

Méthodologie de caractérisation des phases particulières porteuses de métaux en Seine et résultats préliminaires

Sophie Ayrault^{1*}, Cindy Priadi¹, Eric Robin¹, Philippe Bonté¹

¹Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ / IPSL, 91198 Gif-sur-Yvette, France

*sophie.ayrault@lsce.ipsl.fr

1. Introduction

Depuis l'ère industrielle, les activités anthropiques telles que les industries métallurgiques et la combustion des énergies fossiles ne cessent d'augmenter la présence de métaux dans l'environnement. Ces éléments, certains parmi eux étant essentiels pour les organismes à l'état de traces, deviennent toxiques au-delà d'une certaine teneur. Les métaux font donc partie de nombreuses études surtout dans le but de comprendre mieux leur comportement dans des différentes conditions biogéochimiques afin d'en déduire leur biodisponibilité et éventuellement leur toxicité pour les organismes.

La Directive Cadre Européenne sur l'Eau impose un retour au « bon état écologique » pour les hydrosystèmes des pays de membres en 2015. Une liste de substances prioritaires (ayant des risques significatifs pour l'Homme et son environnement) a été établie, ce qui implique la mise en place de normes de rejets et des contrôles de qualité. Elle comporte le nickel, le plomb, le cadmium et le mercure. Ces deux derniers éléments sont classés « substances dangereuses prioritaires », pour lesquelles le retour à des niveaux de fond géochimique est préconisé. La liste n'est pas figée, le cuivre pourrait y entrer.

Du fait de la faible capacité de dilution en Seine, résultant du faible transport de sédiment, de l'ordre de 10 t/km²/an, ainsi que de la forte affinité des métaux pour la fraction particulaire, les métaux, urbains ou industriels, qui entrent dans le milieu sous forme dissoute précipitent rapidement sur les particules présentes. Les particules constituent dès lors non seulement un puits, mais également une source de polluants métalliques, d'où l'importance de mieux comprendre les métaux particuliers, et les mécanismes régissant le passage entre les phase particulaire et dissoute. D'autre part, les particules pouvant entrer dans la chaîne trophique, la nature de ces particules doit être connue pour mieux appréhender leur toxicité. Enfin, la nature des phases porteuses de métaux peut être une indication des sources, notamment diffuses, de métaux.

La Seine est parmi les rivières les plus anthropisées du monde. Elle est caractérisée par une teneur en métaux élevée sur les matières en suspension et les sédiments (Thévenot et al., 1998 ; Horowitz et al., 1999; Grosbois et al., 2006). Alors que le fond géochimique est bas en raison de la nature sédimentaire de ce bassin, les apports anthropiques de métaux dans la Seine viennent de plusieurs sources, notamment du ruissellement urbain sur les 2740 km² qui constituent le MégaParis et des nombreuses sources atmosphériques (Thévenot et al., 2007). La présence de métaux dissous dans le milieu urbain pose un problème direct pour la biotoxicité. Dans des conditions physico-chimiques du milieu favorables, ces métaux, ayant une affinité élevée pour ces matières particulières, interagissent avec des particules. En conséquence, les concentrations dissoutes sont généralement faibles et les concentrations particulières (Thévenot et al, 1998 ; Horowitz et al, 1999 ; Grosbois et al, 2006) sont élevées mais les métaux piégés sur les particules dans la colonne d'eau peuvent être libérés lors d'un changement de conditions environnementales, constituant ainsi un risque toxique. Leurs teneurs observées dans différents sites et sur différents matériaux au cours des 30 dernières années nous montrent une nette diminution, mais elles restent loin du bruit du fond (Fig. 1). Il est donc important de connaître les interactions des métaux avec la phase particulaire.

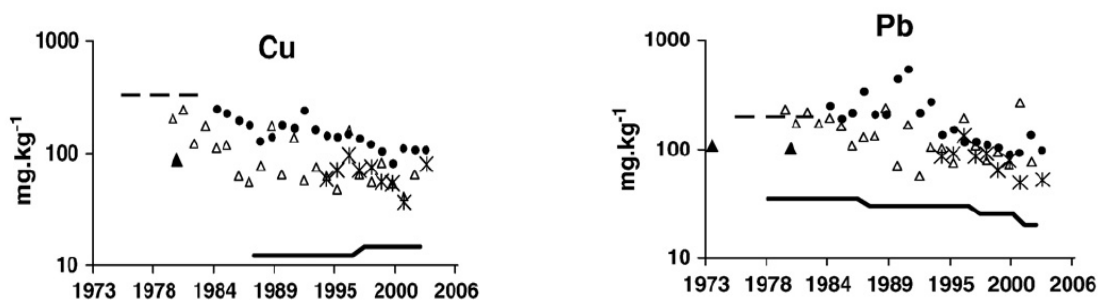


Figure 1. Concentration de métaux dans des différentes phases particulières dans la Seine (d'après Meybeck et al, 2007) ; (-)Bruit de fond , (●)MES, (*)Dépôt de crues, (Δ)Dépôt de sédiment 5RNB 2003), (▲) Sédiment d'Oise

Les formes de métaux lourds et leurs phases porteuses dans la colonne d'eau et le sédiment sont alors indispensables à caractériser. Cette étude de spéciation, définie comme une distinction entre les différentes formes chimiques possibles d'un élément (Sigg et al, 2000), a pour but de mieux connaître les différentes liaisons et spéciations dont la biodisponibilité dépend. Des différents facteurs physiques et chimiques du sédiment jouent sur leur interaction avec les métaux.

Les différentes phases de sédiments présentes sur lesquelles les métaux peuvent interagir sont notamment :

- (1) des oxydes de manganèse et de fer ; ces phases sont connues d'être des porteuses importantes pour les métaux (Horowitz, 1991). Ces oxydes apparaissent également comme des couche sur des minéraux avec une surface de 200-300 m²/g
- (2) des particules argileuses essentiellement illitiques et des quartz (SiO₂). Ces particules ne sont pas des porteuses directes de métaux, mais plutôt « fournisseur » des surfaces pour la précipitation et floculation de matière organique et minéraux secondaires.
- (3) des matières biologiques et organiques, les algues, bactéries, débris biologique ; les matières organiques sont constatées de pouvoir concentrer jusqu'à 10 % de sa masse en métaux (Horowitz 1991). Dans le sédiment comme dans le sol, des préférences d'affinité vont pour Pb > Cu > Ni > Co > Zn > Cd > Fe > Mn > Mg
- (4) des sulfures ; dans des milieux réducteurs, les métaux sont souvent associés avec des précipités de sulfures (Huerta-Diaz *et al.*, 1998). Quelques métaux comme le nickel et le cobalt pourraient être incorporé dans les pyrites, tandis que d'autres métaux comme Zn, Pb, et Cd substitueraient le fer, qui donne une forme plus stable de monosulfure de métaux.

D'autre part, les métaux peuvent être précipités sous forme de carbonates (en particulier Mn), sulfates. Ils peuvent également être présents sous forme de débris métalliques (alliage, métal pur).

Les différentes méthodes expérimentales de spéciation chimique et l'identification des phases porteuses sont divisées globalement entre la méthode physique et chimique. La méthode de spéciation chimique de Tessier (1979) est déjà connue pour sa susceptibilité de donner des résultats avec une reproductibilité très faible (Garnaud *et al.*, 1999; Webb *et al.*, 2000). Ce type d'analyse risque d'introduire des erreurs importantes pendant le traitement d'échantillon avec une vue sur la spéciation pas assez détaillée. Bien qu'elle exige plus au niveau du temps et des équipements, la méthode physique, quant à elle, permettrait de mieux investiguer à l'échelle de la particule et donc identifier des différentes formes de spéciation.

Une méthode assez répandue est l'étude de spéciation à l'aide de microscope analytique. De nombreux études utilisent cette méthode entre outre des associations minérales dans l'aquifère, la précipitation de matière, immobilisation de métaux dissous sur les minéraux et les biomasses, spéciation chimique de métaux dans des lacs, les réactions diagénétiques dans des sédiments...(Webb *et al.*, 2000). Les études microscopiques menées sur la phase porteuse dans des sédiments urbains (non issus de site minier)

quant à elles sont limitées, peut-être en raison de la grande complexité des particules que l'on peut rencontrer. Pourtant, ce type d'analyse est susceptible d'être plus efficace pour déterminer la spéciation et peut nous donner des informations sur la nature minéralogique et la morphologie (Buatier *et al.*, 2001). Dans un réseau des eaux pluviales urbaines, les particules caractérisées sont d'origine routière (barytine constituant les patins de freinage, revêtement et lavage de chaussées). Elles peuvent être issues du ruissellement sur la surface de bâtiment (du zinc de toiture, de parement), ou du paroi de réseau lui-même où les particules sulfureuses se trouvent accumulées (El Samrani *et al.*, 2004). Clozel *et al.* (2006) examine des sédiments de bassins de rétention et infiltration des eaux de ruissellement sur autoroutes et conclue que les métaux sont essentiellement présents sous forme d'alliages et adsorbés sur de la matière organique et des oxydes. Des dépôts de particules atmosphériques industrielles et des alliages des émissions automobiles ont été mis en évidence. Webb *et al.* (2000) a identifié du zinc dans des particules colloïdales à l'aide de Microscopie en Transmission (MET).

Le protocole de préparation et de classification utilisé pour ce travail de méthodologie a été développé à partir des recherches déjà menées par le LSCE notamment sur les poussières cosmiques Robin et Molina, 2006) et la barytine dans les sédiments marins (Robin *et al.*, 2003). Les caractéristiques de ces particules différant largement des sédiments urbains, le développement d'un protocole spécifique aux particules urbaines a été nécessaire.

2. Matériels et méthodes

2.1. Sites de prélèvements

Les sédiments étudiés proviennent de sédiments de fond prélevés en aval du rejet de la STEP d'Achères (Figure 2). La carotte Achères 5 (5 juillet 2002) est située sur un bras mort non navigué. La datation au ^{137}Cs a été recherchée mais ces sédiments ont probablement été brassés et la datation n'a pas été concluante. Deux profondeurs, 25-30 cm et 45-50 cm ont été retenus du fait d'un niveau élevé de ^{137}Cs , indiquant des sédiments récents. L'autre échantillon étudié est un sédiment de fond prélevé au niveau du rejet de la STEP d'Achères, point 12 (F12) entre 22 et 24 cm de profondeur le 9 septembre 1998.

2.2. Préparation des échantillons

2.2.1. Séparation magnétique

Pour augmenter les chances d'observer des particules, il fallait utiliser une méthode de concentration. La séparation magnétique a été choisie parce qu'elle est plus facile à maîtriser que la séparation par densité, dont le développement aurait été très long. Plusieurs tentatives ont été nécessaires pour optimiser la quantité de sédiments à utiliser. Il est important que les filtres ne soient pas trop ou peu chargés pour assurer une bonne analyse. La masse de sédiment utilisée dépend alors de la masse des fractions magnétiques. Une optimisation a été nécessaire pour chaque échantillon. Par exemple, dans le cas de sédiment d'Achères, il suffit d'utiliser 20 mg de sédiment pour obtenir un filtre de fraction magnétique assez chargé. Comparativement, des quantités de l'ordre du gramme ou plusieurs grammes de sédiment sont généralement mises en œuvre.

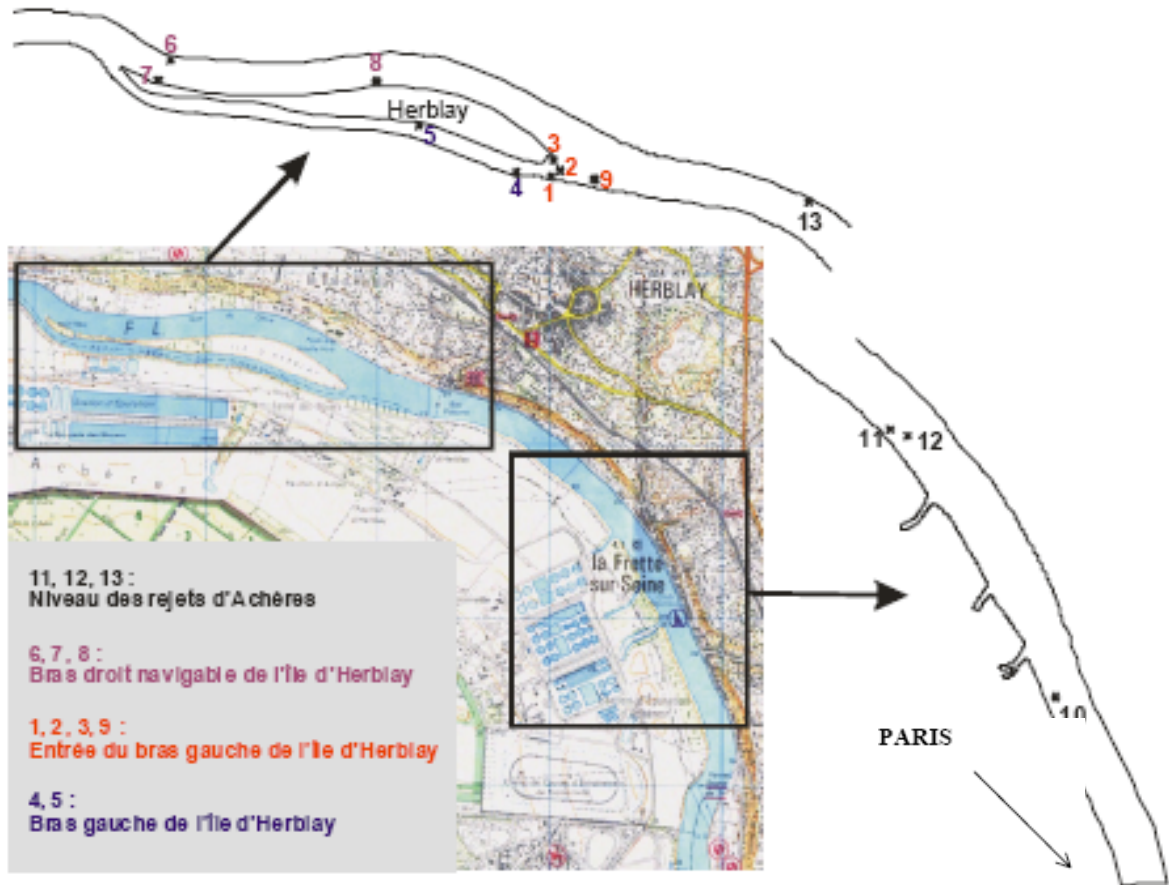


Figure 2. Site de prélèvement des échantillons d'Achères (Source : Sogon et al, 2000)

2.2.2. Mise en solution

Pour pouvoir analyser les métaux particuliers, les sédiments sont mis en solution avec un protocole d'attaque de sédiments (Le Cloarec et al., 2007). Il est important de le suivre méthodiquement pour assurer une dissolution quasi-totale et une bonne reproductibilité des résultats. Les attaques sont réalisées dans des bombes en téflon résistant aux attaques acides munies de couvercle à vis, sur 100 mg de sédiment. Les réactifs sont de qualité ultra-pure. Ces bombes sont placées dans des blocs chauffants sous une hotte ventilée. Parallèlement avec les échantillons, des blancs et des matériaux de référence (sédiment de lac SL1 AIEA) sont également mis en solution. Les étapes pour une attaque de 100 mg de sédiment sont ci-dessous.

2.3. Techniques analytiques

2.3.1. Observations microscopiques

On analyse physiquement au niveau microscopique les propriétés des particules et leurs associations avec les métaux à l'aide d'un microscope en balayage couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry, abrégé EDS ou EDXRF) pour pouvoir analyser qualitativement leur morphologie et leur contenant chimique. Ce microscope est basé sur le principe de l'interaction électron-matière. Il réalise des images en balayant l'échantillon par un faisceau d'électrons réduit à un diamètre de l'ordre de quelques dizaines d'angströms de diamètre. Ces électrons interagissent avec le matériau dans une certaine poire d'interaction (Maurice, 1978).

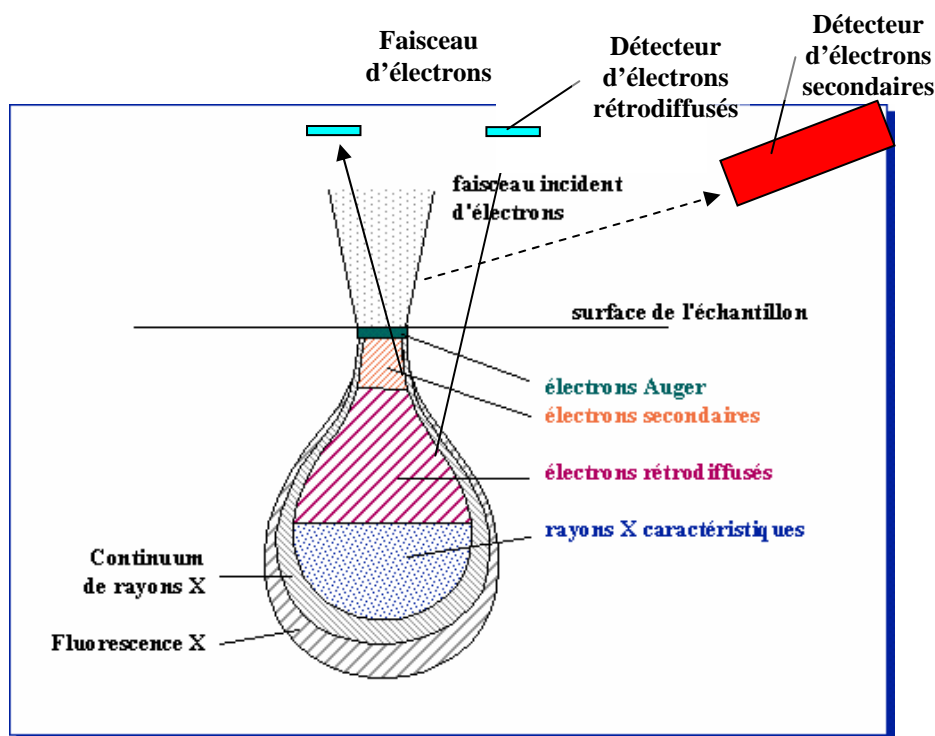


Figure 3. Poire d'interactions de faisceau d'électrons (source : http://dglf.culture.fr/culture/conservation/il-metho/meb_02.gif avec quelques modifications)

Il existe plusieurs interactions entre les électrons et la matière (Figure 3). Les interactions élastiques produisent une imagerie de contraste et l'homogénéité chimique dépendante de la brillance. Plus la matière est lourde, plus les électrons du faisceau sont rétrodiffusés, plus l'image se brille. Les 2 détecteurs sont placés dans l'axe du faisceau car ces électrons ont essentiellement une énergie élevée avec un maximum au voisinage de la direction incidente. Les interactions inélastiques permettent d'accéder à la topographie.

2.3.2. Détermination des teneurs métalliques

Les teneurs globales en métaux ont été caractérisées par ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*). Après mise en solution, l'analyse est réalisée en présence de standards internes. Deux types de matériaux de référence sont systématiquement utilisés : une eau de rivière (NIST 1640) pour qualifier la calibration, et le sédiment SL1 pour qualifier toute la chaîne analytique, y compris la mise en solution (Revel et Ayrault, 2000).

Tableau 1. Teneurs élémentaires (en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) dans les sédiments étudiés, déterminées par ICP-MS après mise en solution.

	Mg	Al	K	Ca	Ti	V	Cr	Fe	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Ba	Pb	U
Achères 25-30	3084	14554	4400	136038	1150	14,1	91,1	11513	171	6,4	32,5	156	604	25,2	15,9	3,4	353	287	1,9
incertitude (2s)	308	1455	440	13604	115	3,5	9,1	1151	17	0,6	3,2	16	60	2,5	1,6	0,3	35	29	0,2
Achères 45-50	3434	24759	6200	124330	1830	32,3	95,6	23672	320	9,0	34,0	232	695	38,4	12,7	11,9	554	384	2,0
incertitude (2s)	343	2476	620	12433	183	8,1	9,6	2367	32	0,9	3,4	23	69	3,8	1,3	1,2	55	38	0,2
F12	2523	15516	5034	160726	937	134	106	11386	222	6,6	39,0	109	572	26,8	10,9	2,8	304	189	2,3
incertitude (2s)	252	1552	503	16073	94	13	11	1139	22	0,7	3,9	11	57	2,7	1,1	0,3	30	19	0,2

3. Résultats et discussion

3.1. Concentrations métalliques dans les sédiments

Notre choix d'échantillons avait été guidé par des mesures de teneurs sur quelques métaux montrant des concentrations plus élevées que la moyenne en Seine. Ces analyses le confirment, en particulier pour Zn et Pb (Tableau 1).

3.2. Micro-analyse des particules

3.2.1. Les différentes phases observées

Chaque particule observée est rangée dans une classe suivant des critères (taille, composition) prédéfinie. Chaque spectre est conservé et peut être revu. La position des particules observées est conservée : on peut revenir sur ces particules pour procéder à de nouvelles analyses. La moitié des particules observées sont des oxydes de fer, qui constituent la plus grande part des fractions magnétiques. Un défilé des spectres de la classe d'oxydes de fer, de la classe des sulfures de fer et la classe des particules qui n'ont pu être classées nous montre que le zinc (en tout cas la raie $K\alpha$ du Zn) apparaît assez répétitivement dans ces spectres. Mais en regardant de plus près le spectre et en analysant ces particules plus longtemps, il est apparu comme fortement probable que ce signal soit un empilement du signal de fer et du signal du soufre (Fe : $K\alpha = 6,403$ eV ; S : $K\alpha = 2,308$ eV ; Zn : $K\alpha = 8,638$ eV ; Empilement Fe + S = $6,403 + 2,308 = 8,711$ eV). Cet empilement est souvent indiqué par l'absence de $K\beta$ du Zn. Le plomb, un élément qui nous concerne est également difficile à identifier, car sa raie $M\alpha$ (Pb : $M\alpha = 2,346$ eV) se trouve sur la même énergie que la raie $K\alpha$ du soufre. D'un autre côté, l'identification de son pic de $L\alpha$ est difficile (Pb : $L\alpha = 10,549$ eV) car l'intensité est faible et donc difficilement séparé du fond continu. Les critères de classification ont été revus étape par étape, nécessitant à chaque fois de répéter les analyses complètement.

Plusieurs particules métalliques homogènes sont identifiées ci-dessous en Figure 4. L'image (a) observée avec une proportion typique de fer, nickel et chrome avec une faible quantité de molybdène, est une particule d'inox. L'image (b) serait du sulfure de cuivre, avec des traces de plomb. La particule (c) contient de l'étain en proportion importante. L'étain est utilisé pour recouvrir le fer afin de ralentir son oxydation, il est aussi utilisé en soudure. Les particules (a) et (c) seraient apportées par dépôt atmosphérique, ruissellement urbain, ou usure de surface de bateau dans la Seine. La Figure 5 est une image d'électrons secondaires d'une particule hétérogène avec des dépôts de particules métalliques sur sa surface. La particule elle-même est une argile (spectre b) tandis que le dépôt de surface contient du fer, du cuivre et du zinc (spectre a). Ceci peut être un exemple d'une co-précipitation sur des surfaces minérales.

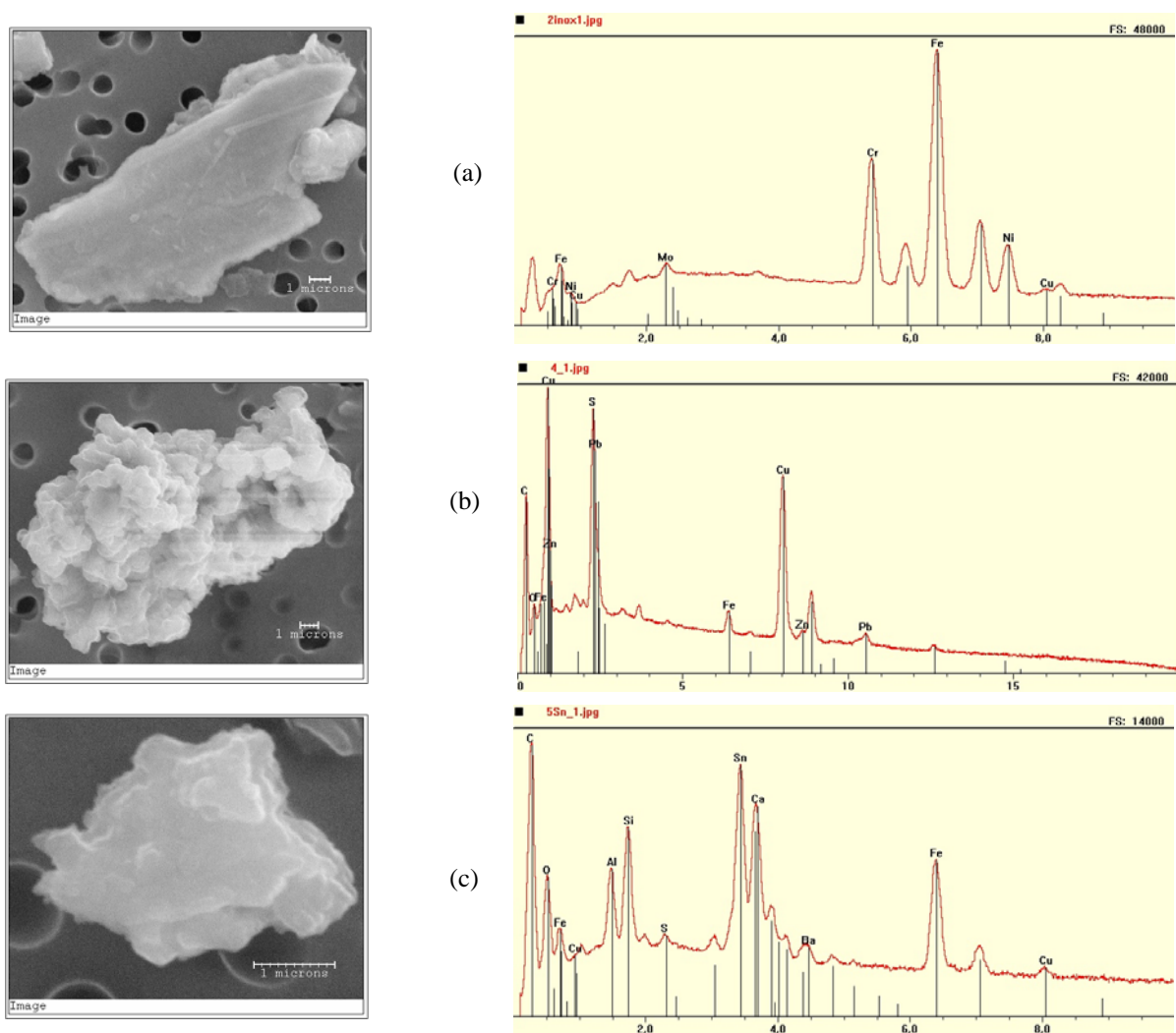


Figure 4 Image par électrons secondaires et spectres EDXRF de particules métalliques issues du bassin de la Seine.

La Figure 6 montre une particule plus hétérogène où une partie de cette particule contient plus de plomb et d'antimoine. L'autre partie contient plus d'étain, de chrome et de zirconium. Ces deux spectres indiquent 2 particules d'origine différente mais les conditions géochimiques où ces particules se trouvent lient ces 2 particules ensemble, par exemple par une formation de couche d'oxyde de fer (marqué par une intensité élevée de fer dans les 2 spectres). Pour pouvoir mieux comprendre la distribution d'éléments sur une particule, une cartographie d'image d'éléments peut être acquise. Une particule d'oxyde de fer est examinée (Figure 7). On constate une faible couche de zinc, et du chrome qui recouvre une grande partie de particule et également du cuivre sur une petite partie de la particule.

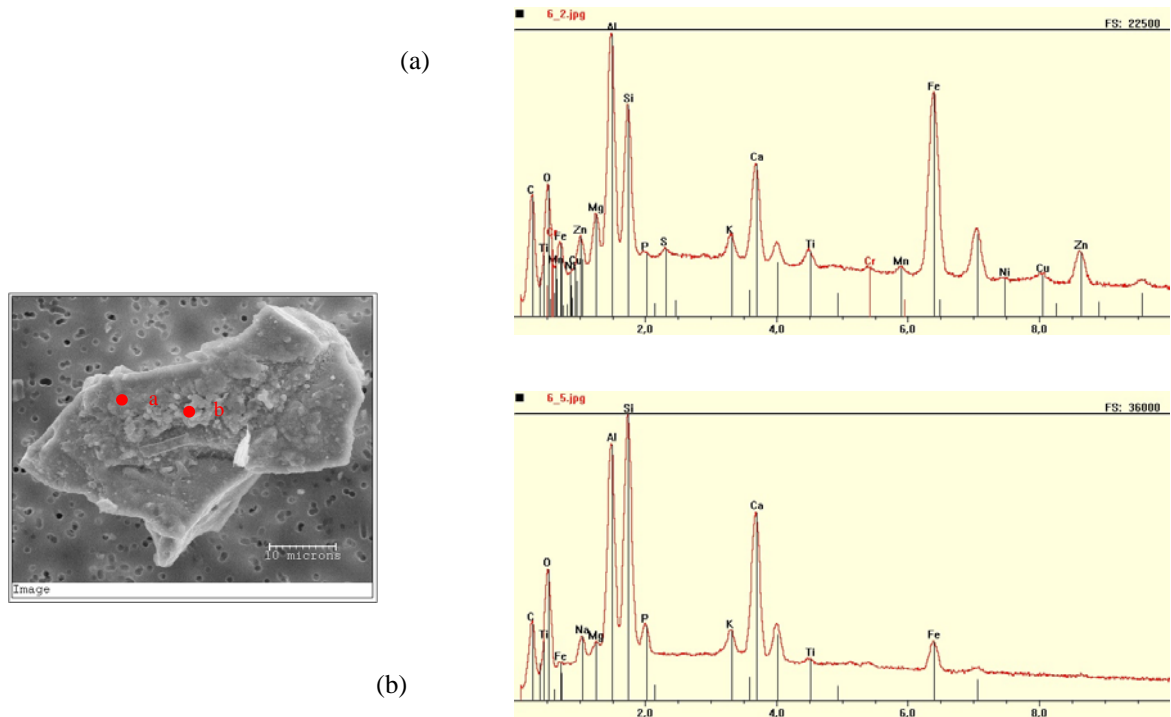


Figure 5 Image par électrons secondaires et spectres EDXRF en plusieurs points d'une particule d'argile recouverte avec des métaux

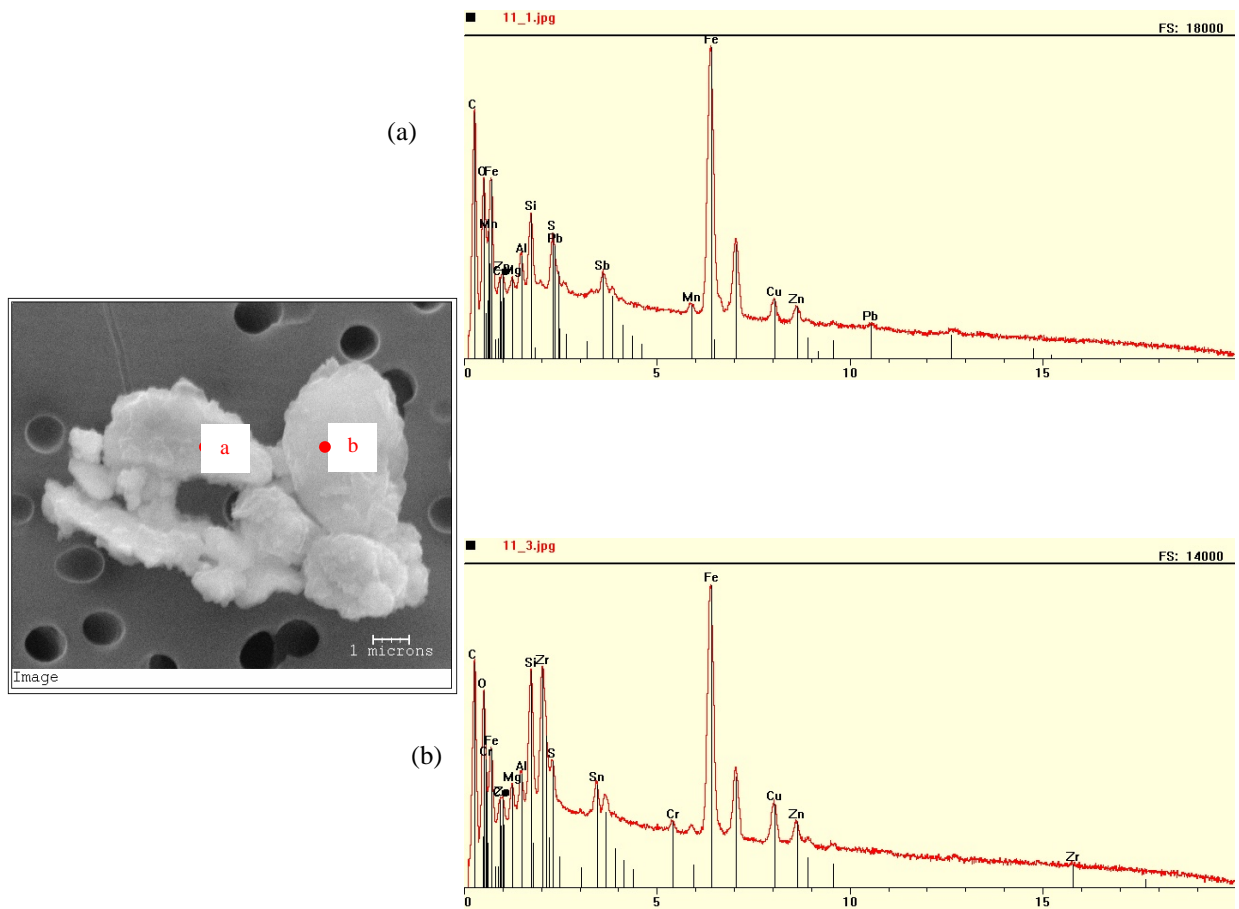


Figure 6 Une particule composée de plusieurs métaux

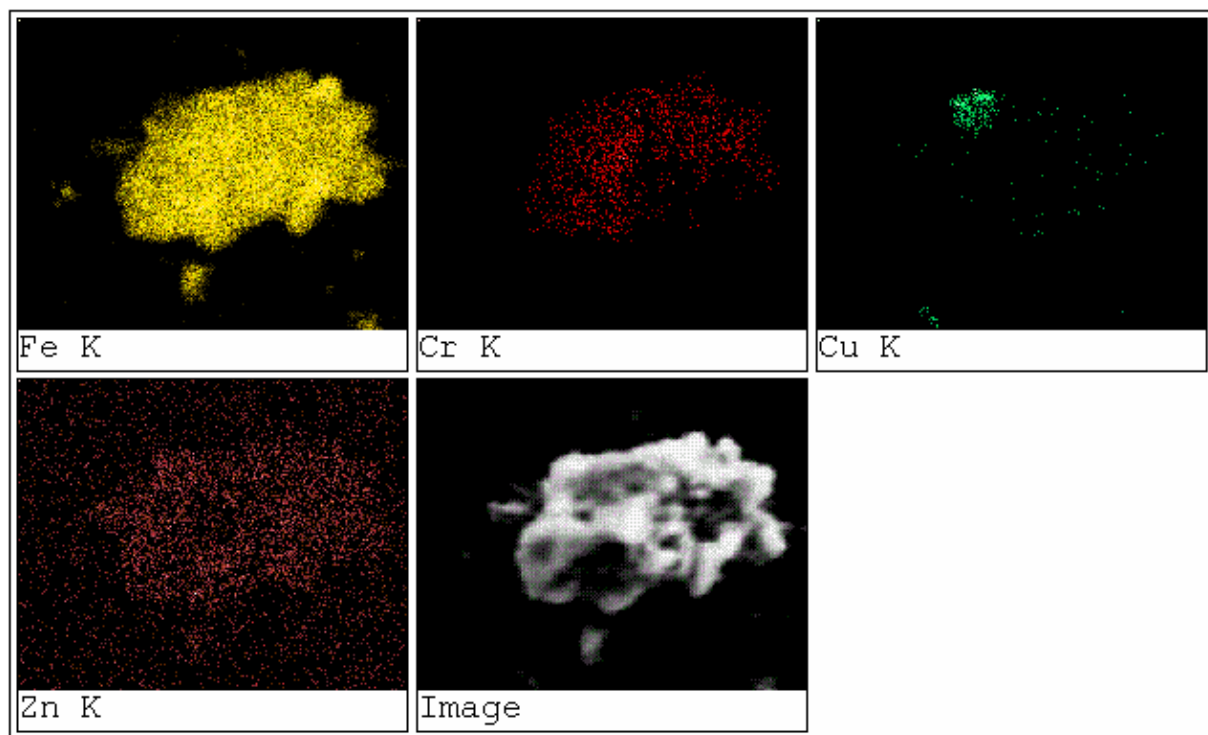


Figure 7 Cartographie chimique et image en électrons secondaires d'une particule hétérogène

3.2.2. Influence de la méthode de concentration

Nous observons qu'il existe plusieurs types de particules métalliques dans les échantillons. A partir des comptages de particules, on peut tenter de quantifier chaque classe. Pour interpréter ces résultats, il ne faut pas oublier les limitations de cette analyse :

- les sur-critères de la classification du zinc (pour éviter de confondre un empilement Fe-S avec Zn, des critères très stricts ont été mis en place : de ce fait, des particules contenant effectivement du zinc ont pu échapper à cette classification),
- plusieurs points de mesure sur la même particule (quand une particule est hétérogène, le système peut acquérir plusieurs spectres à plusieurs endroits de la particule, chacun de ces spectres comptant pour une particule),
- la limite de détection du MEB (pour compter beaucoup de particules, les temps d'acquisition sont courts, et certaines particules contenant peu de métal peuvent échapper à la classification). Clozel et al. (2006) examinent des sédiments dans des bassins d'infiltration et rétention et constatent que 90 % de métaux se trouvent en une concentration faible qui ne peut pas être détecté par le MEB.

Les fréquences n'indiquent que la présence de ces métaux et dans aucun cas indique leur concentration.

Une autre difficulté importante dans l'analyse qualitative des résultats est la représentativité des particules analysées. Une analyse d'au moins 300 particules (classifiées) est nécessaire (Pye, 2004). Lors de ces mesures préliminaires, le minimum de 300 particules n'a pas toujours été atteint.

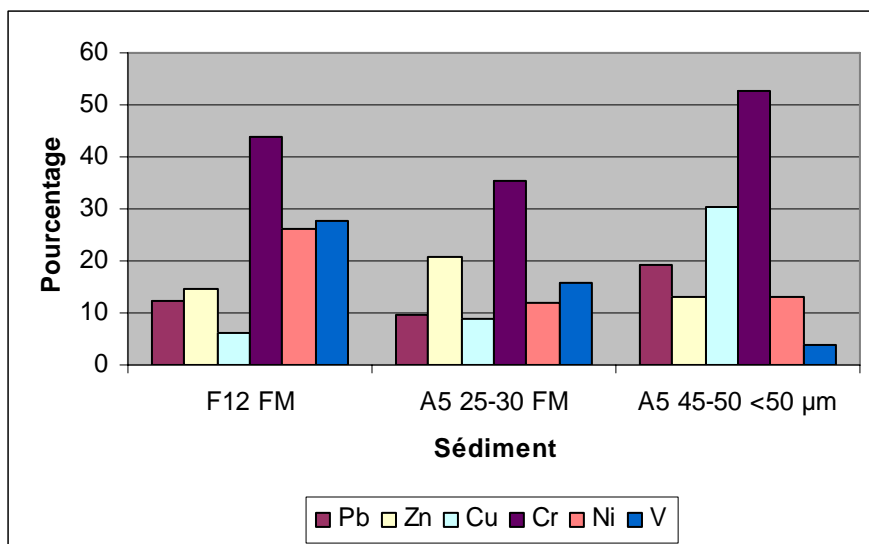


Figure 8. Pourcentage de particules métalliques mesurées par MEB. F12 FM : fraction magnétique de l'échantillon F12 ; A5 25-30 FM : fraction magnétique de l'échantillon « 25-30 cm » de la carotte Achères 5 ; A5 45-50 <50 µm : fraction granulométrique < 50 µm de l'échantillon « 25-30 cm » de la carotte Achères 5.

Nous avons voulu évaluer l'influence de la méthode de préparation des particules sur le résultat. Lors de l'extraction magnétique, la propriété magnétique de chaque élément joue un rôle important. Le vanadium, le chrome, et le nickel sont des métaux paramagnétiques, donc ces éléments sont extraits pendant la séparation magnétique. Au contraire, le plomb, le zinc, et le cuivre sont des diamagnétiques donc les extractions de ces éléments pendant la séparation magnétique seraient dû aux associations de ces éléments avec des phases magnétiques (des oxydes de fer) ou des éléments magnétiques. En comparant les valeurs sur la Fig. 8 avec l'analyse chimique (Tableau 1), on constate la capacité limitée d'interprétation quantitative de ces chiffres. Dans l'analyse chimique globale, on voit que le métal dominant est Zn. Pour la plupart des échantillons, l'ordre de concentration est le suivant : $Zn > Pb \cong Cu > Cr > V \cong Ni$. Au contraire, le MEB-EDXRF après séparation magnétique a détecté une domination de particules contenant du chrome. L'apparition plus fréquente de Cu et Cr peut donc être due aux critères moins exigeants que pour le Zn et le Pb. La mesure EDXRF de Zn et Pb est entravée par le risque d'empilement de rayonnements X aux énergies où Pb et Zn sont attendus. Pour diminuer cet empilement, on peut également travailler avec un courant moins important, ce qui implique des temps de comptage plus longs sur les points qui nous intéressent. Egalement, on peut monter la tension pour avoir une meilleure excitation. Cu et Cr peuvent également être favorisés par la séparation magnétique. Ou encore, le zinc se trouve sous une forme plus dispersée et donc n'est pas détecté par le MEB. Buatier *et al.* (2001) a montré que Zn est facilement détecté dans les oxydes de fer, mais non pas sur des argiles.

La séparation magnétique n'est donc pas idéale. Cependant, une analyse directe n'est pas possible, la grande majorité des particules présentes dans un sédiment présentent peu d'intérêt pour l'analyse des porteurs de métaux qui deviennent difficiles à percevoir. Nous avons testé la séparation par granulométrie, sachant que les métaux sont plus concentrés dans les particules fines, et nous avons comparé aux résultats obtenus par séparation magnétique (Figure 9). Sur Achères 5 45-50 Fractions magnétiques (FM), on trouve du cuivre en abondance. Cette tendance n'est pas retrouvée dans les particules très fines (<2 µm) après la séparation magnétique, où on trouve plutôt du zinc. Il est possible que ces particules soient non magnétiques mais sont prises lors de la séparation à cause de la faible densité de ces particules. Le plus intéressant est trouvé sur les fractions de <50µm (FM et non magnétiques). Dans ces fractions là, on ne constate pas une domination par un certain métal mais plutôt une contamination générale par tous les métaux, surtout le cuivre et chrome.

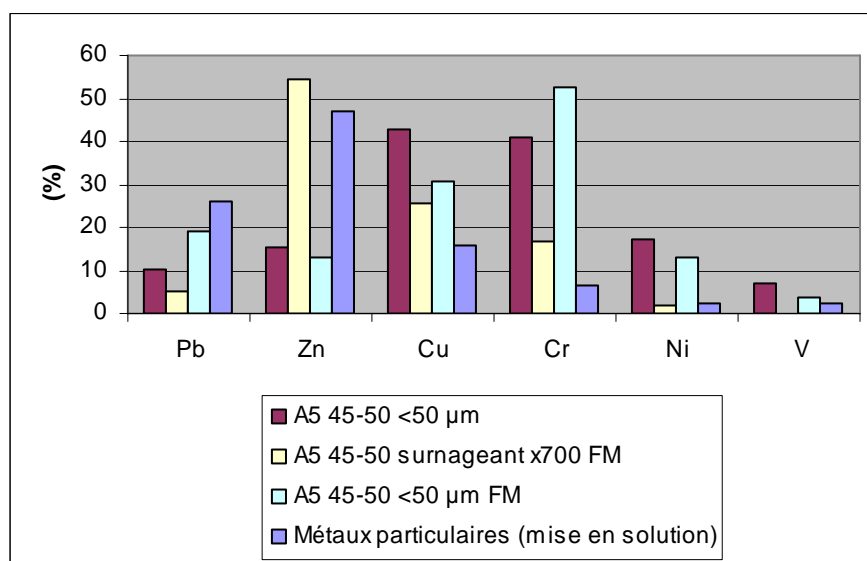


Figure 9 Proportion de métaux dans des différentes fractions de sédiment Achères 5

3.2.3. Les phases porteuses : Cr, Cu, Pb et Zn

Malgré les limitations que présente la séparation magnétique, cette analyse a réussi à mettre en évidence les différentes phases porteuses sur les échantillons. Les classements sont confirmés en regardant les spectres produits pour s'assurer que la phase porteuse est bien ce qui est défini par la classification automatique. Nous présentons les associations de 6 métaux sur des différentes phases dans plusieurs sédiments. Pour mieux assurer l'interprétation, les valeurs retenues sont celles qui sont supérieures à 10 particules par sédiment pour un métal donné.

Avant de décrire les interprétations sur des différentes phases porteuses, il est important de rappeler l'analyse des éléments légers par EDXRF est limitée : les particules argileuses, organiques ou carbonatées ont pu être sous-estimées bien porteuses potentielles. Dans plusieurs articles, (Webb et al., 2000, Lienemann et al., 1997, Ferris et al., 2004) le microscope en transmission (MET) est mis à profit pour pouvoir analyser ces fractions. D'autre part, une partie des phases sulfuriques pourraient avoir subi une oxydation lors du prélèvement et de la préparation. Les métaux liés aux fractions sulfuriques dans l'échantillon auraient migrés sur d'autres phases de sédiment.

En général, le sulfure de fer paraît être une phase porteuse importante pour les métaux. Les sédiments d'Achères viennent d'un environnement anoxique (carottage à plusieurs cm de profondeur), une condition favorable pour la formation ou la conservation de sulfures. On constate que les particules contenant du nickel qui sont détectées sont généralement associées avec du sulfure de fer (pyrite), à cause de conditions probablement anoxiques dans les 2 sédiments Achères 5 à la profondeur 25-30 cm, et le F12 (Figure 10). Cette tendance est notée par Canavan et al. (2007) où des fractions significatives de nickel et cobalt sont liées à la pyrite. Le nickel peut également former des complexes stables avec des ligands organiques, ce qui peut expliquer que le nickel ne soit pas détecté dans le sédiment d'Achères 5 45 -50. Il faut rappeler qu'il n'existe pas des classes organiques dans la classification de résultats à cause de la limitation du MEB.

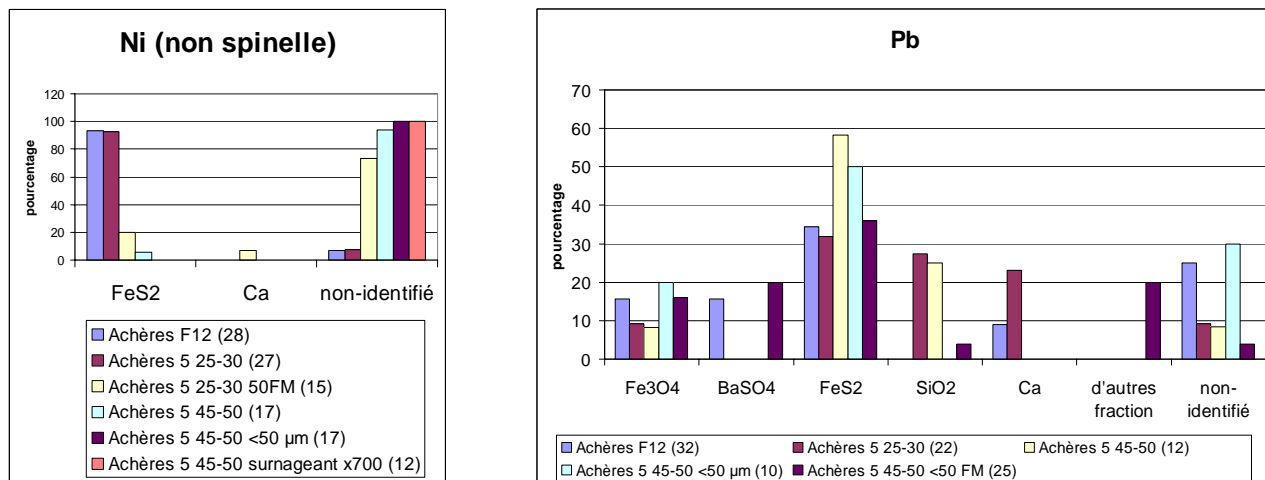


Figure 10 : Les phases porteuses de nickel (gauche) et plomb (droite) dans les sédiments de fond de Seine (amont et aval d’Achères), observées au MEB après séparation magnétique (FM) et/ou séparation granulométrique (< 50 µm).

Quelques éléments semblent être préférablement liés avec une certaine fraction de sédiment. Le plomb paraît être lié avec FeS2 et co-précipité sur le quartz (Figure 10). Des observations directes sur ces particules montrent que ce plomb n’aurait pas été un minéral d’origine naturelle, à cause de son homogénéité et sa morphologie. Le plomb lié avec la pyrite sera dans une condition stable jusqu’à ce qu’il se trouve dans une condition oxydante où la pyrite (la forme sulfurique) s’oxydera vers une forme sulfatée, qui augmentera la mobilité du plomb associé. La stabilité de la précipitation dépend du type de surface sur laquelle la précipitation a lieu (des oxydes, des sulfures..).

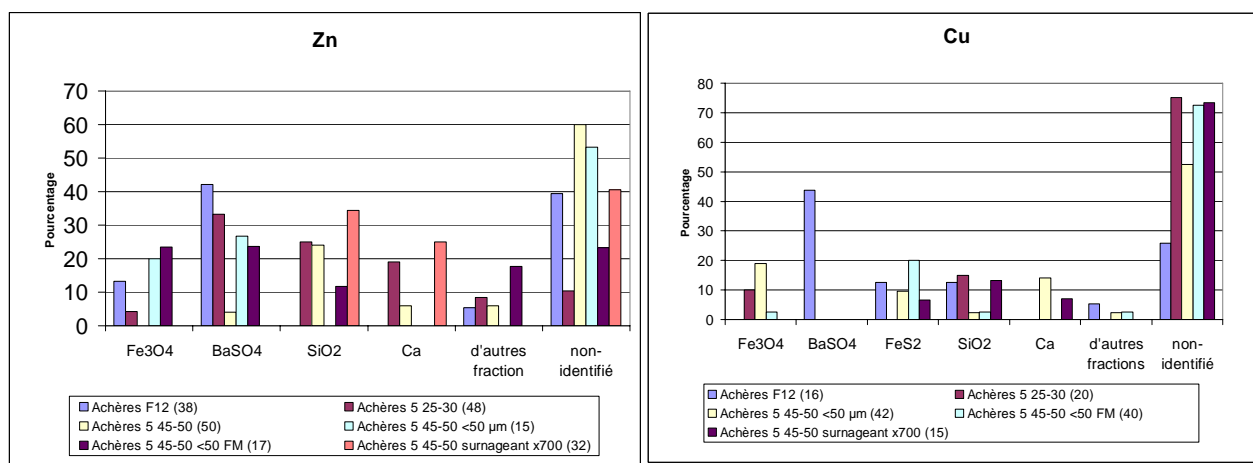


Figure 11. Les phases porteuses de zinc (gauche) et cuivre (droite) dans les sédiments de fond de Seine (amont et aval d’Achères), observées au MEB après séparation magnétique (FM) et/ou séparation granulométrique (< 50 µm).

Le Zn aurait formé un complexe avec le sulfate de baryum, une forme de Zn (II) qui est assez stable (Figure 11). Ce phénomène est observé par Smith et al. (1983) où le zinc et le plomb paraissent être portés avec la barytine. Ces particules de barytine seraient issues des freins automobiles et de la peinture de chaussées (El Samrani et al., 2004). Les ruissellements amènent du zinc des toitures et

chaussées (Thevenot et al., 2007), et ces éléments s'associeraient avec la barytine pendant l'écoulement ou dans la canalisation. Le zinc peut également se complexer avec les particules de sulfate atmosphériques et être amené vers la Seine via le ruissellement ou le dépôt atmosphérique direct.

On constate qu'il y a beaucoup de particules qui échappent à la classification de phases de sédiment définies. C'est notamment le cas pour le cuivre qui apparaît assez fréquent (Figure 11). Une observation de ces particules de Cu non classées montre que le cuivre souvent apparaît avec du soufre. Ces particules peuvent alors être naturelles (sulfure de cuivre comme la chalcoppyrite : Cu_2S , Fe_2S_3 , la bornite : $3\text{Cu}_2\text{S}$, Fe_2S_3 , la covelline : CuS , et la chalcocite : Cu_2S (Hudson-Edwards et al., 1996) autant qu'anthropique. Après une analyse semi-quantitative de ces spectres en comparant avec un spectre d'étalon de sulfure de cuivre, on constate que nos spectres ont largement plus de Cu que CuS . Il est possible que ces particules soient du cuivre métallique sulfuré ou sulfaté en surface.

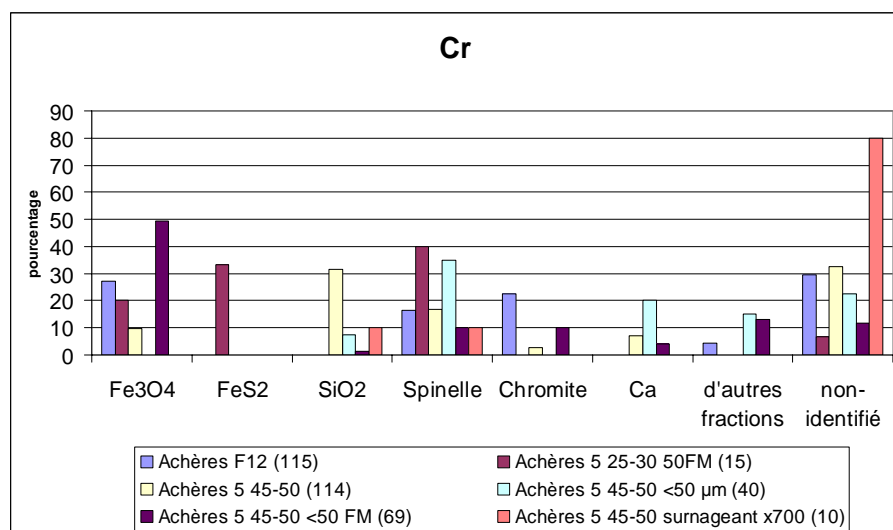


Figure 12 Les différentes phases porteuses de chrome dans les sédiments de fond de Seine (amont et aval d'Achères), observées au MEB après séparation magnétique.

Le chrome est largement répandu sur toutes les phases, mais surtout lié à l'oxyde de fer, précipité sur du quartz, et incorporé sur du spinelle (Figure 12). Ce phénomène était également observé par El Samrani et al. (2004). Ces oxydes de fer auraient pu être transportés pendant le temps de pluie via des égouts ou directement vers la Seine. Les 2 premières associations étant instables, cet élément posera donc un problème de relargage lors de curage de chenal.

Une illustration générale sur le vanadium ne peut pas malheureusement être tirée car il a été bien détecté dans peu d'échantillons, mais il est quand même intéressant de noter l'association assez élevée entre le vanadium et le calcium (Figure 13). En effet, le vanadium est utilisé dans la production d'acier, le résidu, dans une forme de scorie est réutilisé pour les chaussées (Chaurand et al., 2007). Les produits pétroliers contiennent beaucoup de vanadium (essence, asphalte). L'abondance du vanadium avec cette phase porteuse « calcite » indique l'impact du ruissellement sur les surfaces routières sur la rivière.

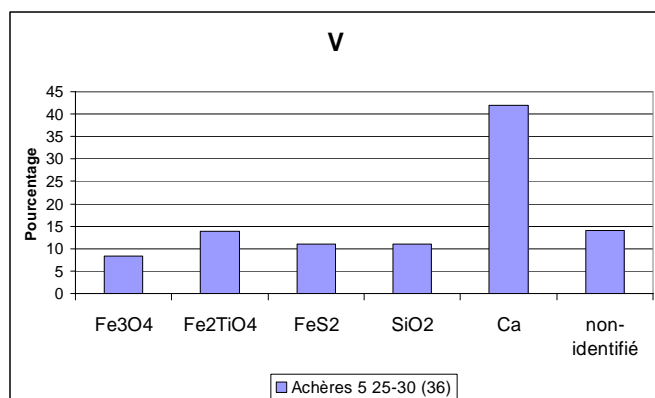


Figure 13 : Les différentes phases porteuses de vanadium dans les sédiments de fond de Seine (aval d’Achères), observées au MEB après séparation magnétique.

Une observation intéressante pendant cette analyse est la détection de calcite sur le filtre, malgré la séparation magnétique qui a été menée. Ces calcites font partie des fractions magnétiques à cause des métaux associés avec ces particules. Ces précipitations de métaux sur des carbonates, et éventuellement la sorption dans la sphère interne sont un phénomène assez documenté (Elzinga *et al.*, 2006; Mustafa *et al.*, 2006). Malgré la stabilité de cette phase porteuse, un changement du niveau de température et pH peut engendrer le relargage des métaux adsorbés sur leur surface.

L’association oxyde fer-métal n’est pas prépondérante, alors que Stumm (1987) souligne l’importance de l’adsorption de métaux par ces oxydes. Ceci peut être dû à la non-détection par le MEB de ces dépôts adsorbés à cause de leur mauvaise cristallisation (Nagano *et al.*, 2002).

Tableau 2. Apparition de 2 métaux dans une particule (en pourcentage).

	NiCr	ZnCu	CuCr	CrV	CuNi	NiV	PbZn	PbNi	PbCu	PbCr	PbV	ZnCr	ZnNi	CuV
F12	7,22	1,52		10,65		3,04	2,28	1,90	2,28	0,38	0,38			
A6166	4,80	0,44		3,06			2,62	1,31	0,87	0,87	0,44	0,87	0,87	
A6166 50FM	22,22					3,70								
A8186 surng x700	1,69		1,69											
A8186 <50	14,29	11,22		4,08	1,02		2,04		2,04					1,02
A8186 <50 FM	6,87	5,34	4,58	3,05	3,05		4,58	2,29	5,34	3,05		0,76	1,53	
moyenne	9,98	5,67	3,14	3,40	2,04	3,70	3,08	1,80	2,75	1,96	0,44	0,82	1,20	1,02

Par ailleurs, on reporte la fréquence d’apparitions de 2 métaux à la fois sur une même particule (associations testées entre Ni, Cr, Zn, Cu, V, et Pb). L’association la plus fréquente est le nickel avec le chrome. Ces 2 métaux, pourraient venir surtout d’inox par émission atmosphérique et lessivage de surface. L’occurrence conjointe de Zn et Cu dans une même particule est également très importante. Ces 2 métaux majoritaires dans les émissions atmosphériques (Thévenot et al, 2007). Encore une fois, les effets de lessivage urbain sont mis en évidence.

4. Conclusion et perspectives

Après un développement de la préparation des échantillons par séparation magnétique et un travail sur une classification des particules adaptée aux particules urbaines, le microscope à balayage couplé à un spectromètre à dispersion d’énergie se révèle un outil puissant pour identifier les phases porteuses de métaux dans les sédiments urbains. Les sédiments étudiés contiennent plusieurs phases porteuses dépendant du métal étudié. Ces origines peuvent être tracées selon les caractéristiques morphologiques et associations avec d’autres éléments.

Même si la méthode développée permet une observation de plusieurs centaines de particules, assurant une statistique élevée, la question sur le niveau de représentativité se pose encore. A ce stade, il est quand même possible de noter quelques observations. Pour le plomb et nickel, les sulfures de fer semblent être une phase porteuse importante. Des co-précipitations sur le quartz et la calcite ne sont pas négligeables pour le vanadium, zinc et cuivre. Le zinc se trouve associé également avec la barytine (sulfate de baryum). Un brassage de ces sédiments peut amener le relargage des métaux dans la colonne d'eau, soit par oxydation des particules, soit par effet mécanique.

Le type de métal, et l'origine de la contamination semblent être les déterminants pour le choix du type d'association. La morphologie et type des phases porteuses pourraient donc être un indicateur d'origine des métaux et peuvent aider la compréhension sur l'origine et transport de contamination métallique.

Des essais sur un site amont (Méry-sur-Marne) ont démontré la nécessité d'avoir recours à des méthodes de concentration validées. Dans un premier temps, il est nécessaire de quantifier la part de métaux extraite par la séparation magnétique, ainsi que la reproductibilité de cette séparation. Des mesures sont en cours, et semblent montrer que l'efficacité dépend largement des métaux. Des tests de séparation par densité vont être menés rapidement.

Dans la suite, l'étude d'origine de particules pourrait beaucoup avancer en constituant une banque d'information sur des particules urbaines de référence (dépôt atmosphérique, ruissellement de toiture et de chaussée, dépôts dans les canalisations ...). Des analyses plus systématiques avec un nombre de particules observées par site beaucoup plus élevé seront nécessaires, bien que fastidieuses et coûteuses en temps d'analyse. Une plus grande variété de sites sera prise en compte, en s'appuyant sur des sites bien connus du PIREN-Seine.

D'autres types d'analyse microscopique peuvent se servir à l'amélioration de résultats, notamment la microscopie en transmission (MET) pour l'analyse de particules organiques, carbonatées, argileuses et de teneur faible. La Spectroscopie à fluorescence des rayons X (XRF), le μ -PIXE (micro-particle induced X-Ray Emission), μ -SXRF (Synchrotron X-Ray fluorescence spectroscopy) et la spectroscopie de l'EXAFS (Extended X-Ray absorption fine structure) sont également envisagées, les premières permettant d'accéder aux particules porteuses de faible teneur de métaux, et les deux dernières permettant d'accéder à la spéciation des métaux (Sobanska, 1999 ; Isaure et al., 2002).

5. Références

- Buatier, M. D., S. Sobanska, F. Elsass (2001). "TEM-EDX investigation on Zn- and Pb-contaminated soils." *Applied Geochemistry* 16(9-10): 1165-1177.
- Canavan, R. W., P. Van Cappellen, J.J.G. Zwolsman, G.A. van den Berg, C.P. Slomp. (2007). "Geochemistry of trace metals in a fresh water sediment: Field results and diagenetic modeling." *Science of The Total Environment* 381(1-3): 263-279.
- Chaurand, P., J. Rose, V. Briois, M. Salome, O. Proux, V. Nassif, L. Olivi, J. Susini, J.-L. Hazemann, J.-Y. Bottero. (2007). "Environmental impacts of steel slag reused in road construction: A crystallographic and molecular (XANES) approach." *Journal of Hazardous Materials* 139(3): 537-542.
- Clozel, B., V. Ruban, C. Durand, P. Conil (2006). "Origin and mobility of heavy metals in contaminated sediments from retention and infiltration ponds." *Applied Geochemistry* 21(10): 1781-1798.

- El Samrani, A. (2003). *Dépollution des eaux pluviales, : spéciation des éléments traces et optimisation du traitement de coagulation-floculation*. Laboratoire Environnement et Minéralurgie. Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- El Samrani, A. G., B. S. Lartiges, J. Ghanbaja, J. Yvon, A. Kohler (2004). "Trace element carriers in combined sewer during dry and wet weather: an electron microscope investigation." *Water Research* 38(8): 2063-2076.
- Elbaz-Poulichet, F., J.-L. Seidel, C. Casiot, M. H. Tusseau-Vuillemin (2006). "Short-term variability of dissolved trace element concentrations in the Marne and Seine Rivers near Paris." *Science of The Total Environment* 367: 278-287.
- Elzinga, E. J., A. A. Rouff, R.J. Reeder (2006). "The long-term fate of Cu²⁺, Zn²⁺, and Pb²⁺ adsorption complexes at the calcite surface: An X-ray absorption spectroscopy study." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(11): 2715-2725.
- Ferris, F. G., L. Hallbeck, C. B Kennedy, K Pedersen (2004). "Geochemistry of acidic Rio Tinto headwaters and role of bacteria in solid phase metal partitioning." *Chemical Geology. Bacteria and Geochemical Speciation of Metals* 212(3-4): 291-300.
- Garnaud, S., J.-M. Mouchel, G. Chebbo, D.R. Thévenot (1999). "Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff." *The Science of The Total Environment* 235(1-3): 235-245.
- Grosbois C, Meybeck M, Horowitz A, Ficht A. The spatial and temporal trends of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in Seine River floodplain deposits (1994–2000). *Sci Total Environ* 2006;356:22–37.
- Horowitz, A. J. (1991). *A primer on sediment-trace element chemistry*. Chelsea, Lewis Publishers.
- Horowitz AJ, Meybeck M, Idlafkih Z, Biger E. Variations in trace element geochemistry in the Seine River Basin based on floodplain deposits and bed sediments. *Hydrol Process* 1999;13:1329–40.
- Huerta-Diaz, M. A., A. Tessier, R. Carignan (1998). "Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments." *Applied Geochemistry* 13(2): 213-233.
- Hudson-Edwards, K. A., M. G. Macklin, C. D. Curtis, D. J. Vaughan (1996). "Processes of Formation and Distribution of Pb-, Zn-, Cd-, and Cu-Bearing Minerals in the Tyne Basin, Northeast England: Implications for Metal-Contaminated River Systems." *Environmental Science Technology* 30(1): 72-80.
- Le Cloarec M.-F., Bonte Ph., Lestel L., Lefèvre I., Ayrault S. (2007) Sedimentary record of metal contamination in the Seine River during the last century. *Physics and Chemistry of the Earth (soumis)*
- Lienemann, C.-P., M. Taillefert, D Perret, JF Gaillard (1997). "Association of cobalt and manganese in aquatic systems: Chemical and microscopic evidence." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(7): 1437-1446.
- Maurice, F. (1978). *Microanalyse Microscopie Electronique à Balayage*. Ecole d'Eté de Microanalyse et de Microscopie électronique à Balayage, St Martin d'Hères, France, Les Editions de Physiques.
- Meybeck, M., A. J. Horowitz, C. Grosbois (2004). "The geochemistry of Seine River Basin particulate matter: distribution of an integrated metal pollution index." *Science of the Total Environment* 328(1-3): 219-236.
- Mustafa, G., R. S. Kookana, B. Singh (2006). "Desorption of cadmium from goethite: Effects of pH, temperature and aging." *Chemosphere* 64(5): 856-865.
- Nagano, T., N. Yanase, K. Tsuduki, S. Nagao (2003). "Particulate and dissolved elemental loads in the Kuji River related to discharge rate." *Environment International* 28(7): 649-658.
- Priadi, C.R. (2007) *Caractérisation des phases porteuses de métaux*. Master SGE, Paris XII Val-de-Marne, Paris VI Diderot, Ecole Nationale des ponts et Chaussées, 43 pp.
- Pye, K. (2004). "Forensic examination of rocks, sediments, soils, and dusts using scanning electron microscopy and X-ray chemical microanalysis." *Forensic Geoscience: Principles, techniques and applications* 232(Geological Society, London, Special Publications): 103-121.
- Revel G., Ayrault S. (2000) Comparative use of INAA and ICP-MS methods for environmental studies. *J. Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 244 (1), 73-80.

- Robin, E., Rabouille, C., Martinez, G., Lefevre, I., Reyss, J.L., Van Beek, P. and C. Jeandel, (2003) Direct barite determination using SEM/EDS-ACC system : implication for constraining barium carriers and barite preservation in marine sediments, *Marine Chemistry*, 82, 289-306.
- Robin, E., Molina, E. (2006) Chronostratigraphy, composition, and origin of Ni-rich spinel from the Late Eocene Fuente Caldera Section in Spain: one impact or more? *Meteoritics and Planetary Science* 41, 1231-1248.
- Sigg, L., P Behra, W Stumm. (2000) *Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. Dunod. France. 567 pp.
- Smith, B. D., A. A. Lyle, P. S. Maitland (1983). "The ecology of running waters near aberfeldy, Scotland, in relation to a proposed barytes mine: An impact assessment." *Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological* 32(4): 269-306.
- Stumm, W., Ed. (1987). *Aquatic surface chemistry : chemical processes at the particle-water interface*. New York, Wiley.
- Sobanska, S. (1999). *Etude de la spéciation du plomb et du zinc dans des poussières industrielles et dans un sol contaminé (Approche par méthodes spectroscopiques)*. UFR de Chimie. Lille, Université des Sciences et Technologies de Lille: 152 pp.
- Tessier, A., P. G. C. Campbell, M. Bisson (1979). Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry* 51(7): 844-851.
- Tessier, L. (2003). *Transport et caractérisation des matières en suspension dans le bassin versant de la Seine : Identification de signatures naturelles et anthropiques*. Champs-sur-Marne, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées: 259 pp.
- Thévenot D, Meybeck M, Chesterikov A, Chevreuil M. In: Meybeck M, de Marsily G, Fustec E, editors. *Métaux: sources multiples et accumulation, La Seine en son bassin, Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé*, Chap 9. Paris: Elsevier 2-84299- 058-7; 1998. p. 391-437.
- Thévenot, D. R., L. Lestel, et al. (2007). *Plaquette Piren Seine : Les métaux dans le bassin de la Seine*. Créteil, PIREN Seine: 63 pp.
- Thevenot, D. R., R. Moilleron, L. Lestel, M.-C. Gromaire, V. Rocher, P. Cambier, P Bonté, J.-L. Colin, C. de Pontevès, M. Meybeck. (2007). "Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994-2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn." *Science of The Total Environment. Human activity and material fluxes in a regional river basin: the Seine River watershed - Seine Special Issue* 375(1-3): 180-203.
- Tusseau-Vuillemin, M.-H., R. Buzier, M. Keirsbulck (2005). *Du réseau à la rivière et De la Marne à Andrézy : Métaux labiles, dissous et particulaire*. Rapport Piren-Seine, 19 pages.
- Webb, S. M., G. G. Leppard, J.-F. Gaillard. (2000). "Zinc Speciation in a Contaminated Aquatic Environment: Characterization of Environmental Particles by Analytical Electron Microscopy." *Environ. Sci. Technol.* 34 (10): 1926-1933.