

Caractérisation des phases porteuses : métaux particuliers en Seine

Cindy Rianti Priadi¹, Sophie Ayrault¹ *, Guillaume Morin², §, Philippe Bonté¹

¹ LSCE, CEA-CNRS-UVSQ / IPSL, Gif-sur-Yvette

² IMPMC, UPMC, Paris

* Sophie Ayrault, sophie.ayrault@lsce.ipsl.fr, tel : 33 1 69 82 43 54

§ Guillaume Morin, guillaume.morin@impmc.upmc.fr, tel 33 1 44 27 75 04

1 Objectifs

Les particules en suspension dans la Seine sont à la fois des sources et des puits des éléments en trace métalliques (métaux) pour la fraction dissoute. Pour bien comprendre les échanges entre les phases particulières et la fraction dissoute des métaux, il est nécessaire de caractériser finement l'association métal – particule, c'est-à-dire la spéciation particulière des métaux.

Trois sites ont été sélectionnés sur l'axe Seine pour suivre ces paramètres : Marnay-sur-Seine, très en amont de la région parisienne, Bougival, immédiatement après Paris et donc au cœur de l'agglomération parisienne, et Triel-sur-Seine, en aval de la STEP Seine-Aval et de la confluence avec l'Oise. Un suivi pendant une année hydrologique a permis de caractériser d'une part la variabilité temporelle de la répartition des métaux dans la colonne d'eau (particulaire, dissous, labile) et, d'autre part, l'impact de la région parisienne sur la spéciation et la mobilité des métaux. L'étude minéralogique fine des échantillons de matière en suspension a été réalisée par spectroscopie EXAFS sur rayonnement synchrotron, couplée à des observations par microscopie électronique en balayage et des mesures de diffraction X sur les poudres. Le but en était de déterminer la nature des phases particulières porteuses de zinc.

L'ensemble de ces travaux ont été menés dans le cadre du doctorat de Cindy Rianti Priadi (Priadi, 2010).

2 Sites et méthodes d'échantillonnage

Plusieurs équipes ont été impliquées dans ce projet et les échantillonnages, notamment celles du CEMAGREF-HBAN et du LEESU. Nous avons échantillonné pour cette étude des matières en suspension sur 3 points de la Seine ; Marnay sur Seine, Bougival, et Triel sur Seine (Fig. 1). Marnay se situe très en amont du bassin de la Seine avant Nogent sur Seine, pour bien documenter la valeur du fond géochimique. L'accès au site est facilité par le Jardin Botanique de Marnay. Le site de Bougival (SIAAP) marquera la Seine après son passage sur Paris mais avant la STEP Seine-Aval d'Achères et la confluence avec l'Oise. Triel se situe en effet après la STEP Seine-Aval et la confluence avec l'Oise où les eaux des 2 rivières devraient être mélangées.

La matière en suspension a été collectée dans des trappes suspendues installées sur les 3 sites d'étude. Cette méthode de collection des MES avait été appliquée auparavant avec succès par le LSCE pour étudier l'empreinte géochimique des MES dans le bassin de la Seine (Tessier, 2003). Des systèmes DGT (Bourgeault, 2010) étaient exposés pendant la même durée que les trappes. Depuis décembre 2008 jusqu'en octobre 2009, ces trappes et DGT ont été prélevées chaque mois : ce sont les échantillons intégratifs. Lors des relevés des trappes et des DGT, 20 litres d'eau brute et deux échantillons filtrés et acidifiés sur site, constituant les échantillons ponctuels.

Les MES sont conservées dans un surnageant d'eau, transportées et conservées à 4°C. Ensuite, elles sont centrifugées à 18 000 rpm et séchées dans une boîte à gants anoxique (sous azote) pour préserver l'état d'oxydation de ces échantillons.

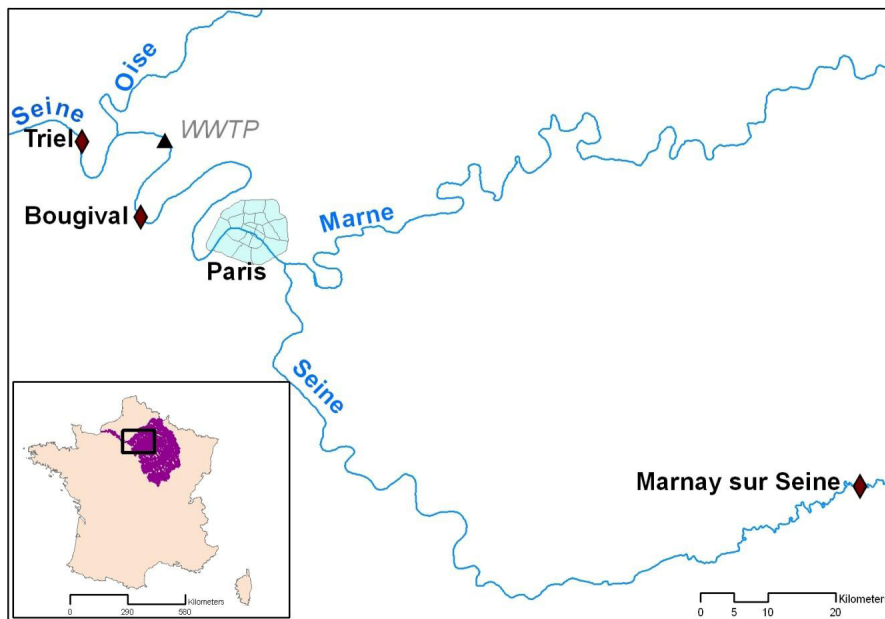


Figure 1 : Les sites de prélèvements. La STEP Seine Aval est marquée par un triangle.

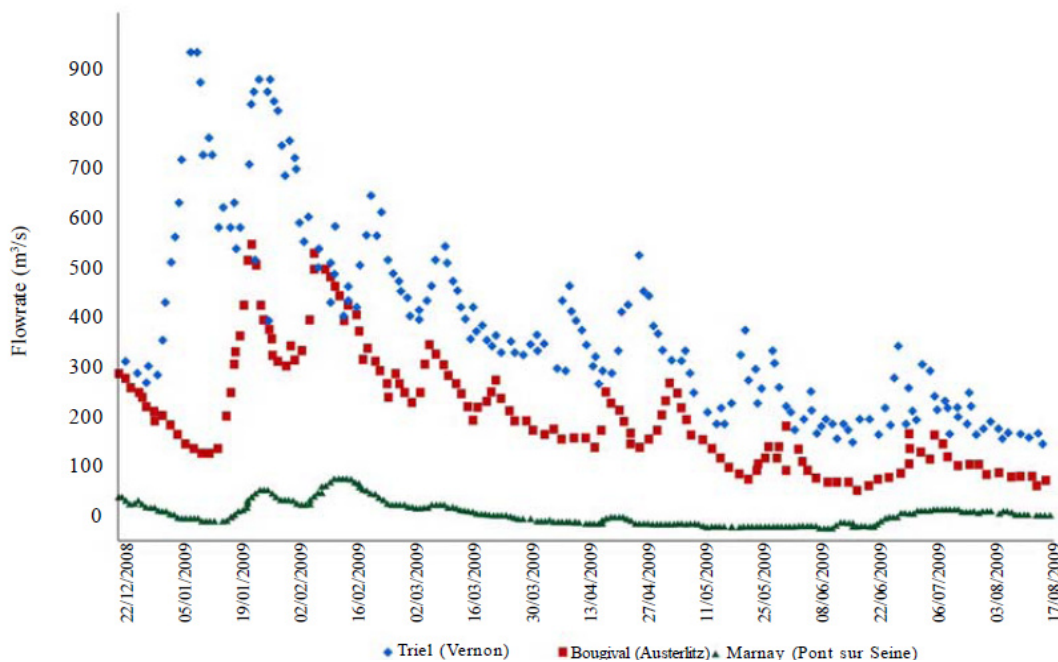


Figure 2 : Evolution des débits (vert : Marnay-sur-Seine mesurés à Pont-sur-Seine, rouge : Bougival mesurés à Austerlitz, bleu : Triel-sur-Seine, mesurés à Vernon).

Tableau 1 Résumé des mesures des paramètres physico-chimiques pendant la période d'échantillonnage. Minimum – maximum (1er quartile – médiane – 3ème quartile). Q débit m3 s-1, DOC : dissolved organic carbon; SPM: suspended particulate matter; POC: particulate organic carbon (n=13)

	Marnay	Bougival	Triel
Q (m3/s)	25 - 89 (37 - 50 - 54)	92 - 324 (116 - 184 - 215)	198 - 550 (225 - 340 - 384)
pH	8.06 - 8.32 (8.14 - 8.18 - 8.28)	7.20 - 8.24 (7.76 - 7.91 - 8.09)	7.10 - 8.01 (7.58 - 7.73 - 7.85)
Alkalinity (mg/L)	152 - 287 (218 - 238 - 262)	182 - 281 (224 - 244 - 259)	189 - 281 (236 - 253 - 264)
Conductivity (µS/cm)	268 - 526 (387 - 479 - 499)	449 - 611 (490 - 527 - 570)	506 - 668 (588 - 619 - 655)
Temperature (°C)	5.6 - 23 (7 - 13.1 - 17.1)	4.5 - 22.8 (8.5 - 15.2 - 19.9)	4.9 - 22 (8.9 - 14.4 - 19.2)
Chlorophyll (µg/L)	0.5 - 3.5 (0.7 - 1.0 - 1.7)	0.4 - 15.1 (2.7 - 3.7 - 8.1)	0.3 - 16.4 (2.1 - 2.5 - 7.9)
Dissolved fraction			
DOC (mg/L)	1.62 - 2.68 (1.83 - 2.05 - 2.38)	2.56 - 4.34 (2.77 - 2.94 - 3.25)	3.42 - 5.45 (3.72 - 3.87 - 3.97)
Ca ²⁺ (mg/L)	58 - 105 (72 - 88 - 93)	73 - 100 (80 - 95 - 98)	77 - 109 (89 - 99 - 102)
Mg ²⁺ (mg/L)	0.54 - 8.93 (3.28 - 3.97 - 4.66)	0.64 - 10.3 (3.45 - 6.4 - 7.03)	0.68 - 8.63 (5.79 - 7.34 - 8.12)
K ⁺ (mg/L)	1.55 - 6.26 (1.93 - 2.06 - 3.28)	0.42 - 4.61 (2.49 - 3.36 - 4.19)	1.54 - 9.18 (3.79 - 4.32 - 5.55)
Na ⁺ (mg/L)	3 - 20 (6 - 8 - 9)	6.7 - 17.7 (12.6 - 14.9 - 16.1)	10.4 - 27.5 (15.3 - 19.5 - 22.2)
Cl ⁻ (mg/L)	11 - 27 (13 - 14 - 20)	17.4 - 34.2 (23.9 - 26.6 - 30.1)	19.9 - 41.9 (34 - 37 - 41.2)
NH ₄ ⁺ (mg/L)	0.3 - 1.4 (0.4 - 0.6 - 1)	0.09 - 2.92 (0.17 - 0.41 - 0.74)	0.23 - 4.28 (0.38 - 0.51 - 1.39)
NO ₃ ⁻ (mg/L)	7.8 - 26 (11.3 - 18 - 24.9)	13.2 - 26.7 (15.1 - 21.3 - 25)	20.2 - 35.2 (27.9 - 28.5 - 31.3)
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	13.7 - 22.4 (14.3 - 17.3 - 18.8)	24.4 - 44.6 (31.1 - 36.1 - 38.4)	28 - 51.5 (43.6 - 46.4 - 49.5)
Particulate fraction			
SPM (mg/L)	3.1 - 96.9 (4.0 - 8.5 - 13.1)	3.4 - 20.3 (7.7 - 8.9 - 16.2)	3.1 - 82.4 (6.7 - 9.5 - 11.3)
POC (mg/L)	0.05 - 1.9 (0.42 - 0.56 - 0.9)	0.38 - 3.92 (0.69 - 0.88 - 1.03)	0.04 - 2.47 (0.72 - 0.89 - 1.08)
Ca (%)	13.9 - 44.2 (17.0 - 17.8 - 18.7)	7.2 - 15.5 (11.6 - 12.1 - 12.7)	4.0 - 30.8 (9.1 - 9.7 - 10.1)
Fe (%)	0.65 - 2.87 (1.53 - 1.84 - 2.20)	1.42 - 3.26 (2.35 - 2.62 - 2.91)	0.29 - 5.17 (2.40 - 2.78 - 3.09)
Al (%)	0.4 - 4.77 (2.22 - 3.10 - 3.41)	1.19 - 5.30 (2.69 - 4.06 - 4.55)	0.25 - 8.47 (3.02 - 3.80 - 3.94)
Mg (mg/kg)	158 - 12227 (2661 - 3382 - 3970)	3515 - 19076 (4429 - 5766 - 8270)	1397 - 8815 (4965 - 5462 - 7656)
K (mg/kg)	183 - 9478 (5288 - 7306 - 8088)	2726 - 11946 (7317 - 8883 - 10320)	1446 - 17945 (7944 - 9052 - 9885)

3 Répartition des métaux entre les fractions particulières, dissous totaux et dissous labiles dans la colonne d'eau de la Seine

Les teneurs en métaux ont été mesurées par ICP-MS (après digestion totale pour les fractions solides) dans l'ensemble des échantillons, intégratifs et ponctuels, prélevés en Seine (Tableau 2).

Aucune corrélation n'est observée entre les paramètres physico-chimiques et les teneurs particulières. Par contre, les variations des concentrations dissoutes à Marnay semblent négativement corrélées aux variations de débit (Cu $r^2 = -0.736$; Mn $r^2 = -0.813$; Zn $r^2 = -0.688$) et positivement corrélées à la conductivité (Cu $r^2 = 0.657$; Mn $r^2 = 0.699$; Ni $r^2 = 0.804$).

Pour les sites en aval de l'agglomération, les concentrations dissoutes sont corrélées aux paramètres redox, tels que la concentration en carbone organique dissous (DOC) (Co $r^2 = 0.655$; Cu $r^2 = 0.469$; Mn $r^2 = 0.507$; Ni $r^2 = 0.574$) et la température (Cd $r^2 = 0.531$; Cu $r^2 = 0.523$; Mn $r^2 = 0.602$; Pb $r^2 = 0.724$) tandis qu'une corrélation négative est observée avec le pH (Cd $r^2 = -0.608$; Co $r^2 = -0.552$; Cu $r^2 = -0.805$; Mn $r^2 = -0.697$; Pb $r^2 = -0.501$).

Ces différentes corrélations expliquent la plus grande variation des concentrations dissoutes observées à Marnay, comparée à Triel, car le débit présente une forte variabilité saisonnière, comparée à la variabilité du pH, du DOC et de la température.

La corrélation entre les paramètres redox et les concentrations dissoutes à Bougival et Triel démontre que les concentrations dissoutes sur ces sites sont gouvernées par des phénomènes de sorption à la surface des particules organiques ou inorganiques. La température et le pH contrôlent le point de charge zéro (PZC) de

l'adsorption sur les surfaces minérales (Dong et al., 2007; Li et al., 2009) et le DOC forme des complexes avec les métaux (Pernet-Coudrier et al., 2008).

**Tableau 2 Teneurs en métaux dans les quatre compartiments. « Grab » : ponctuel.
« Time integrated » : échantillonnage en continu. Minimum – maximum (1er quartile – médiane – 3ème quartile (n=13))**

			Marnay	Bougival	Triel
Cd	Grab	<0.45µm (µg.L-1)	<LQ	0 - 0.015 (0 - 0 - 0.013)	0 - 0.019 (0.012 - 0.013 - 0.014)
		>0.45µm (µg.g-1)	0 - 4.42 (0.43 - 0.54 - 1.05)	0.77 - 20.53 (1.69 - 2.47 - 4.05)	0.44 - 2.29 (0.88 - 1.41 - 2.06)
	time integrated	Labile DGT (µg.L ⁻¹)	0 - 0.002 (0.001 - 0.001 - 0.001)	0 - 0.007 (0.002 - 0.003 - 0.005)	0 - 0.005 (0.003 - 0.004 - 0.005)
		sed.trap (µg.g-1)	0.269 - 0.444 (0.294 - 0.309 - 0.332)	1.53 - 8.07 (1.73 - 2.65 - 3.57)	0.35 - 3.03 (0.85 - 1.23 - 1.86)
Cr	Grab	<0.45µm (µg.L-1)	0 - 1.086 (<LQ)	0 - 1.041 (0 - 0 - 0.508)	0 - 1.235 (0 - 0.212 - 0.324)
		>0.45µm (µg.g-1)	7.7 - 101.7 (41.9 - 53.6 - 64.8)	46.3 - 102.4 (73 - 84.2 - 88.9)	35.9 - 121.9 (58.1 - 69.1 - 88.1)
	time integrated	Labile DGT (µg.L-1)	0 - 0.035 (0.018 - 0.02 - 0.025)	0 - 0.093 (0.024 - 0.028 - 0.035)	0 - 0.086 (0.025 - 0.031 - 0.037)
		sed.trap (µg.g-1)	42.1 - 54.2 (50 - 50.5 - 51.4)	69.2 - 109.3 (71.3 - 85.4 - 96.4)	56.4 - 86.7 (65 - 73.5 - 80.9)
Co	Grab	<0.45µm (µg.L-1)	0.04 - 0.18 (0.09 - 0.12 - 0.16)	0.13 - 0.25 (0.17 - 0.21 - 0.23)	0.2 - 0.39 (0.26 - 0.3 - 0.32)
		>0.45µm (µg.g-1)	2.48 - 9.17 (6.49 - 7.59 - 8.52)	6.42 - 38.4 (10.75 - 11.51 - 12.7)	5.9 - 25.2 (10.9 - 14 - 17.5)
	time integrated	Labile DGT (µg.L-1)	0 - 0.022 (0.006 - 0.012 - 0.019)	0 - 0.051 (0.016 - 0.023 - 0.042)	0 - 0.078 (0.029 - 0.038 - 0.057)
		sed.trap (µg.g-1)	5.76 - 7.13 (6.44 - 6.68 - 6.87)	8.25 - 11.81 (9.1 - 9.79 - 11.2)	7.69 - 13.04 (9 - 10.33 - 11.76)
Cu	Grab	<0.45µm (µg.L-1)	0.27 - 0.67 (0.35 - 0.37 - 0.46)	0.77 - 1.76 (1.02 - 1.12 - 1.27)	0.8 - 1.56 (1.07 - 1.22 - 1.45)
		>0.45µm (µg.g-1)	5.7 - 95.5 (18.7 - 19.4 - 28)	44.7 - 169.3 (67.9 - 103.9 - 147)	21.1 - 130.3 (56.2 - 72.2 - 93.6)
	time integrated	Labile DGT (µg.L-1)	0 - 0.104 (0.062 - 0.074 - 0.085)	0 - 0.481 (0.172 - 0.253 - 0.298)	0 - 0.388 (0.21 - 0.251 - 0.307)
		sed.trap (µg.g-1)	13.5 - 18.1 (15.3 - 16.1 - 17.2)	78.8 - 185.3 (90.2 - 121.7 - 150.1)	53.4 - 96.8 (56 - 81.8 - 88.9)
Mn	Grab	<0.45µm (µg.L-1)	1.44 - 3.19 (1.81 - 2.43 - 2.6)	3.07 - 17.39 (7.01 - 8.3 - 10.75)	4.37 - 27.63 (11.62 - 15.38 - 17.67)
		>0.45µm (µg.g-1)	130 - 910 (394 - 444 - 761)	514 - 1762 (817 - 1035 - 1186)	484 - 2314 (1097 - 1428 - 1911)
	time integrated	Labile DGT (µg.L-1)	0 - 3.21 (0.41 - 1.13 - 2.24)	0 - 8.38 (2.27 - 3.72 - 7.18)	0 - 10.23 (4.45 - 4.71 - 9.65)
		sed.trap (µg.g-1)	268 - 527 (317 - 431 - 452)	281 - 1825 (492 - 637 - 653)	414 - 966 (502 - 594 - 872)
Ni	Grab	<0.45µm (µg.L-1)	0.48 - 1.93 (0.8 - 1.45 - 1.59)	0.94 - 2.25 (1.48 - 1.76 - 1.98)	1.49 - 2.74 (1.96 - 2.17 - 2.36)
		>0.45µm (µg.g-1)	9.1 - 83.5 (20.5 - 25.4 - 32)	20.9 - 40.5 (26.3 - 32.1 - 36)	0 - 59.5 (21.5 - 30.1 - 39.5)
	time integrated	Labile DGT (µg.L-1)	0 - 0.212 (0.135 - 0.173 - 0.202)	0 - 0.47 (0.228 - 0.322 - 0.419)	0 - 0.796 (0.443 - 0.543 - 0.578)
		sed.trap (µg.g-1)	20.5 - 26.2 (20.6 - 21.3 - 21.6)	26.2 - 40.2 (28.4 - 31.3 - 37.4)	21.2 - 30.7 (25.2 - 27.7 - 29.3)
Pb	Grab	<0.45µm (µg.L-1)	0 - 0.071 (<LQ)	0.79 - 0.255 (0.152 - 0.195 - 0.23)	0 - 0.327 (0.145 - 0.162 - 0.204)
		>0.45µm (µg.g-1)	1 - 69 (29 - 36 - 47)	71 - 307 (118 - 139 - 161)	34 - 145 (82 - 109 - 115)
	time integrated	Labile DGT (µg.L-1)	0 - 0.031 (0.004 - 0.007 - 0.011)	0 - 0.161 (0.024 - 0.032 - 0.058)	0 - 0.039 (0.018 - 0.019 - 0.023)
		sed.trap (µg.g-1)	18.7 - 23.5 (19.7 - 20.2 - 21.7)	80 - 245.2 (93.3 - 123 - 155.2)	50.7 - 98.5 (58.7 - 81.8 - 84.1)
Zn	Grab	<0.45µm (µg.L-1)	0 - 9.768 (0 - 2.257 - 2.611)	3.28 - 24.11 (4.39 - 6.22 - 7.35)	3.47 - 14.6 (4.53 - 6.72 - 9)
		>0.45µm (µg.g-1)	45 - 713 (134 - 185 - 395)	336 - 671 (383 - 480 - 567)	43 - 1402 (256 - 351 - 434)
	time integrated	Labile DGT (µg.L-1)	0 - 1.488 (0.159 - 0.444 - 0.756)	0 - 3.13 (1.51 - 1.83 - 2.47)	0 - 3.74 (1.55 - 2.68 - 3.06)
		sed.trap (µg.g-1)	106 - 149 (110 - 120 - 126)	307 - 694 (406 - 506 - 544)	225 - 415 (249 - 342 - 395)

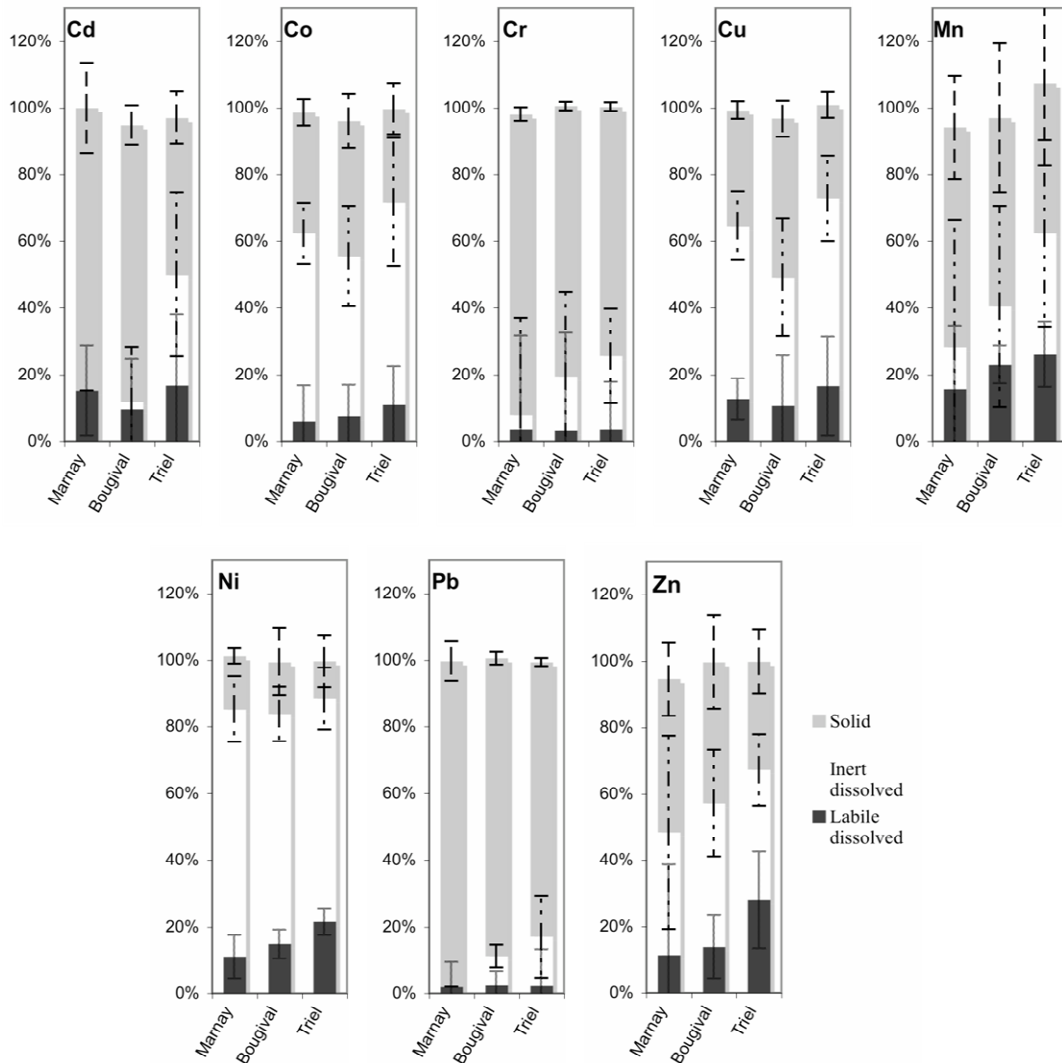


Figure 3. Répartition moyenne des métaux entre les trois compartiments : « solid » : particulaire ; « Inert dissolved » : dissous inerte (moyenne des deux prélèvements faits avant et après le déploiement mensuel, déduction faite de la fraction labile mesurée par DGT). Les incertitudes représentent la variabilité sur les deux mois d'échantillonnage.

La digestion complète que nous avons utilisée aurait pu conduire à infléchir la partition solide/dissous en faveur de la fraction solide. Ce n'est pas ce que nous observons. Nous observons que pour la plupart des métaux, la fraction dissoute représente 50 % ou plus des métaux totaux dans la colonne d'eau. Nguyen et al (2005b) ont observé que Zn, Co, Cd et Pb sont fortement associés à la phase solide dans un lac contaminé (environ 70 % de la teneur totale). En ce qui concerne la Seine, la part de la fraction solide est souvent située entre 70 et 90 % (Thevenot et al., 2007), peut-être en raison d'une diminution récente de la concentration en matière en suspension. Cependant, nos données sont en accord avec d'autres études sur la Seine (Chiffolleau et al., 1994, Elbaz-Poulichet et al., 2006).

La partition solide/dissous des métaux se classe ainsi si on s'attache aux échantillonnages ponctuels : Pb > Cr > Mn ~ Cd > Zn > Cu ~ Co > Ni. Un classement légèrement différent est observé avec les prélèvements continus pour la partition solide/dissous labiles : Pb > Cr > Cd > Co > Cu > Zn > Mn > Ni.

Ces résultats réaffirment la faible mobilité du plomb et la grande mobilité du nickel vers la fraction dissoute. La partition solide/dissous labiles est significative dans le cadre d'une étude de l'écotoxicologie des métaux.

4 Impact de l'urbanisation sur la mobilité des métaux dans la matière en suspension de la Seine : rôle des oxydes.

Pour pouvoir bénéficier de suffisamment de matière pour mener les quatre extractions successives, ce travail a été mené sur les échantillons collectés en continu par les trappes, sur les trois sites pour la période allant de décembre 2008 à août 2009. Du fait de la complexité de la procédure d'extraction, l'extraction séquentielle a été conduite sous atmosphère non-contrôlée, ce qui peut induire des modifications de phases porteuses. Comme nous le verrons plus tard, l'extraction induisant elle-même des modifications importantes des phases porteuses, les modifications induites par le non contrôle de l'atmosphère deviennent mineures.

La technique d'extraction suit le schéma validé par le Bureau Communautaire de Recherches (Quevauvillier et al., 1994). Le choix a été fait d'un schéma assez simple qui répartit les éléments en trois fractions : échangeable, réductible et oxydable (Tableau 2). Un sédiment certifié selon ce schéma est disponible auprès du BCR (Pueyo et al., 2001). Il nous a permis de valider nos mesures.

Tableau 3 : Schéma d'extraction validé par le Bureau Communautaire de Recherches (BCR) (Quevauvillier et al., 1994).

	Réactifs	Fraction	Phases visées	Conditions expérimentales
Etape 1	CH ₃ COOH 0,11 mol.L ⁻¹	Echangeable	Métaux solubles dans l'eau et acido-solubles	Température ambiante, agitation 16 h
Etape 2	NH ₂ OH, HCl 0,1 mol.L ⁻¹ , pH=1,5	Réductible	Métaux présents dans les fractions réductibles (oxydes de fer et de manganèse)	Température ambiante, agitation 16 h
Etape 3	H ₂ O ₂ 8,8 mol.L ⁻¹ , CH ₃ COONH ₄ 1 mol.L ⁻¹ , pH=2	Oxydable	Métaux présents dans les fractions oxydables (liés à la matière organique et sulfures)	Température ambiante, agitation occasionnelle 1 h, puis 1h agitation à 85°C Température ambiante, agitation 16 h
Etape 4	HNO ₃ 65 %: HCl 30 %, 3:1	Résiduelle	Métaux présents dans les fractions réfractaires, hors silicates	Température ambiante, agitation 16 h

Dans un premier temps, nous avons vérifié que le schéma était applicable sur 250 mg, alors que la masse préconisée est de 1 g (soit 100 litres d'eau filtré par réplikat !). Ensuite, nous avons comparé l'addition du contenu des 4 fractions avec les résultats d'une analyse après digestion totale. L'addition des 4 fractions représente 70 à 120 % du contenu de la digestion totale pour Ca, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, Cd et Pb, ce que nous considérons comme satisfaisant. En revanche, l'addition des 4 fractions ne représente que 47 (±31)% du Mg total, 38 (±6)% du Cr total, et 15 (±6)% de Al total, probablement du fait que la quatrième extraction, celle de la fraction résiduelle, n'est pas totale, nombre de minéraux réfractaires tels que les silicates et les chromites nécessitant une attaque plus drastique que celle pratiquée à l'eau régale.

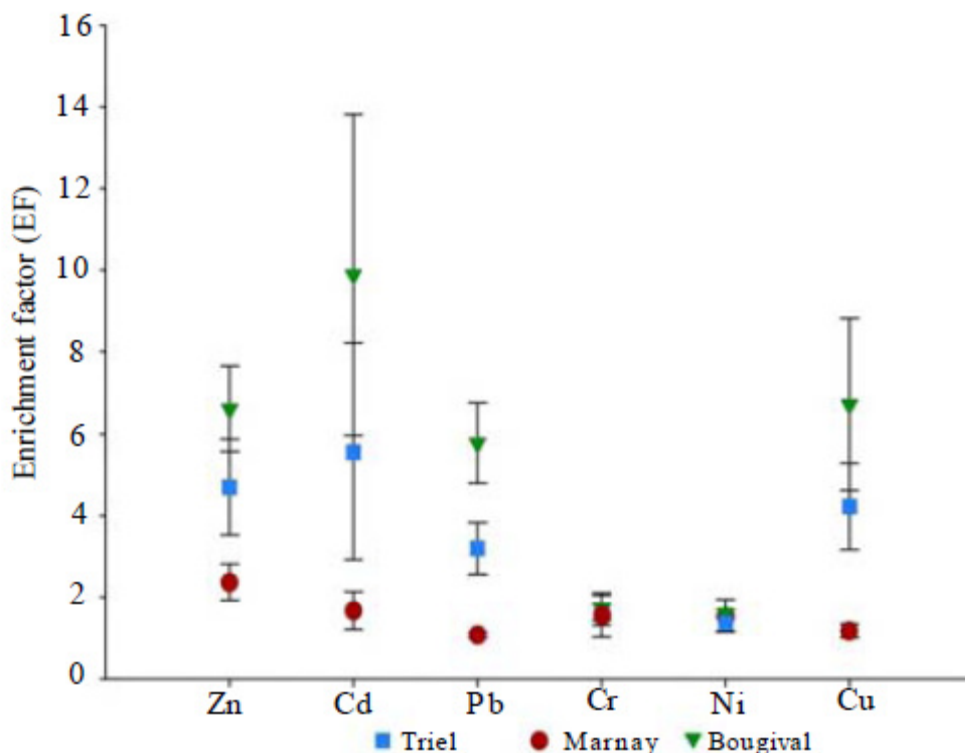


Figure 4 : Facteurs d'enrichissements (vert : Marnay-sur-Seine, rouge : Bougival, bleu : Triel-sur-Seine) n=7 prélèvements par site entre décembre 2008 et août 2009.

Si on compare les trois sites, le nickel et le chrome ne sont pas enrichis lors de leur passage dans l'agglomération parisienne (Fig. 4). Le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc peuvent eux être qualifiés de métaux urbains. Ils sont plus enrichis à Bougival qu'à Triel.

Nous avons observé que la zone urbaine ne modifie pas seulement les concentrations en métaux mais aussi leur mobilité. On peut distinguer deux groupes de métaux. Pour le premier, Cd, Pb et Zn, les métaux extractibles sont contenus à au moins 60 % dans la fraction réductible (oxydes et oxyhydroxydes de fer et de manganèse). Ni, Cu et Cr sont dispersés dans les 3 fractions mobiles. La fraction « échangeable » la plus mobile n'est vraiment significative que pour Ni, Cd et Zn, tandis que la fraction « oxydable » (matière organique et sulfures) est minoritaire pour la plupart des éléments, à l'exception du cuivre.

Nous avons pu relier les variations temporelles des poids de chaque fraction pour un métal donné aux variations de débit de la rivière. Si le passage en zone urbaine modifie la spéciation des métaux (à l'exception du cuivre et du nickel) en augmentant la part de métal dans les 3 fractions mobiles, la STEP n'influence pas la spéciation. Une diminution des teneurs est même observée entre Bougival et Triel. Si l'impact de la STEP existe, il est très localisé et un autre schéma d'échantillonnage doit être mis en place pour le révéler. Dans le travail de C. R. Priadi (Priadi, 2010) ainsi que dans les travaux d'A. Bourgeault (Bourgeault, 2010), il y a de nombreux indices évoquant la présence d'un rejet d'eaux urbaines non traitées dans l'amont proche du point d'échantillonnage de Bougival.

D'après la littérature, la mobilité des métaux en zone urbaine suit généralement ce schéma : $Cu \ll Cd < Pb < Zn$, où Zn est le moins mobile des métaux. Nous avons en Seine un schéma de mobilité très différent où Zn et Cd sont les métaux les plus mobiles. Ni et Cr sont les moins mobiles des métaux observés. Une fois de plus, le bassin de la Seine se distingue des autres bassins versants urbanisés. La fraction non négligeable de Cr dans la fraction « oxydable » est un point qui pose question.

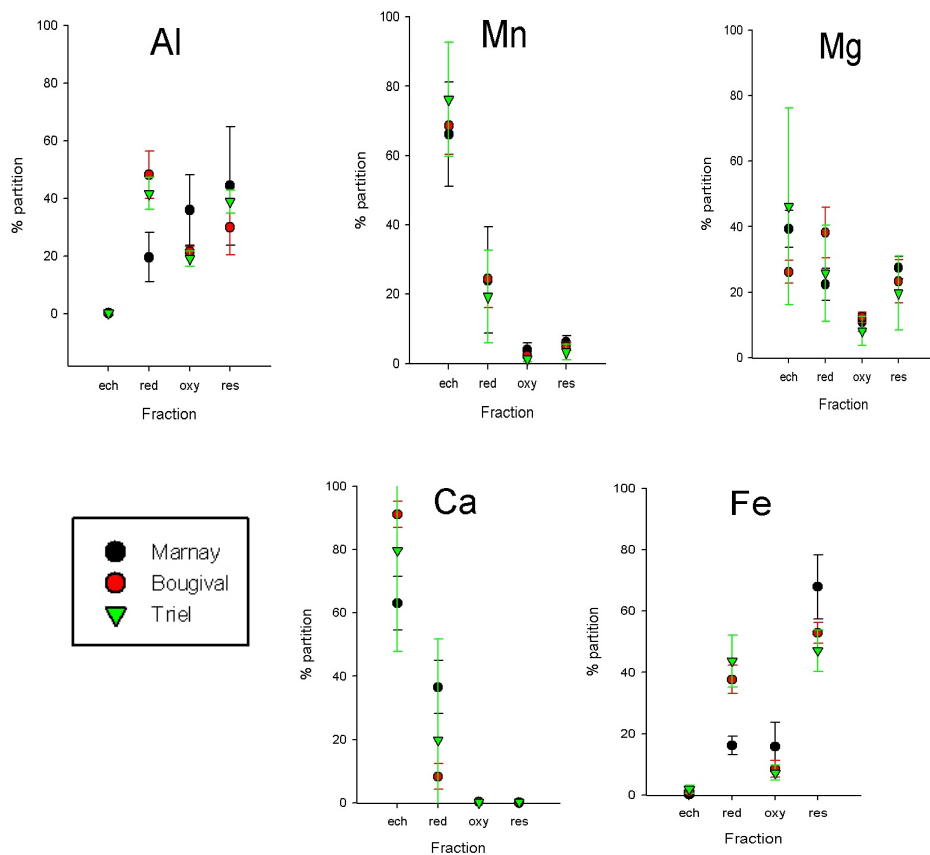


Figure 5 : Répartition relative entre les quatre fractions définies par l'extraction BCR.
 « ech » : échangeable, « red » réductible, « oxy » oxydable, « res » résiduelle. n=7
 prélèvements par site entre décembre 2008 et août 2009.

Il est important de garder à l'esprit que ces résultats sont le fruit d'une série de manipulations faites à l'air libre, manipulations durant lesquelles des phases porteuses sensibles à l'air ont pu être détruites. Ensuite, la première étape dite « échangeable » fait intervenir un milieu légèrement acide (pH 5,5) pouvant conduire à la désorption de métaux faiblement liés (à de la matière organique ou à des argiles par exemple) et à la destruction de certaines phases porteuses comme de petits sulfures. Les métaux ainsi libérés en solution pourraient venir se recombinaisonner avec des fractions solides, les oxydes de manganèse ou de fer par exemple. Cela aurait pour effet d'enrichir artificiellement la fraction dite « réductible ».

Ces effets collatéraux des extractions séquentielles sont les plus gros inconvénients de cette technique et nous les avons sans doute rencontrés dans notre étude de la spéciation des métaux lourds en Seine par extraction séquentielle.

Dans cette étude, il y a des évidences de présence d'une phase porteuse de métaux (plusieurs phases porteuses ?) très sensible aux variations du milieu, en particulier pour Cu et Pb. On pense à une phase sulfurée, même s'il est généralement considéré que des sulfures ne pourraient être stables dans des matières en suspension dans une eau de rivière en équilibre avec l'oxygène de l'air (Taylor et Owens, 2009). L'analyse fine des particules présentes dans les déversoirs d'orage (El Samrani et al., 2004) montre que la forme ZnS est prédominante sur les autres porteurs de zinc (oxihydroxydes de fer, argiles et phosphates). Plus récemment, Houhou et al. (2009) ont montré que ces sulfures se forment dès le siphon de l'évier. Les activités domestiques seraient les sources principales de Zn et Pb. Sur la base de l'expérience de temps de pluies 2008 à Clichy (Mouchel et al., 2009 ; Priadi et al. In prep pour Water Research), cette affirmation pourrait être fautive pour Paris, en raison de la présence de nombreux toits métalliques et d'un réseau très majoritairement unitaire.

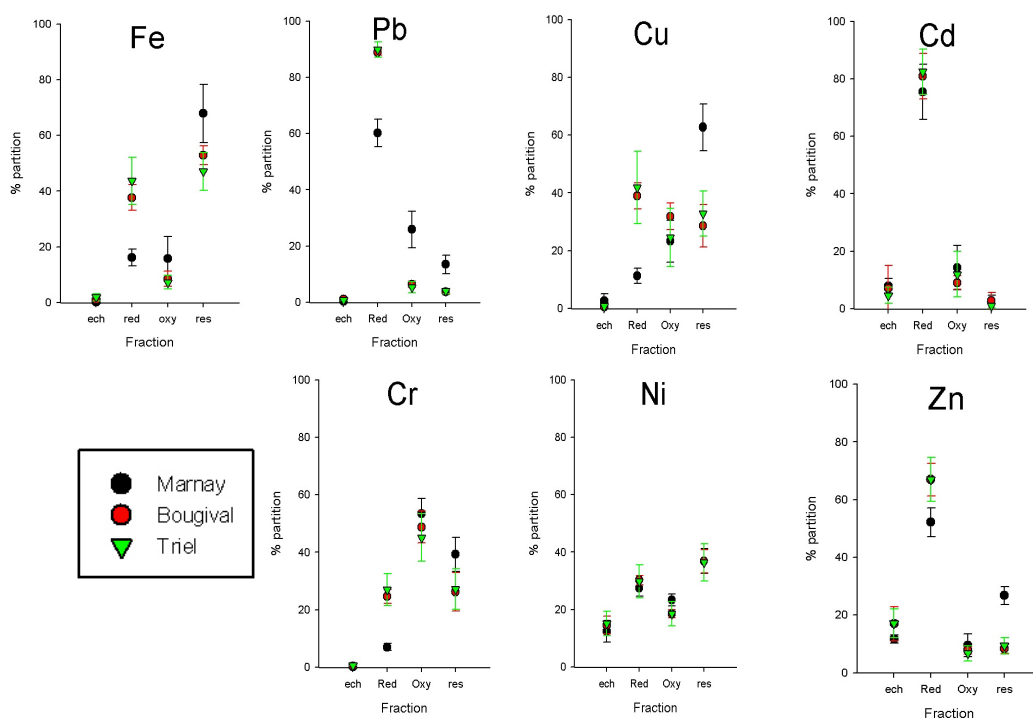


Figure 6 : Répartition relative entre les quatre fractions définies par l'extraction BCR. « ech » : échangeable, « red » réductible, « oxy » oxydable, « res » résiduelle. n=7 prélèvements par site entre décembre 2008 et août 2009..

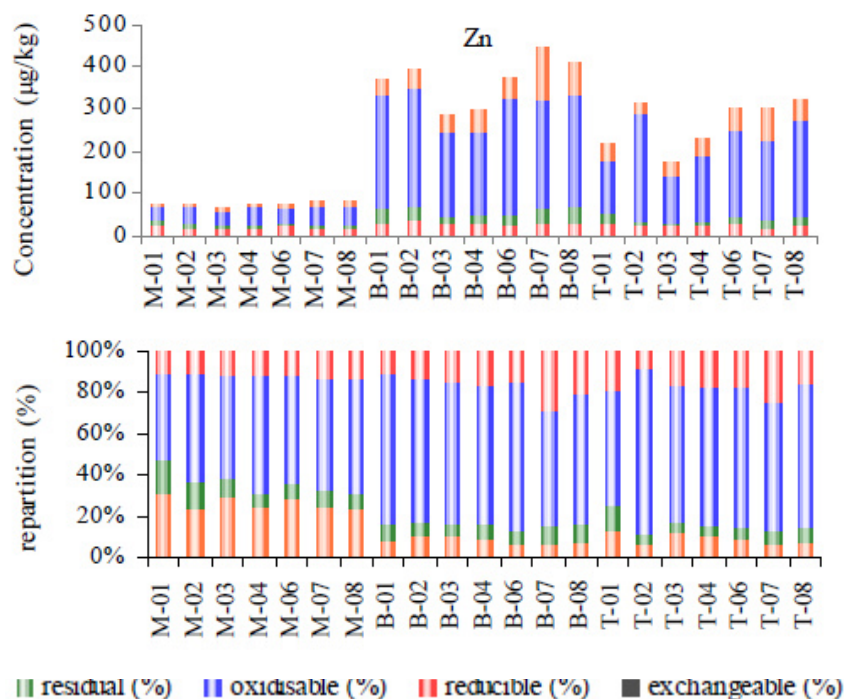


Figure 7 : Répartition absolue et relative du zinc entre les quatre fractions définies par l'extraction BCR. n=7 prélèvements par site entre décembre 2008 et août 2009.

La Figure 7 permet de bien voir l'augmentation de la teneur totale particulaire en zinc à Bougival, comparé à Marnay, augmentation de teneur accompagnée de l'augmentation du contenu des fractions mobiles.

5 Mise en évidence de sulfures de zinc dans la matière en suspension de la Seine : couplage des approches MEB et EXAFS

Nous avons poursuivi cette étude en couplant des observations et analyses au microscope électronique à balayage avec une étude de la spéciation du zinc in situ par EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Pour les raisons évoquées en section III. 5, l'étude détaillée de la spéciation par des techniques synchrotron ne peuvent être multi-élémentaires. Nous avons choisi le zinc, parce que c'est le métal emblématique de Paris, du fait des toitures de zinc. Ce métal s'est montré l'un des plus mobiles dans les MES de la Seine (Priadi et al., 2011) et des plus affectés par l'urbanisation.

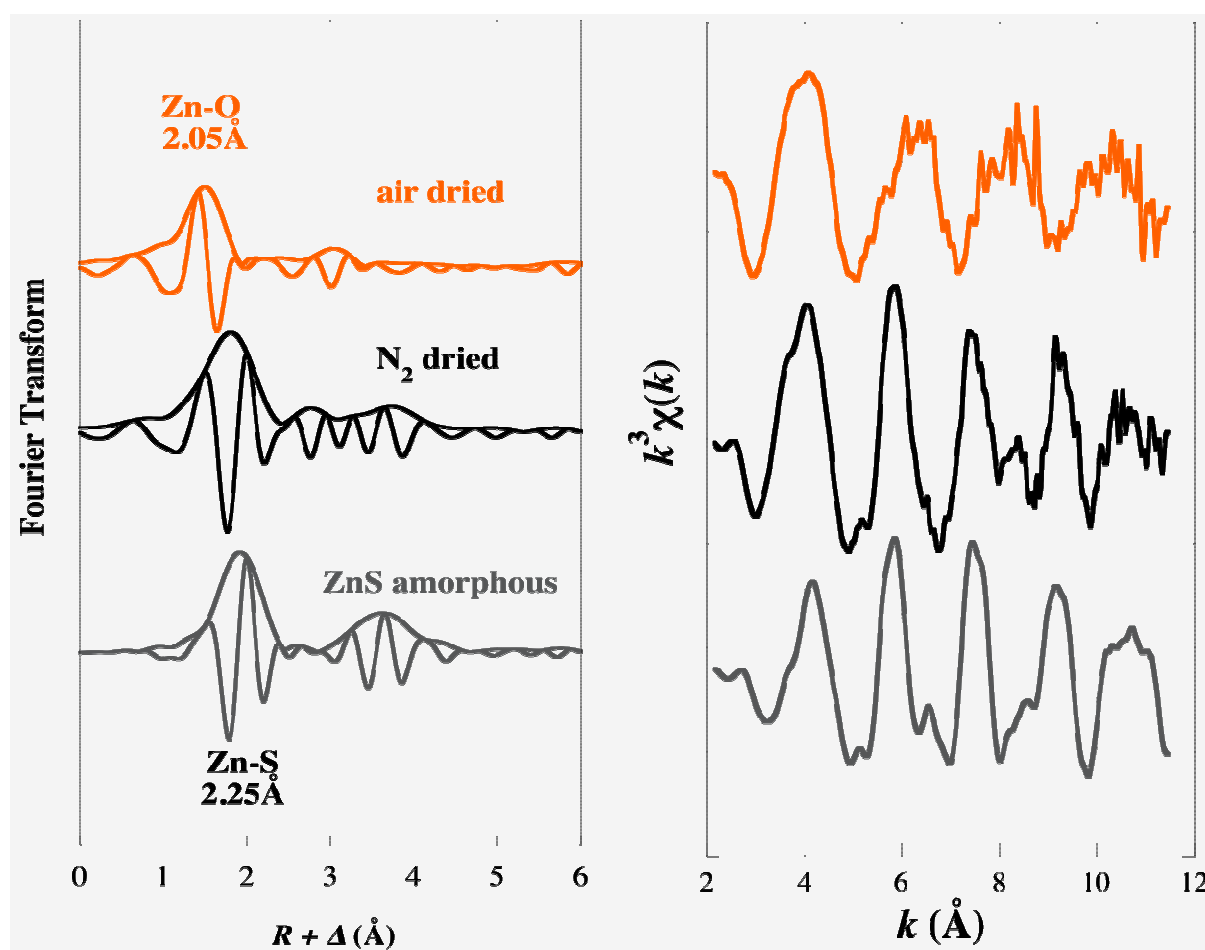


Figure 8 : Spectres XAS au seuil du zinc (à droite) et leur transformée de Fourier (à gauche). Données expérimentales pour un échantillon de Triel (août 2009) filtré à l'air (orange en haut) et filtré sous atmosphère inerte d'azote (N₂ dried, en noir). Données pour le matériau de référence de sulfure de zinc non cristallisé (ZnS amorphe en gris).

Les toutes premières mesures EXAFS ont permis de soupçonner la présence de phases sensibles à l'air. En effet, lors des premières campagnes d'échantillonnage de Médisis, les MES ponctuelles et le contenu des trappes étaient filtrés à l'air, comme on le fait classiquement pour une rivière, où la colonne d'eau est supposée être à saturation d'oxygène. Les échantillons suivants ont été séparés en deux sous-échantillons de même volume, l'un étant filtré par la méthode classique et l'autre sous azote, pour conserver l'état d'oxydation. Les mesures EXAFS (ligne FAME, ESRF, Grenoble, France et lignes 4-1 et IV-3, SSRL, Stanford, USA) effectuées sur ces couples de sous-échantillons montrent de manière évidente la présence de sulfure de zinc amorphe dans les échantillons préservés (Fig. 8). La dernière confirmation est venue des images en microscopie à balayage (IMPMC, Paris) qui montrent dans les échantillons préservés des cristaux de ZnS de 100 à 500 nm (Fig. 9) (Priadi et al. soumis à EST).

Ce résultat très original pose question sur les études de spéciation dans les sédiments de rivière, y compris les nôtres, quand l'état d'oxydation n'est pas préservé. Il suggère que des zones d'anoxie de taille nanoscopique existe. Enfin, la réactivité de ces nanocristaux de ZnS, dissous dès que le sédiment est remué, pourrait expliquer les « pulses » de zinc dissous par temps de pluies, peut-être pas par l'arrivée de Zn dissous dans les eaux de lessivages mais peut-être par l'effet physique de remise en suspension de sédiments de fond par l'augmentation soudaine du débit.



Figure 9 : Image au microscope électronique (MEB-FEG IMPMC) montrant une particule dont la composition est Zn :S 1 :1 (atomique).

6 Conclusions et perspectives

Ces travaux ont montré que les matières en suspension de la Seine contiennent des phases très réactives formées sous conditions réductrices (sédiment de fond, sédiment de réseau). Ainsi, les techniques de spéciation physique basées sur la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) utilisant le rayonnement synchrotron ont apporté des connaissances nouvelles sur la nature des phases porteuses des éléments métalliques dans l'eau de la Seine. Cette technique a notamment permis de montrer qu'une fraction significative du zinc (jusqu'à 40% du Zn total dans certains échantillons prélevés en aval de Paris) est présente sous forme de sulfures de Zn dans les particules en suspension.

Ces phases sont peu stables en conditions oxydantes et peuvent donc alimenter la phase dissoute en métaux lors de la ré-oxygénation du sédiment (remise en suspension) et lorsque qu'une particule est ingérée. Ce dernier aspect sera pris en compte dans l'axe « Ecotoxicologie et écologie » de la Phase VI du PIREN-Seine.

Un des objectifs de la Phase VI sera de d'étudier la réactivité des phases porteuses de métaux afin de

déterminer des cinétiques de mise en solution à partir des sédiments ou des MES, ainsi que des cinétiques de piégeage dans les sédiments lors de la diagénèse précoce. Ce travail s'appuiera sur des mesures des cinétiques de précipitation/dissolution des phases porteuses de métaux par des expériences de laboratoire en conditions d'oxygénation contrôlées, en présence d'eau de la colonne filtrée. L'influence de paramètres tels que la pression partielle d'oxygène, la concentration et la nature de la matière organique (naturelle vs. urbaine), les concentrations en nutriments (nitrates et phosphates), et l'activité microbienne (expériences en milieu stérile ou biotique) sera particulièrement étudiée.

7 References

- Bourgeault A. 2010. Bioaccumulation par *Dreissena polymorpha*: quel reflet de la contamination chimique du milieu ? Expérimentation - Observation - Modélisation. Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie. Soutenu le 3 décembre 2010, Paris.
- Chiffolleau J-F, Cossa D, Auger D, Truquet I. Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Marine Chemistry* 1994; 47: 145-158.
- Dong D-m, Zhao X-m, Hua X-y, Zhang J-j, Wu S-m. Lead and Cadmium Adsorption onto Iron Oxides and Manganese Oxides in the Natural Surface Coatings Collected on Natural Substances in the Songhua River of China. *Chemical Research in Chinese Universities* 2007; 23: 659-664.
- Elbaz-Poulichet F, Seidel J-L, Casiot C, Tusseau-Vuillemin M-H. Short-term variability of dissolved trace element concentrations in the Marne and Seine Rivers near Paris. *Science of The Total Environment* 2006; 367: 278-287.
- El Samrani A.G., Lartiges B.S., Ghanbaja J., Yvon J., Kohler A.. 2004. Trace element carriers in combined sewer during dry and wet weather: an electron microscope investigation. *Water Research* 38, 2063-2076.
- Houhou J., Lartiges B.S., Montarges-Pelletier E., Sieliechi J., Ghanbaja J., Kohler A.. Sources, nature, and fate of heavy metal-bearing particles in the sewer system. *Sci. Total Environ.* 407 (23) : 6052-6062.
- Li Y, Wang XL, Huang GH, Zhang BY, Guo SH. Adsorption of Cu and Zn onto Mn/Fe Oxides and Organic Materials in the Extractable Fractions of River Surficial Sediments. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 2009; 18: 87 - 101.
- Mouchel J.-M., Karim Bentayeb, Julien Passerat, Koffi Ouattara, Pierre Servais, Sophie Ayrault, Cindy Rianti Priadi, Laurent Moulin, Catherine Gourlay, Emmanuelle Uher, Elodie Moreau-Guigon, Pierre Labadie, Marie-Jeanne Teil, Tuc Dinh, Fatima Tamtam, Khawla Tlili, Martine Blanchard, Joelle Eurin, Fabrice Alliot, Annie Desportes, Catherine Bourges, Marc Chevreuil. Influence d'un déversement de temps de pluie sur les teneurs dissoutes et particulières de micro-polluants et les bactéries indicatrices fécales en Seine. Rapport Piren-Seine 2008, February 2009, 42 p.
- Pernet-Coudrier B, Clouzot L, Varrault G, Tusseau-Vuillemin MH, Verger A, Mouchel JM. Dissolved organic matter from treated effluent of a major wastewater treatment plant: Characterization and influence on copper toxicity. *Chemosphere* 2008; 73: 593-599.
- Nguyen HL, Leermakers M, Elskens M, De Ridder F, Doan TH, Baeyens W. Correlations, partitioning and bioaccumulation of heavy metals between different compartments of Lake Balaton. *Science of The Total Environment* 2005a; 341: 211-226.
- Priadi C. R. 2010. Caractérisation des phases porteuses : métaux particuliers en Seine. Doctorat de l'Université Paris Sud Orsay (soutenu le 8 décembre 2010).
- Priadi C., Ayrault S., Pacini S., Bonté P. 2011. Urbanization impact on metal mobility in riverine suspended sediment: Role of metal oxides. *International Journal of Environmental Science and Technology, Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 8 (1), 1-18.
- Priadi C., Bourgeault A., Ayrault S., Gourlay-Francé C., Tusseau-Vuillemin M.-H., Bonté P, Mouchel J.-M. Time-integrated metal partitioning using sediment trap and DGT samplers versus discrete metal partitioning: Comparison of spatial and temporal variability in an urban river. *Journal of Environmental monitoring, major revisions.*

- Priadi C., Morin G., Ayrault S., Maillot F., Juillot F., Llorens I., Testemale D., Proux D., Brown Jr G. EXAFS and SEM evidences for zinc sulphide solid phases in riverine suspended matter from the Seine River, France. *Soumis à Environmental Science and Technology*.
- Pueyo M, Rauret G, Lück D, Yli-Halla M, Muntau H, Quevauviller P, et al. Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimised three-step sequential extraction procedure. *J. Environ. Monit.* 2001; 3: 243-250.
- Quevauvillier P., Rauret G., Muntau P., Ure A., Rubio R., Lopez-Sanchez J., Fedler H., Griepink B. 1994. Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius J Anal Chem* 349, 808-814.
- Taylor KG, Owens PN. 2009. Sediments in urban river basins: a review of sediment-contaminant dynamics in an environmental system conditioned by human activities. *Journal of Soils and Sediments*, 9: 281-303
- Tessier L. 2003. Transport et caractérisation des matières en suspension dans le versant de la Seine : identification de signatures naturelles et anthropiques. Doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussée. Soutenue le 23 juin 2003, Paris.
- Thévenot, D.R., Moilleron, R., Lestel, L., Gromaire, M.-C., Rocher, V., Cambier, P., Bonté, P., Colin, J.-L., de Pontevès, C. & Meybeck, M. 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*, 375, 180-203.