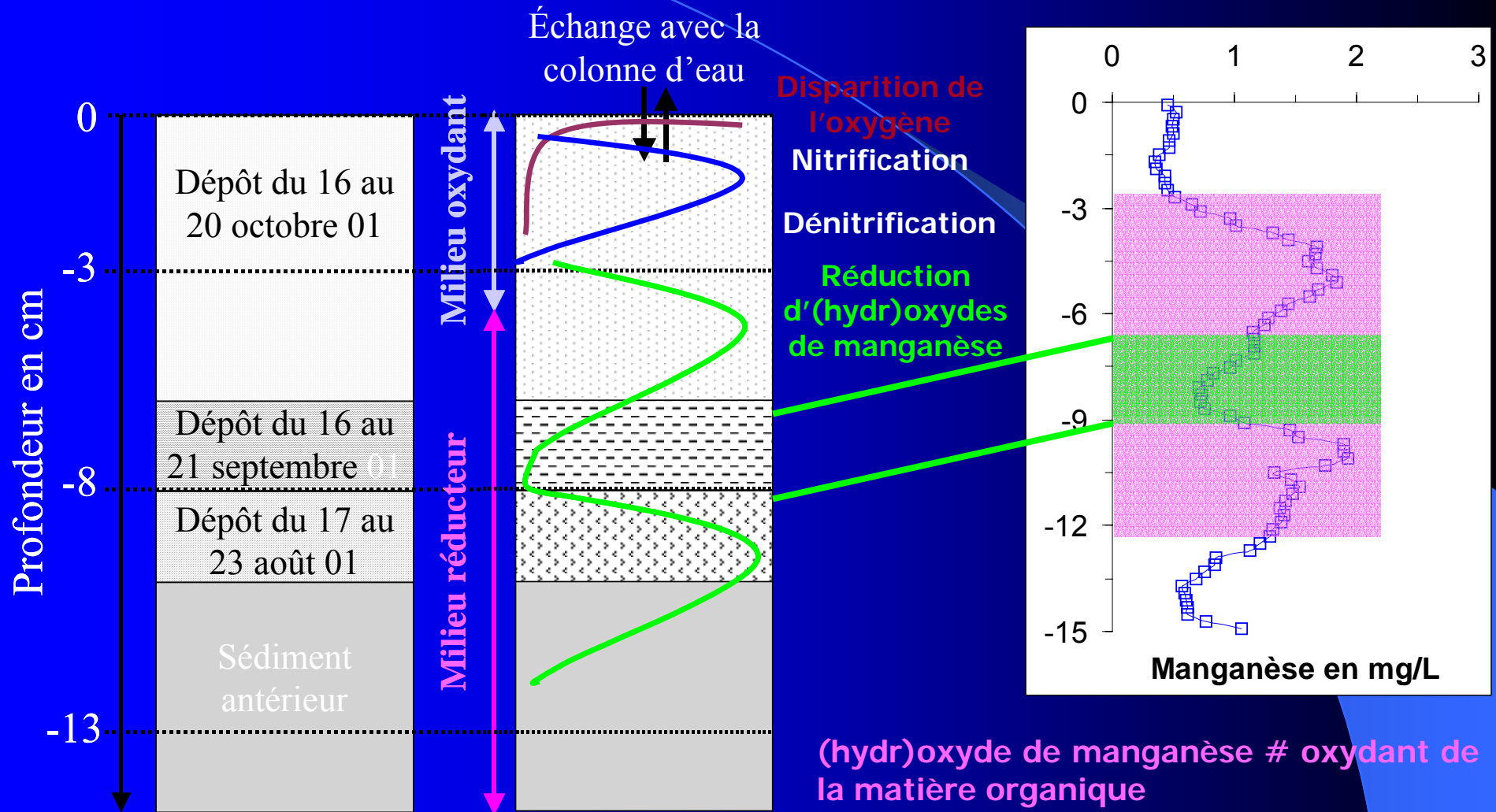
Minéralisation de l'azote particulaire en ammonium et oxydation bactérienne en nitrates

Nitrates # oxydant de la matière organique

Dualité des vasières en tant que source et puits des sels nutritifs

Étude de la diagenèse précoce des sédiments

Identification des processus diagenétiques : Minéralisation de la matière organique



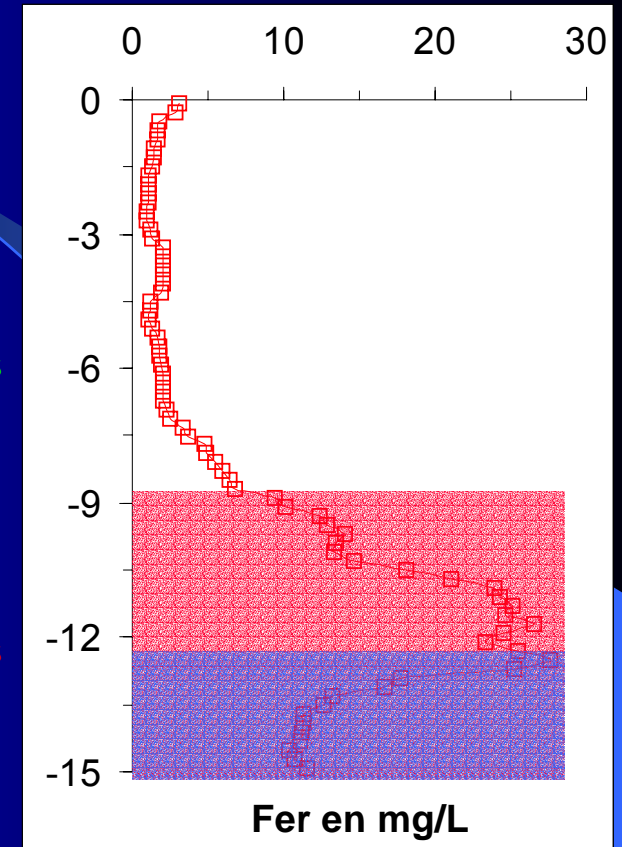
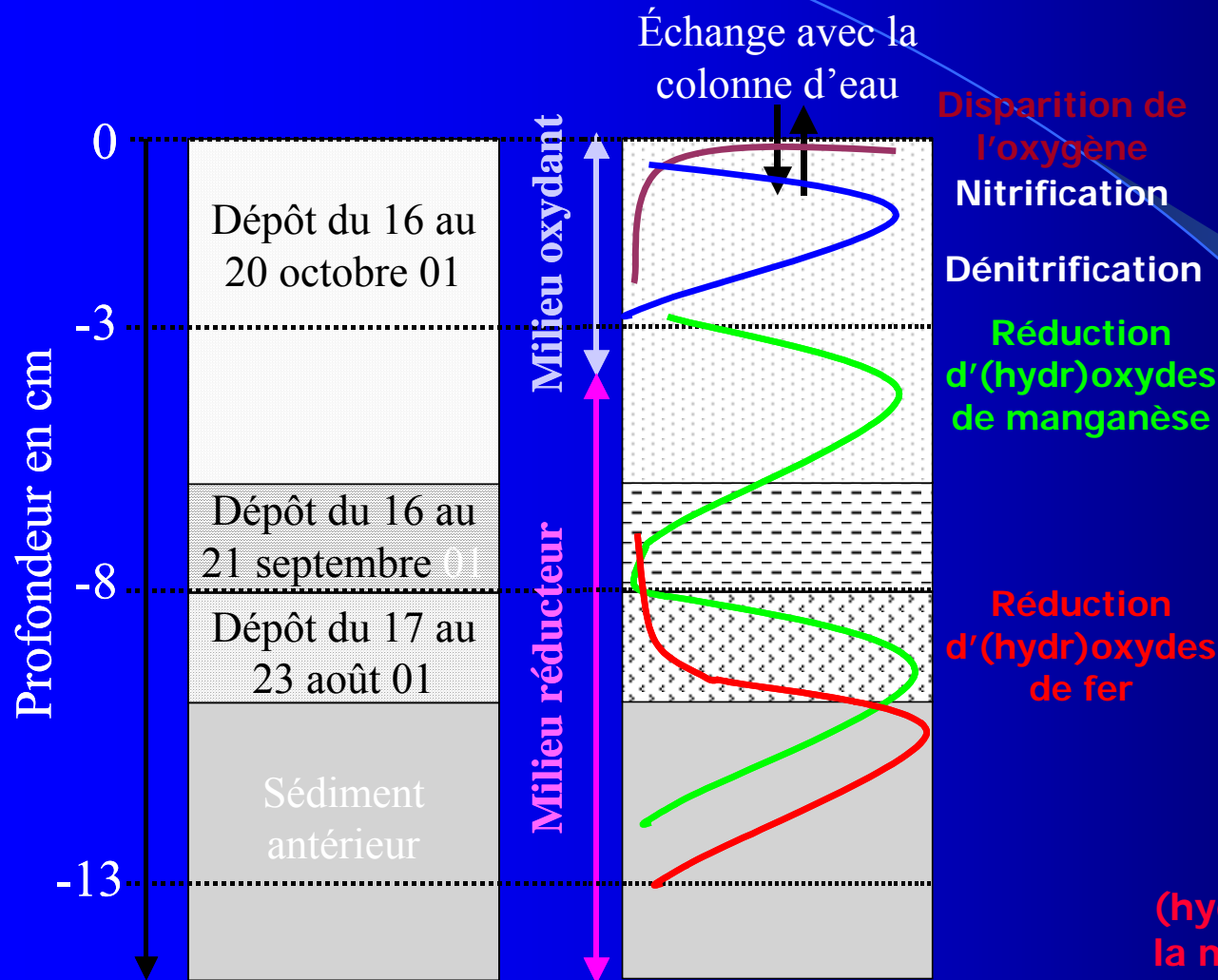
Exemple de la la vasière Nord
mission VN 4 : 24 octobre 2001

(hydr)oxyde de manganèse # oxydant de la matière organique

Strate sableuse ou dépôt sédimentaire particulier ?

Étude de la diagenèse précoce des sédiments

Identification des processus diagénetiques : Minéralisation de la matière organique



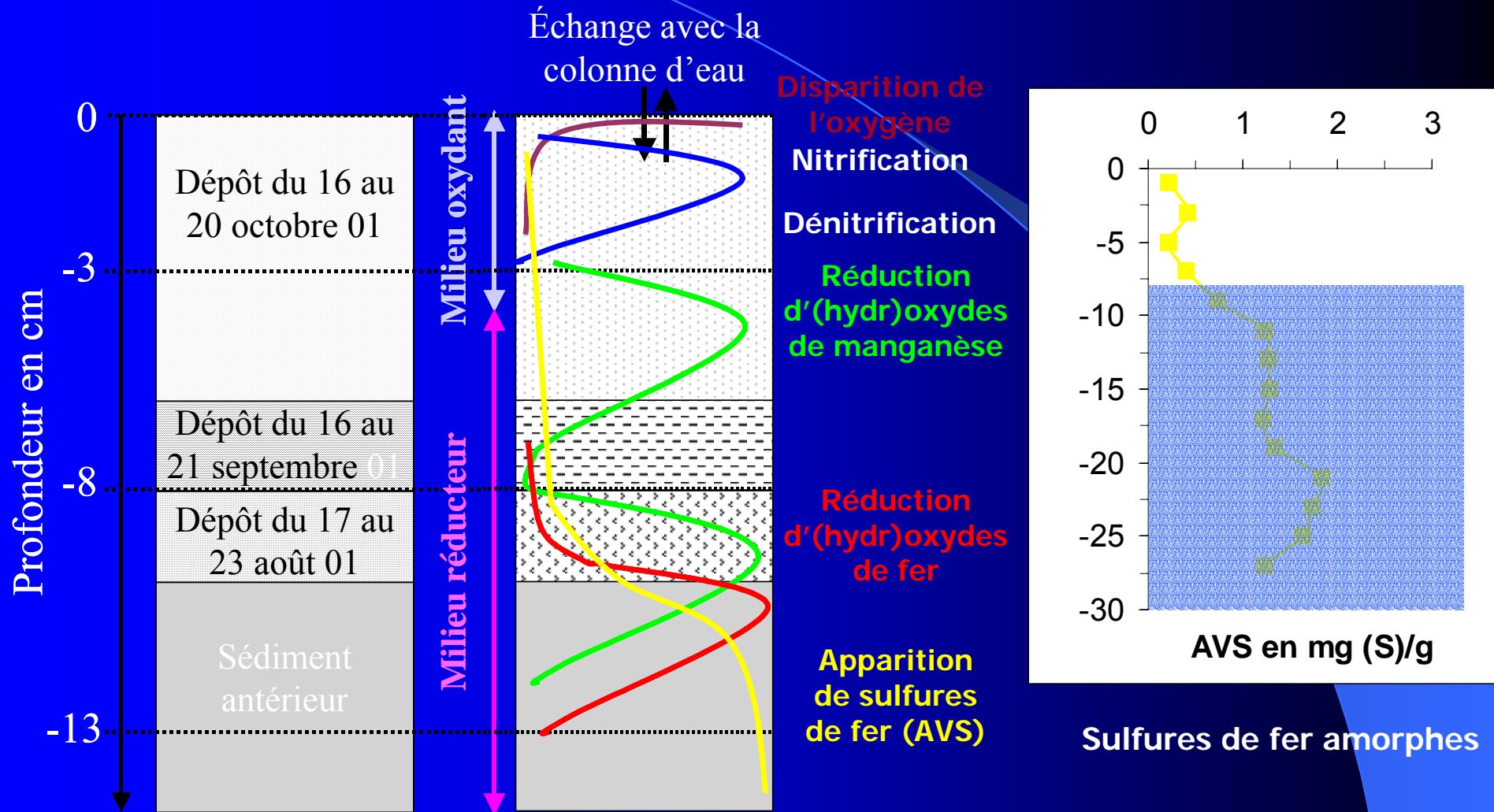
(hydr)oxyde de fer # oxydant de la matière organique

Précipitation du fer dissous avec les sulfures

Exemple de la la vasière Nord
mission VN 4 : 24 octobre 2001

Étude de la diagenèse précoce des sédiments

Identification des processus diagenétiques : Diagenèse du soufre

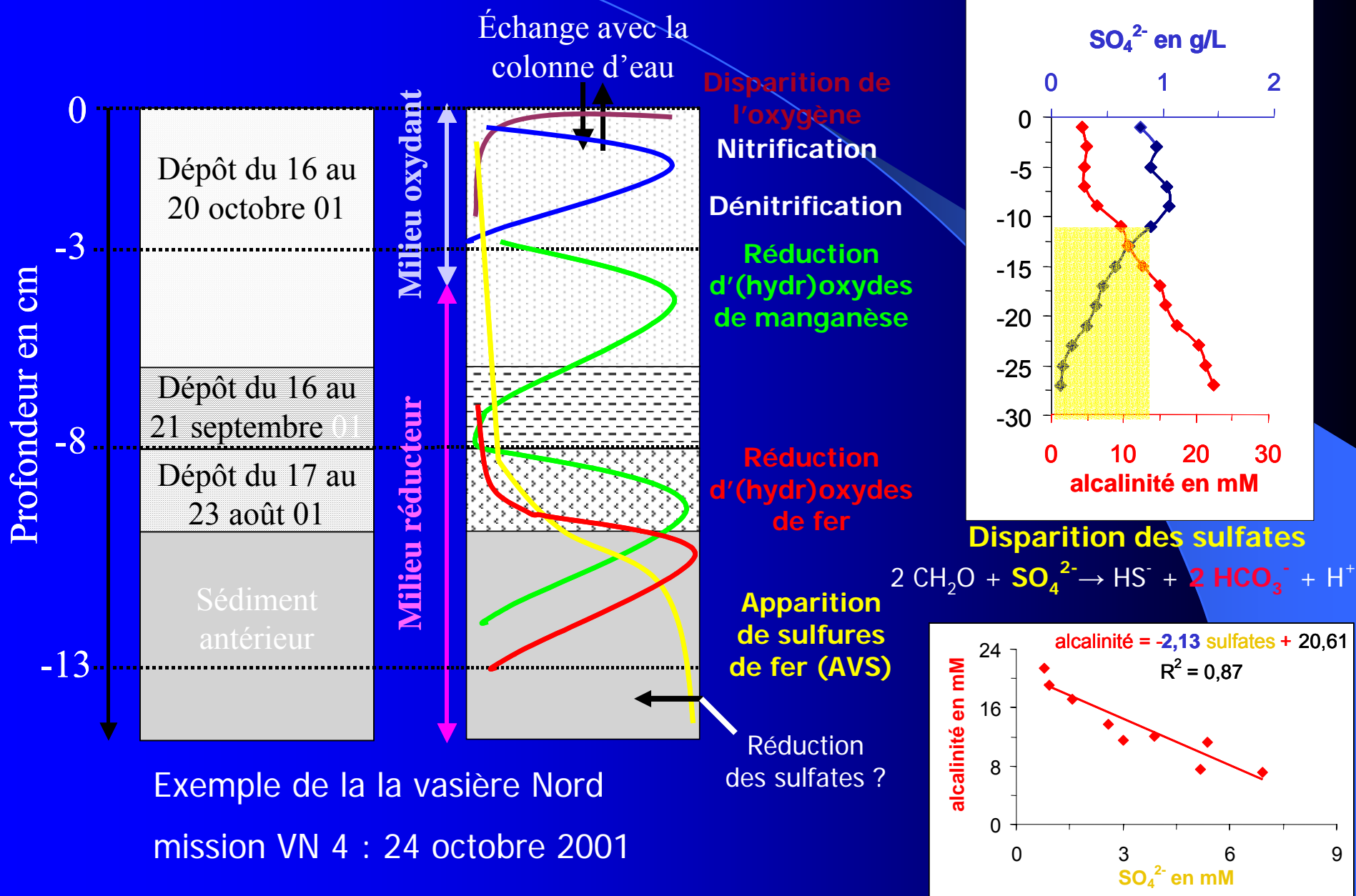


Exemple de la vasière Nord
mission VN 4 : 24 octobre 2001

Où s'effectue la sulfato-réduction ?

Étude de la diagenèse précoce des sédiments

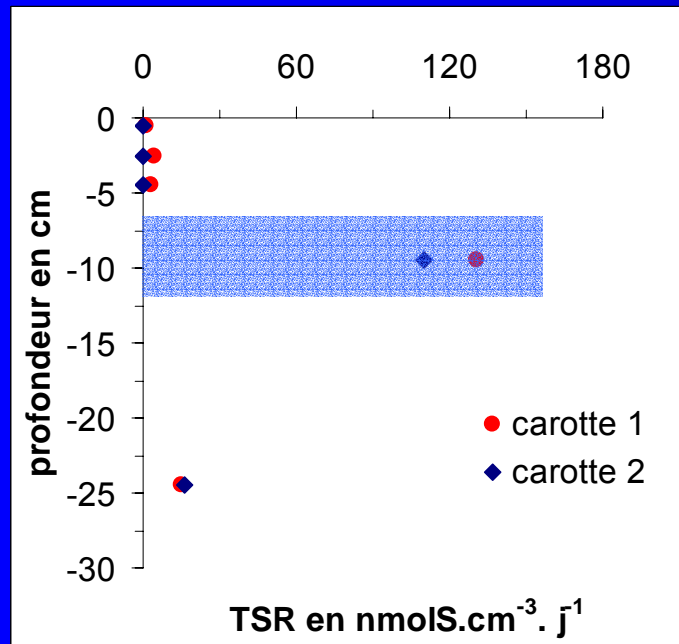
Identification des processus diagenétiques : Diagenèse du soufre



Étude de la diagenèse précoce des sédiments

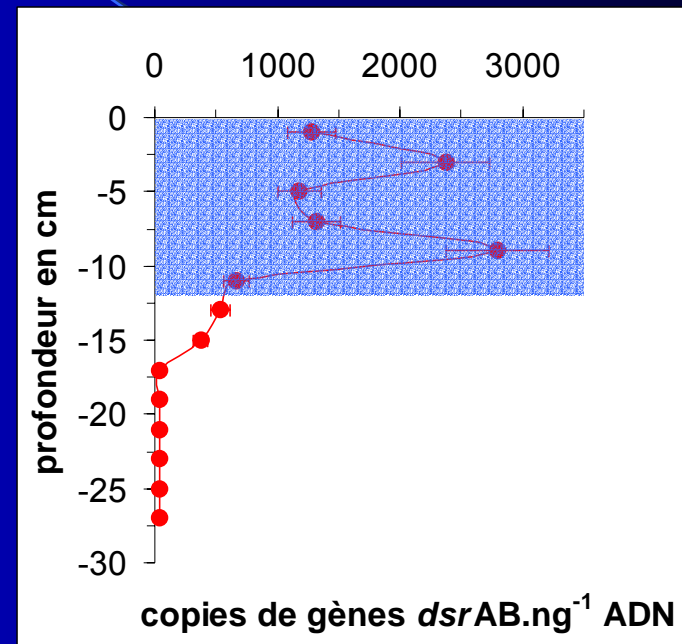
Identification des processus diagenétiques : Diagenèse du soufre

Mesure du taux de sulfato-réduction



* d'après Boust *et al.*, 2003

abondance relative des microorganismes sulfurogènes



* d'après Leloup *et al.*, 2003

Production de sulfures dans les sédiments de (sub)-surface

Oxydation des sulfures dans ces mêmes sédiments (favorisé par la bioturbation)

Structuration apparente des processus diagenétiques en fonction de la profondeur grâce aux mécanismes de réoxydation des espèces issues de la minéralisation de la matière organique

➤ Détermination des métaux dans les sédiments

Minéralisation totale à 120 °C avec un mélange acide HF/HCl/HNO₃

Analyse par ICP-AES , ICP-MS, AFS,...

➤ Extraction HCl 1 M

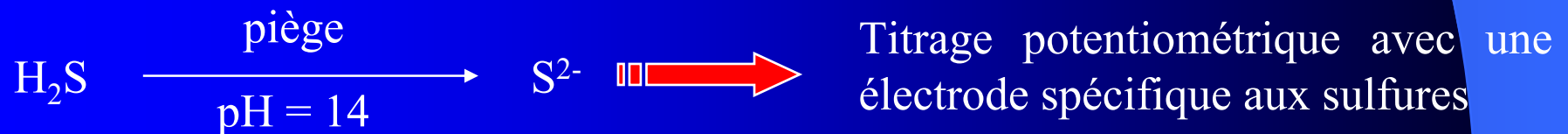
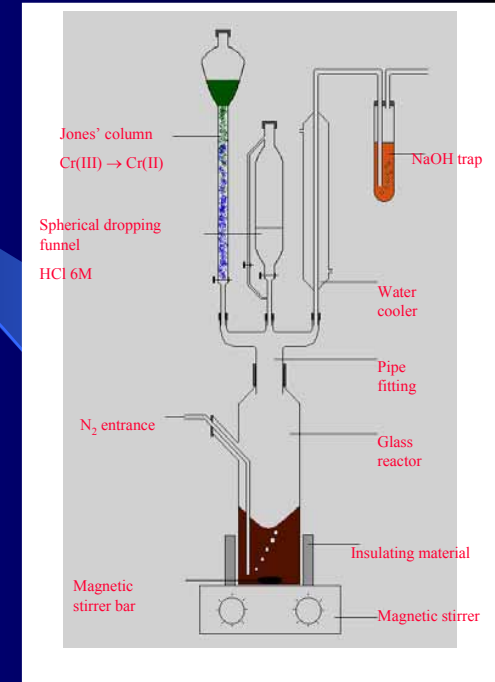
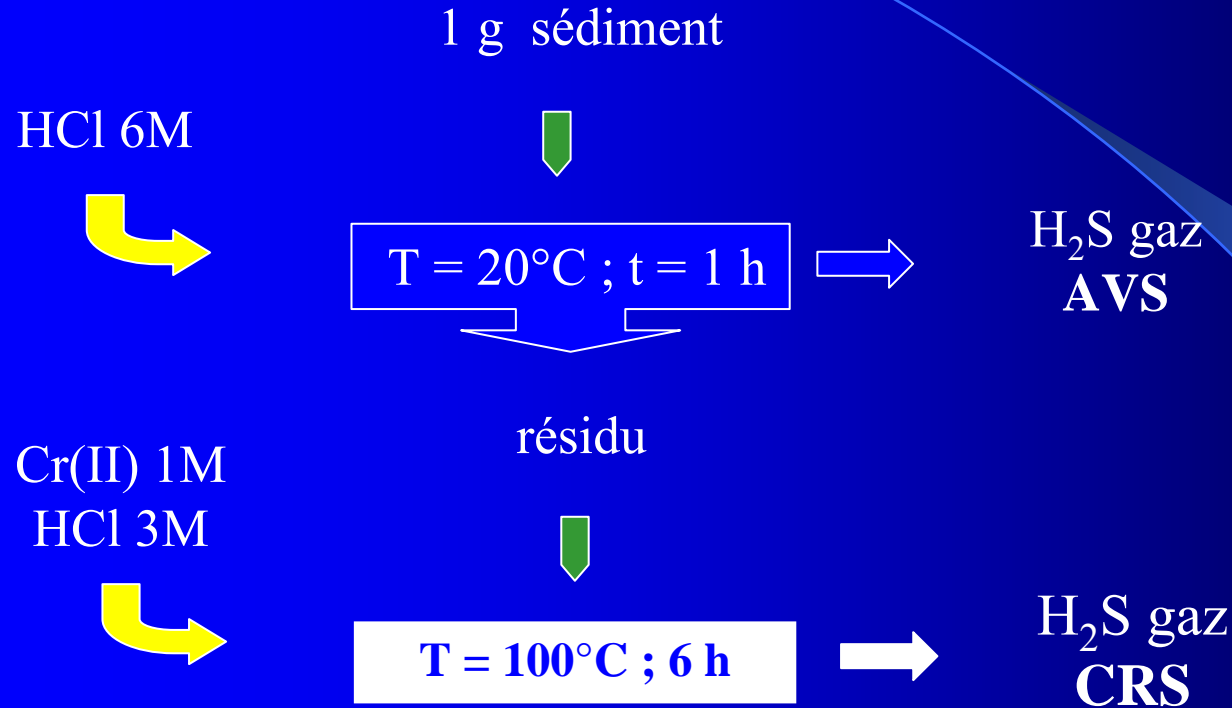
Extraction à froid avec HCl 1 M (Di Toro, Morse, Huerta-Diaz...)

Extraction de la fraction labile or biodisponible: (carbonates, AVS (acid volatile sulphides), ...)

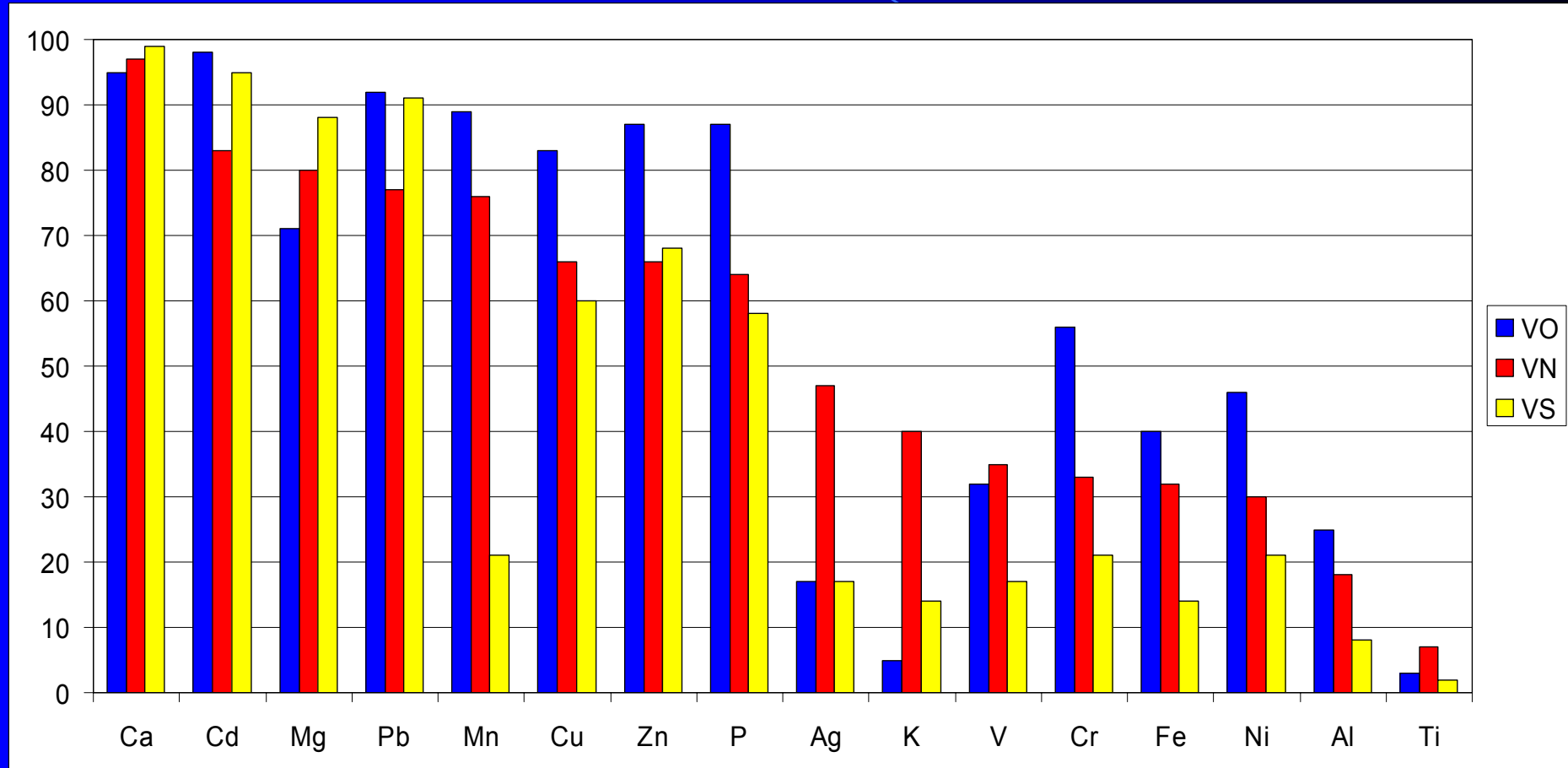
Analyse par ICP-AES , ICP-MS, AFS,...

Analyses des sulfures en phase solides

➤ Extractions AVS et CRS (Canfield et al., 1986)



Disponibilité (exprimée en % par rapport à concentration totale) des éléments majeurs et mineurs des sédiments



Oissel (VO), vasière Nord (VN) vasière subtidale (VS)

Toxicité « mobilité des contaminants »

Forte affinité des métaux Cd, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn pour les sulfures

Sulfures = pièges de métaux

SEM/AVS préconisé par l'EPA

$$I_{\text{disponibilité}} = \frac{[SEM]}{[AVS]}$$

↙ = $\Sigma \{[Pb] + [Cd] + [Zn] + [Cu] + [Ni]\}$ dans la fraction disponible du sédiment

↖ concentrations en sulfures fraîchement précipité

SEM/AVS < 1 mobilité réduite des contaminants métalliques

SEM/AVS > 1 mobilité possible des contaminants métalliques
(potentiellement toxique)



tests
Ecotoxicologiques

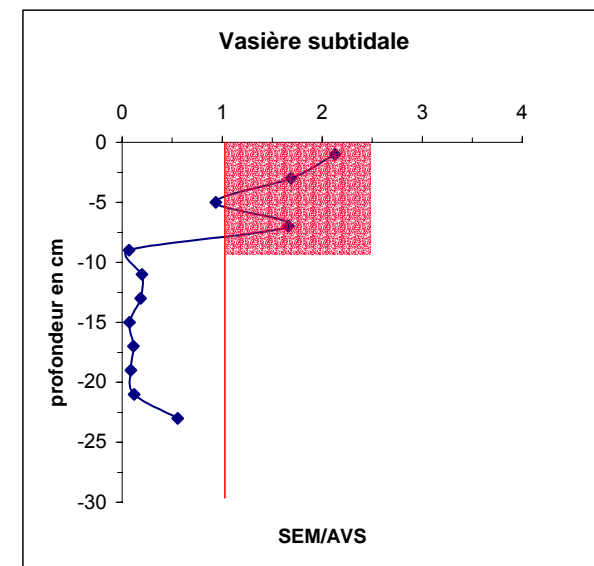
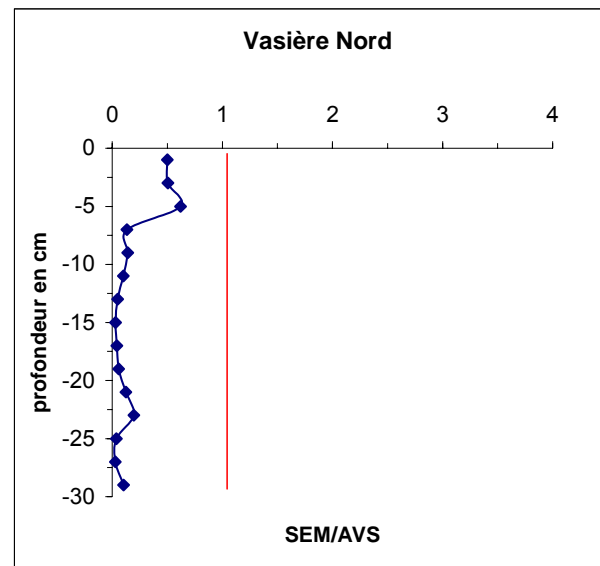
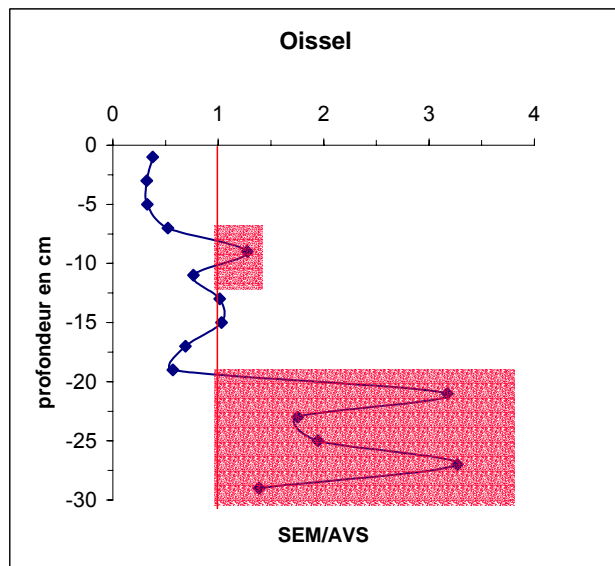
Indice de disponibilité des contaminants métalliques

Estuaire de la Seine

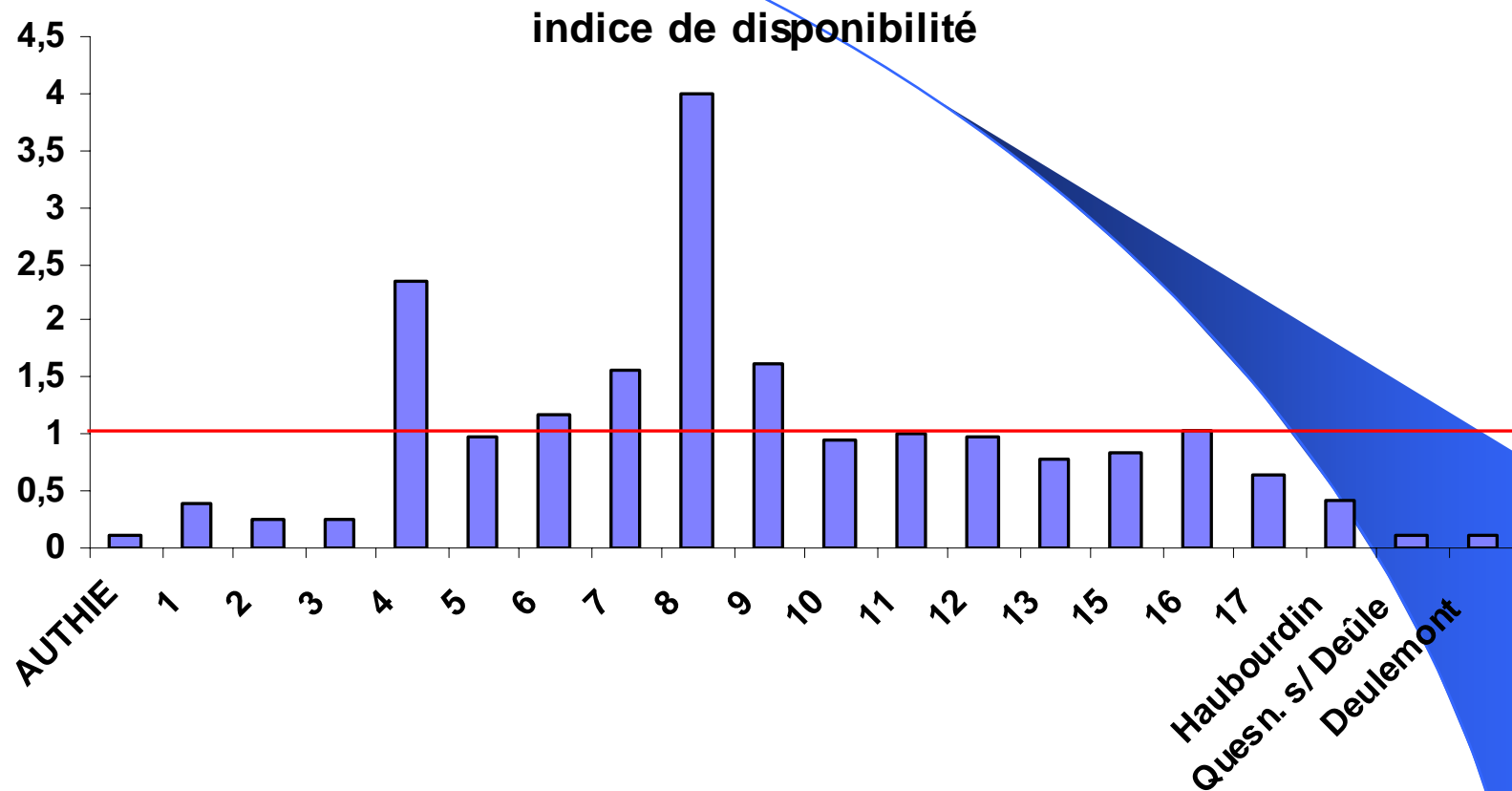
Fluvial zone

Intertidal zone

Marine zone



Indice de disponibilité : sédiment de surface (Canal de le Deûle)

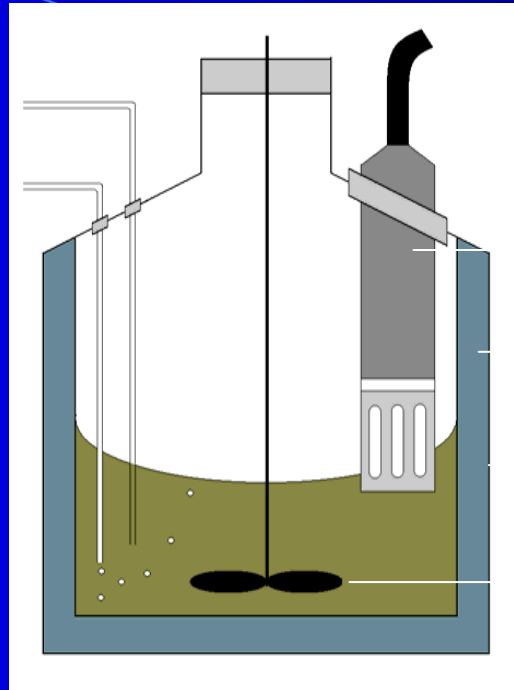


Disponibilité des métaux pour les organismes très importante aux abords immédiats de l'usine : sédiment potentiellement toxique

Points plus en amont et en aval : métaux piégés avec les sulfures → disponibilité très faible

Utilisation de tests biologiques → niveau de toxicité

Tube d'échantillonnage ←
Mélanges N_2 + traces CO_2 →
pour expériences en milieu
anoxique



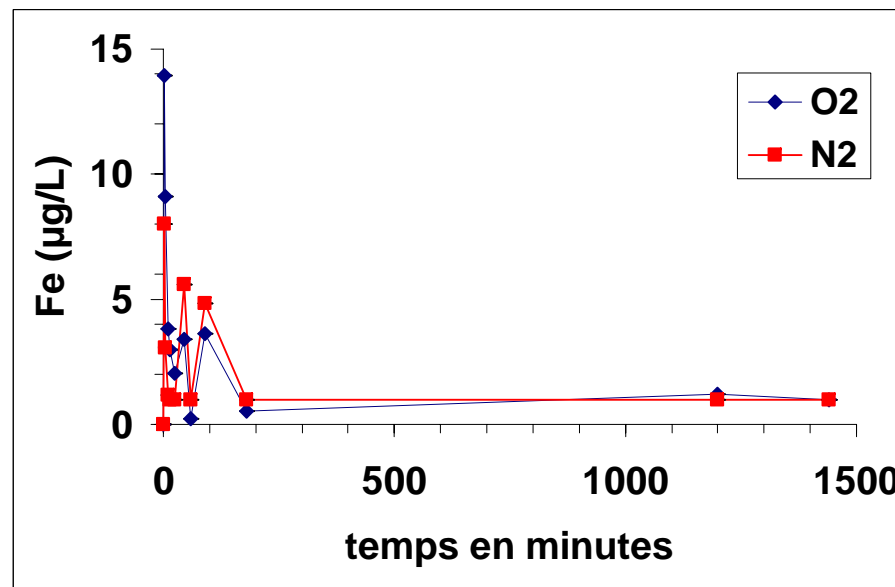
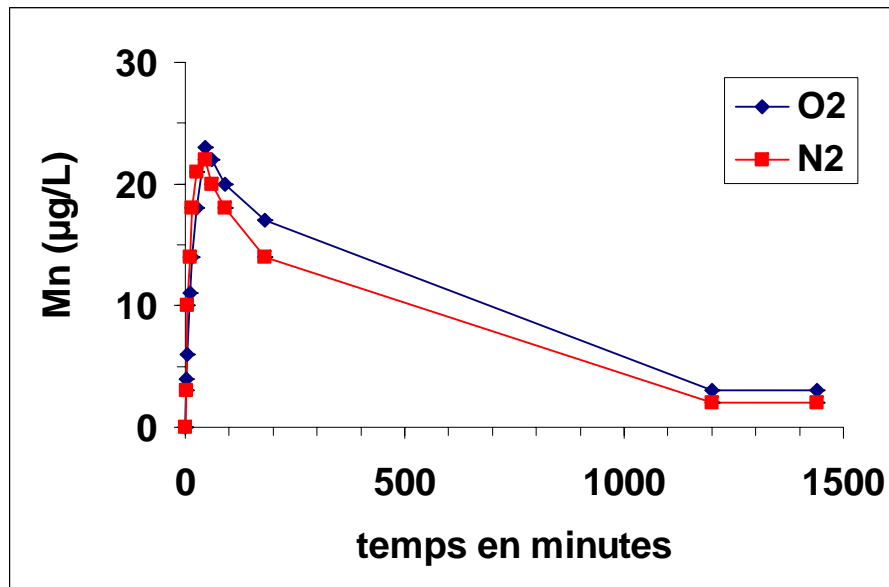
Sonde Multiparameteres

Réacteur en
Polyéthylène
Bain thermostatique

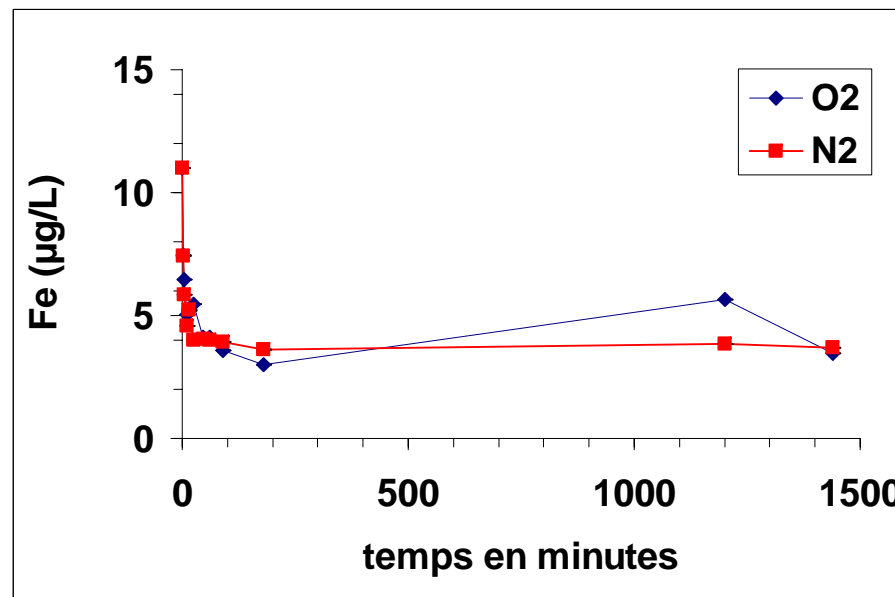
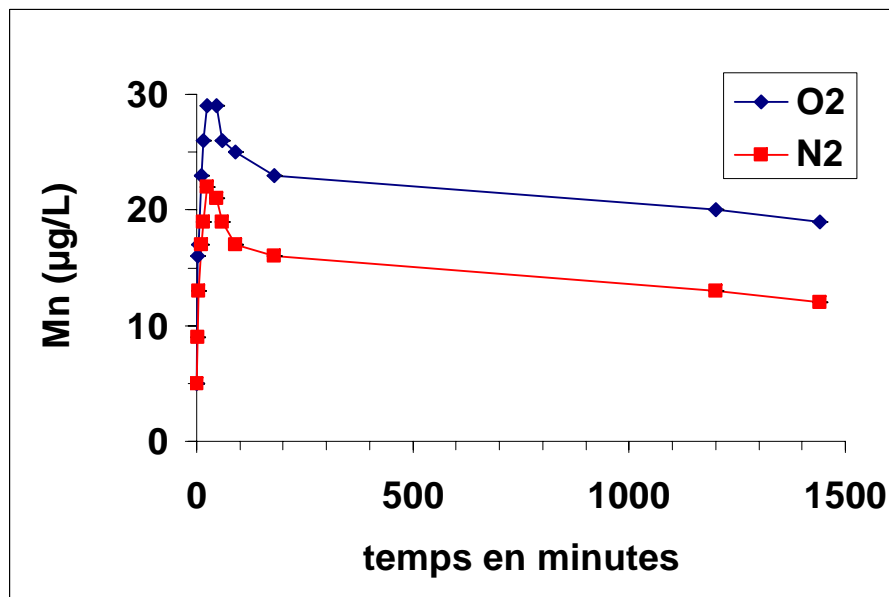
Agitateur PTFE

*Réacteur pour les essais de
remobilisation*

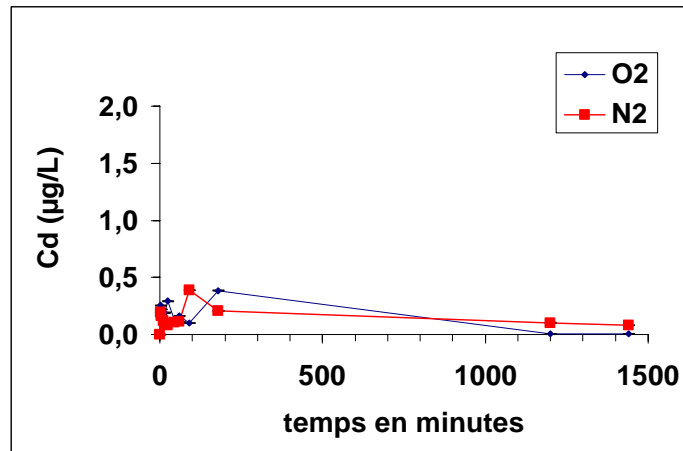
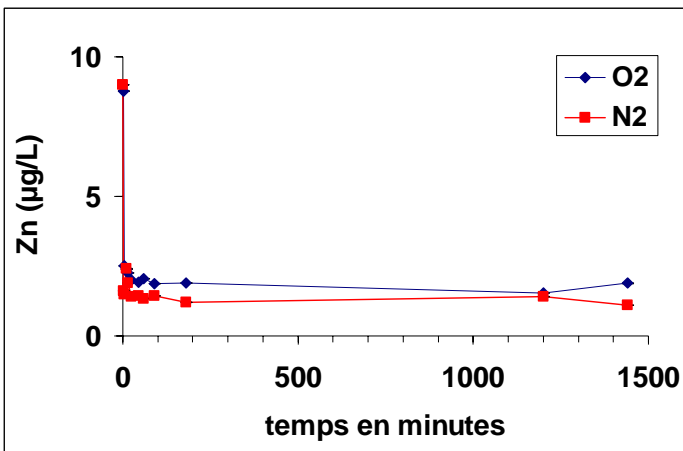
Vasière Subtidale surface



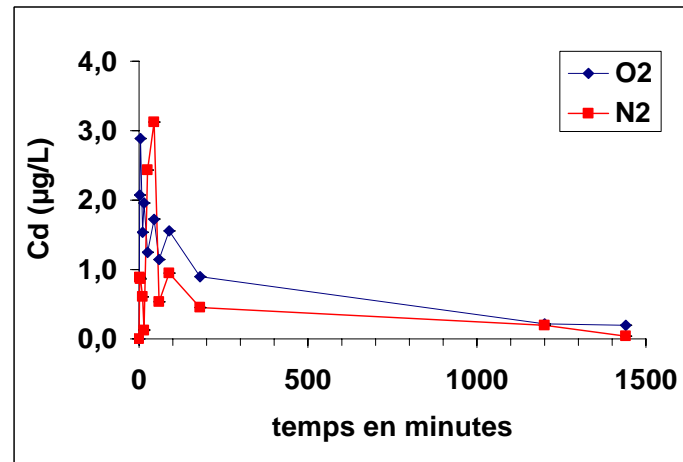
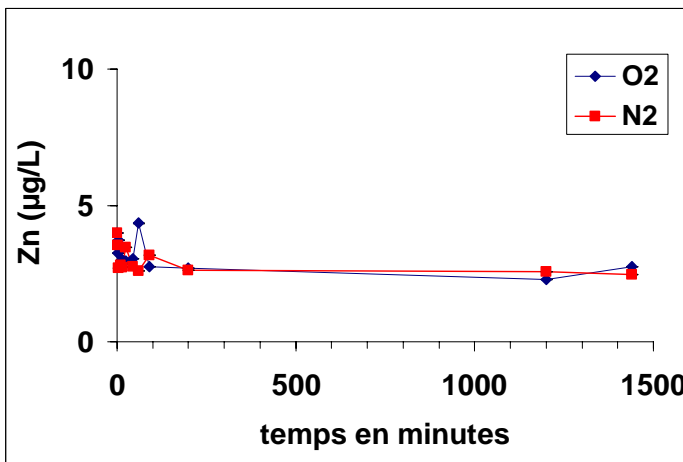
Vasière Subtidale Fond



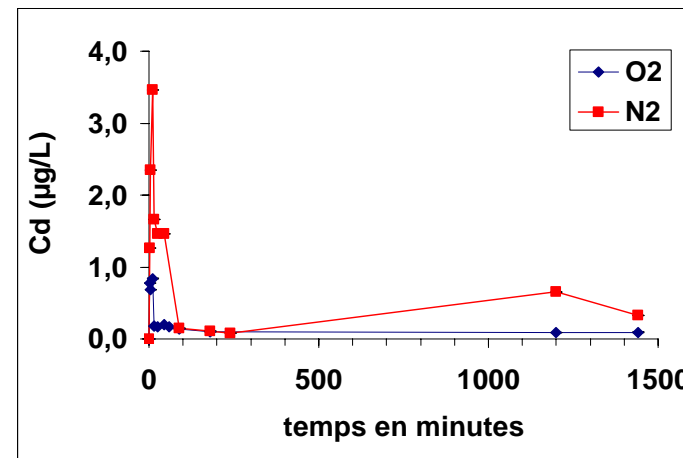
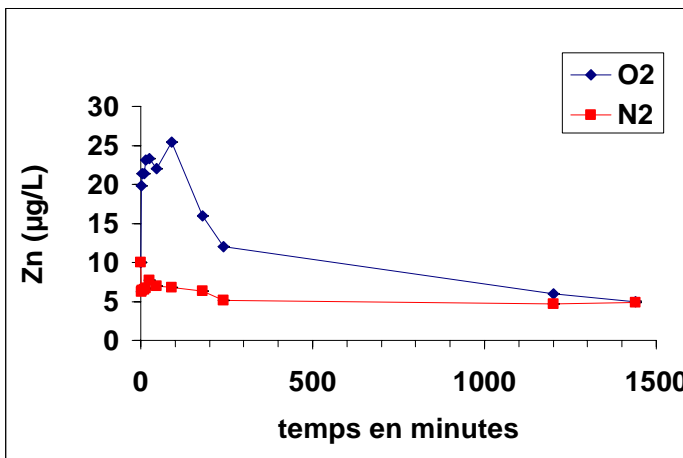
Vasière Subtidale Fond



Vasière Nord Fond



Vasière Oïssel Fond



Conclusions

Sédiments : Milieu propice à l'accumulation de polluants métalliques

Zone **puits évolutive** (évolution de la spéciation des éléments)

Possibilité de devenir une **source** de contamination pour le milieu aquatique

Le cycle du soufre joue un rôle clé dans le comportement de nombreux contaminants métalliques

- Décrire les processus diagenèse précoce
- Cerner avec précision les phases porteuses des éléments traces
- Connaître la composition des eaux interstitielles (spéciation)
Nouveaux outils de mesures *in situ* et pseudo *in situ*
(*DGT, DET, microélectrodes, ...*)
- Définir précisément les échanges à l'interface eau-sédiment



Merci

Contact

Université des Sciences et Technologie de Lille

Laboratoire de Chimie Analytique et Marine de Lille

UMR CNRS 8110, Bât C8 2ème étage

59655 Villeneuve d'Ascq cedex –France-

***Tel:* + 33 (0)3 20 43 44 81**

***Fax:* + 33(0)3 20 43 48 22**

***Email:* baghdad.ouddane@univ-lille1.fr**