

Diagenèse précoce et remobilisation des sédiments de la Seine et de l'Orge: Spéciation du zinc

Caroline Bonnot¹, Alexandre Gélabert¹, Marc Benedetti¹, Pierre Le Pape^{2,3}, Sophie Ayrault³, Cécile Quantin², Farid Juillot⁴, Guillaume Morin⁴

¹Equipe Géochimie des Eaux, Univ. Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, Institut de Physique du Globe - UMR 7154, Paris

²IDES, CNRS-Université Paris Sud, Orsay

³Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE, CEA-CNRS-UVSQ / IPSL, Gif-sur-Yvette

⁴Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), UMR 7590 CNRS-UPMC-IRD, Paris

Contacts : guillaume.morin@impmc.upmc.fr; sophie.ayrault@lsce.ipsl.fr; gelabert@ipgp.fr

1 Introduction

Les travaux récents menés sur la spéciation des éléments métalliques dans les matières en suspension (MES) dans la Seine ont mis en œuvre des techniques de spéciation physique basées sur la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) utilisant le rayonnement synchrotron. Cette approche a apporté des connaissances nouvelles sur la nature des phases porteuses des éléments métalliques dans l'eau de la Seine. Elle a notamment permis de montrer qu'une fraction significative du zinc (jusqu'à 40% du Zn total dans certains échantillons prélevés à Triel et Bougival, en aval de Paris) est présente sous forme de sulfures de zinc dans les particules en suspension (Priadi et al. 2012). Des observations du même type ont été faites dans les MES de l'Orge mais les sulfures de zinc y sont présents en proportion beaucoup moindre (Le Pape, 2012). Parmi les origines possibles pour ces phases réduites de type sulfure dans la colonne d'eau, on peut invoquer les réseaux d'assainissement, les sédiments de fonds ou encore les rejets des stations d'épuration.

Les travaux précédents ont montré que les sédiments sont fortement remobilisés en début de crue. Dans la mesure où ces sédiments contiennent des phases très réactives formées sous conditions réductrices (sédiment de fond, sédiment de réseau), ils sont moins stables en conditions oxydantes et peuvent donc potentiellement alimenter la phase dissoute en métaux lors de la ré-oxygénation du sédiment (remise en suspension) et lorsqu'une particule est ingérée (Cf axe « Ecotoxicologie et écologie »). A ce stade, il est impossible de dire si ces phases réactives se forment à l'échelle de quelques jours, de la saison (i.e. au cours de l'étiage) ou sur un pas de temps plus long. La connaissance de cette dynamique permettra de contraindre le temps de résidence des polluants dans les sédiments du lit mineur et des réseaux d'assainissement.

Dans ce contexte, l'objectif du travail mené depuis 2012 est de mieux comprendre la dynamique des éléments métalliques à l'interface eau-sédiment de fond. La première étape a consisté à tenter d'évaluer l'efficacité du piégeage des polluants métalliques lors du dépôt et au cours de l'évolution à moyen terme des sédiments stockés dans le lit mineur (diagenèse précoce). Ceci implique d'identifier les réactions de formation/dissolution des phases réactives dans le sédiment au cours de l'établissement de conditions anoxiques et réductrices et d'évaluer la cinétique de ces réactions. Dans cette optique nous avons mis en œuvre l'analyse fine d'un piège à sédiment déployé sur une période de presque 5 mois dans une zone fortement impactée par l'agglomération parisienne (Bougival). La seconde étape a consisté à analyser la réactivité des sédiments lors de leur remise en suspension en laboratoire.

2 Matériels et Méthodes

2.1 Echantillons étudiés

Une forte contrainte apparue lors des travaux de la Phase V est la nécessité de préserver l'état d'oxydation des échantillons, du prélèvement à l'analyse par les techniques spectroscopiques adéquates, car tout contact des échantillons avec l'air produit des artefacts majeurs sur la détermination des phases porteuses d'éléments métalliques (Priadi et al. 2012).

2.1.1 Pièges à sédiments

Les échantillons du piège à sédiment déployé à Bougival entre février et juillet 2012, ont été prélevés après 5 mois d'immersion. Le piège a été relevé en conservant le surnageant d'eau de Seine (environ 2 cm d'épaisseur d'eau sur un diamètre de 8 cm) puis directement mis en sac à gants sur site. Le surnageant a alors été retiré avec à une seringue. Des tranches de sédiment de 0,5 à 3 cm d'épaisseur, pour une épaisseur totale de sédiment de 8 cm, ont ensuite été prélevées à l'aide d'une cuillère en plastique, en détaillant plus finement les tranches supérieures. Ces échantillons ont été mis dans des tubes en polypropylène de 50 mL refermés sous flux d'azote, entourés de parafilm et protégés dans une boîte hermétique avec un piège à oxygène (Anaérocult) lors du transport. Au laboratoire, les échantillons ont été centrifugés puis séchés sous vide en boîte à gant anoxique. Ces solides ont été conservés en anoxie jusqu'à l'analyse par spectroscopie sur rayonnement synchrotron. Pour chacun de ces échantillons, le surnageant de centrifugation a été récupéré et préparé pour l'analyse des éléments dissous.

2.1.2 Expériences de remobilisation en laboratoire

Des expériences préliminaires de diagenèse précoce et de remobilisation de sédiments de fond de rivière prélevés dans l'Orge au site d'Egly ont été débutées en 2012. Les échantillons de sédiment de fond ont été incubés pendant une période de 60 jours, sous un surnageant d'eau de l'Orge, sous différentes conditions d'agitation et d'oxygénation. Après cette incubation, une remobilisation par agitation, sous atmosphère aérée a été réalisée. Le sédiment a alors été redéposé pendant 6h avant d'être prélevé, centrifugé et séché sous azote. Le surnageant a été analysé pour les éléments dissous après filtration à 0.2 µm et acidification et conservés à 4°C jusqu'à analyse.

2.2 Analyses chimiques des eaux

Les cations « majeurs » (> 10 µg/L) ont été analysés, après dilution d'une partie des échantillons en salle propre avec de l'HNO₃ distillé à 2%, à l'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry). Les cations « mineurs » (<10 µg/L) ont été analysés à l'HR-ICP-MS (High Resolution – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry), ce dernier se trouvant dans une salle propre ce qui permet de limiter très fortement la contamination possible des échantillons. Il est ainsi possible d'obtenir des limites de quantification très basses (0,085 µg/L pour Zn).

3 Analyses spectroscopiques

La spéciation du zinc a été déterminée par spectroscopie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) sur rayonnement synchrotron. Les spectres EXAFS ont été enregistrés à 20K sous atmosphère d'hélium sur la ligne CRG Française BM30B FAME de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). Les spectres EXAFS ont été interprétés par combinaison linéaire de spectres de références de composés modèles (Cf. Morin et al. 2102). Une large base de données de spectres a été utilisée, qui inclut une grande variété de minéraux porteurs du zinc (sulfures, carbonates, phosphates, silicates en particulier des minéraux argileux, oxydes, hydroxydes) ainsi que des formes adsorbées sur des surfaces de minéraux finement divisés tels que des oxydes de fer, de manganèse ou complexés à des molécules organiques (Juillot et al. 2003, 2006, 2008; Priadi et al. 2012).

4 Résultats et Discussion

4.1 Diagenèse précoce dans les pièges à sédiment déployés en Seine

4.1.1 Spéciation du zinc dans les pièges à sédiment

L'analyse par spectroscopie EXAFS de la spéciation du zinc dans le piège à sédiment déposé à Bougival pendant 5 mois a été déterminée par décomposition linéaire du spectre EXAFS au seuil K du Zn (Figure 1). Les composantes incluses dans cette décomposition sont issues d'une analyse en composantes principales réalisée sur une série de spectres EXAFS d'échantillons de MES et de pièges à sédiment (Priadi et al. 2012). Cette procédure conduit à obtenir des proportions de composantes inférieures à 10% qui sont statistiquement peu significatives. En revanche cette approche systématique permet de comparer plus facilement la spéciation du zinc dans les différents échantillons étudiés.

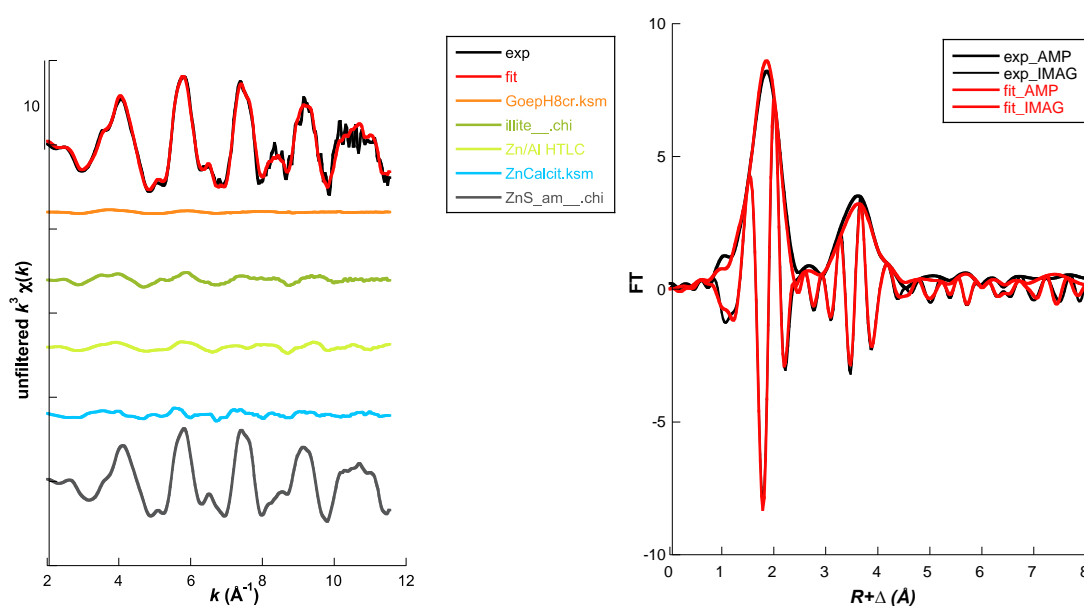


Figure 1: Exemple de décomposition linéaire de spectre EXAFS au seuil K du Zn: échantillon de sédiment (4.5 – 6.5 cm) prélevé dans un piège à sédiment immergé pendant 5 mois à Bougival en 2012. La composante majoritaire (68 %) est le sulfure de zinc amorphe (ZnS_am). A droite la transformée de Fourier du spectre expérimental et du fit indique un bon accord. Les proportions des composantes sont représentées en Figure 2.

L'analyse du sédiment correspondant à la tranche 4.5 – 6.5 cm dans le piège immergé pendant 5 mois à Bougival montre une prédominance de ZnS amorphe comme phase porteuse de Zn (68% du zinc total) (Figure 1). Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par Priadi et al. (2012) qui montraient également une forte proportion de ZnS ($65 \pm 10\%$ du Zn total) dans les pièges à sédiments déployés pendant 2 à 3 semaines à Bougival et Triel (Figure 2).

La proportion de ZnS par rapport au zinc total est très significativement plus faible dans les MES correspondantes avec moins de 10% à Marnay et 20-40% à Bougival (Priadi et al. 2012). Cette différence suggère que des conditions réductrices peuvent se développer rapidement dans les pièges à sédiment et pourraient conduire à la formation de sulfures de zinc par transformation du zinc adsorbé sur les oxydes de fer ferriques qui représente 30 à 50% du zinc dans les MES (Priadi et al. 2012).

La comparaison entre des sédiments piégés à Bougival pendant 2 à 3 semaines en 2009 et pendant 5 mois en 2012 indique des proportions similaires de ZnS (Figure 2). Ce résultat suggère que la formation des sulfures de zinc pourrait être stabilisée en moins de 3 semaines. Afin de mieux contraindre cette cinétique, la spéciation du zinc sera analysée sur les autres tranches de sédiment prélevés dans le piège déployé pendant 5 mois à Bougival en 2012. En outre, des pièges à sédiments seront déployés sur des durées plus courtes en 2013 afin de mieux décrire les premières étapes de la diagenèse précoce.

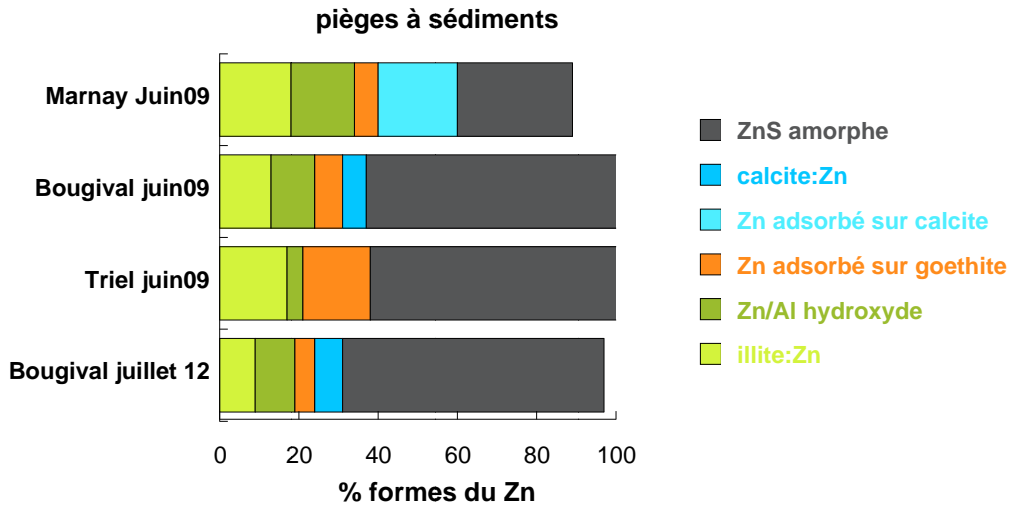


Figure 2: Spéciation du zinc dans des pièges à sédiments immergés dans la Seine pendant 2 à 3 semaines en juin 2009 (d'après Priadi et al. 2012) et pendant 5 mois en 2012 (cette étude). La précision sur les composantes est de $\pm 10\%$.

4.1.1 Concentrations en éléments métalliques dans les eaux porales des sédiments en Seine

L'expérience à long terme menée sur le piège à sédiment déployé à Bougival offre également l'opportunité d'analyser la dynamique de l'interface eau-sédiment. Les processus de piégeage ou de mobilisation des éléments métalliques qui peuvent se produire à cette interface jouent potentiellement un rôle important dans la dynamique des éléments métalliques en Seine.

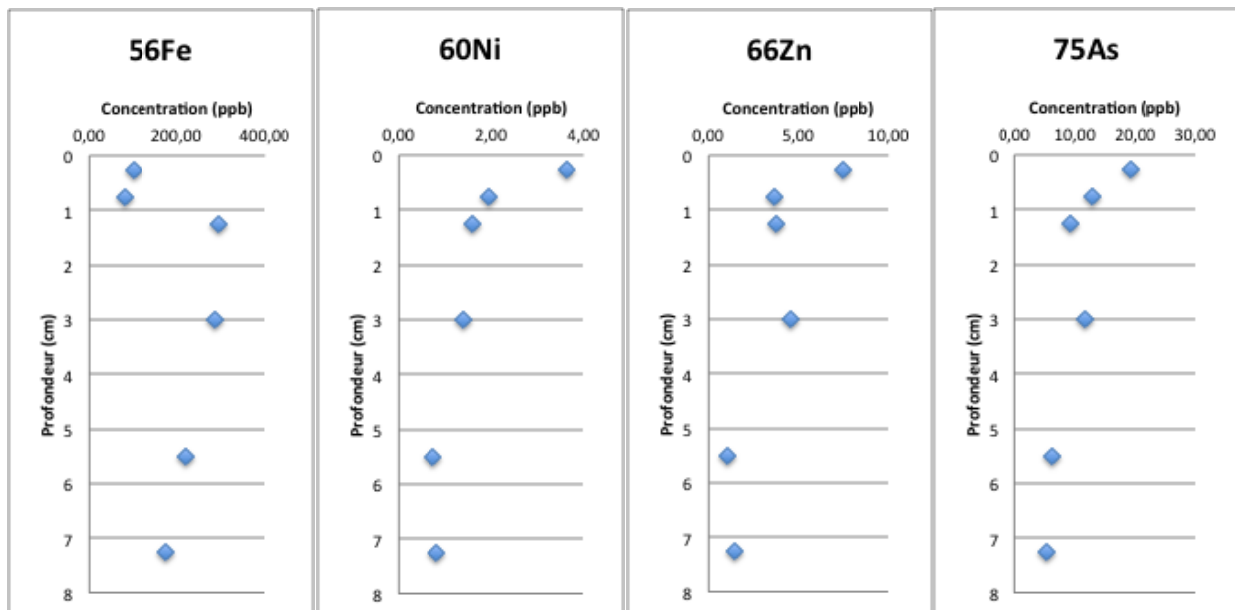


Figure 3 : Concentrations en éléments métalliques dissous dans les eaux porales extraites par centrifugation du piège à sédiment immergé pendant 5 mois à la station Bougival.

Les premiers résultats obtenus montrent une évolution marquée des concentrations en éléments métalliques dans les eaux porales le long du profil de sédiment déposé dans le piège à sédiment sur une épaisseur d'environ 8 cm (Figure 3). Les profils obtenus sont très similaires pour des éléments chalcophiles tels que Zn, As et suggèrent un piégeage en profondeur dans le sédiment. Les résultats EXAFS suggèrent que ce piégeage se fait sous forme de ZnS amorphe dans le cas du zinc (Cf §3.1.1). Dans le cas du fer, un profil de concentrations plus complexe est observé. Il suggère une mobilisation du fer environ 1cm sous la surface du sédiment et un piégeage plus en profondeur. Ces données nécessitent d'être complétée par une analyse fine des compositions chimiques et de la spéciation des éléments dans la phase solide afin d'évaluer l'efficacité de ces processus de piégeage. Les concentrations plus élevées en solution au voisinage de l'interface eau-sédiment suggèrent en effet une remobilisation possible des éléments métalliques à ce niveau (Figure 3).

4.2 Remobilisation des sédiments de l'Orge en laboratoire

Les résultats préliminaires des expériences d'incubation menées en laboratoire sur des sédiments de l'Orge montrent la disparition des sulfates dissous dans la colonne d'eau en fonction du temps, ce qui révèle l'implication de processus de sulfato-réduction au sein du sédiment (LePape, 2012), confirmant ainsi les résultats obtenus sur les pièges à sédiment déployés en Seine.

La première série d'expériences de remobilisation menée après 60 jours d'incubation indique des concentrations en zinc dissous (filtré < 0,2 µm) de 200 à 250 µg/l, identiques dans la colonne d'eau des batchs agités et des batch non agités. La spéciation du zinc a été analysée par EXAFS dans les sédiments correspondants (Figure 4). Les résultats de la décomposition linéaire des spectres montre une prédominance de ZnS. Dans le cas du sédiment non agité de l'Orge, la proportion de ZnS (41±10% du zinc total) est plus faible que dans les sédiments accumulés dans les trappes dans la Seine (65 ±10% ; Cf §3.1.1). De façon surprenante, lorsque le sédiment est agité, la proportion de ZnS augmente pour atteindre 62 ± 10% (Figure 4). Dans la mesure où les concentrations en zinc dissous dans le surnageant sont similaires dans les deux cas, cette différence de spéciation dans le sédiment suggère que la fraction du Zn associée aux oxyhydroxydes de fer pourrait être plus facilement remise en suspension lors de l'agitation et correspondrait à une phase colloïdale lente à sédimenter (> 6h). Ces hypothèses n'excluent pas la mise en suspension de sulfures de zinc, mais en moindre proportion. Elles nécessitent d'être confirmées par des analyses des phases colloïdales en suspension.

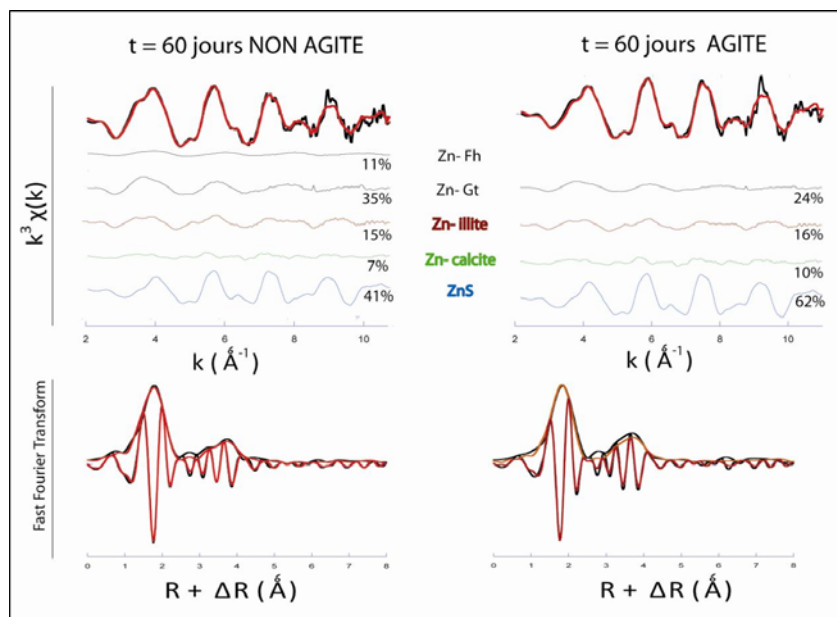


Figure 4: Analyse par EXAFS de la spéciation du zinc dans les sédiments de l'Orge incubés en laboratoire sous différentes conditions d'agitation. Zn-Fh : zinc adsorbé sur ferrihydrite; Zn-Gt: zinc adsorbé sur goethite; Zn-calcite: zinc adsorbé sur calcite; ZnS: sulfure de zinc amorphe.

5 Conclusions et perspectives

Les résultats obtenus sur les pièges à sédiment déployés en Seine montrent la formation de sulfures de zinc dans les premières semaines de la diagenèse précoce des sédiments. Cette cinétique nécessite d'être précisée en déployant des pièges à sédiment sur des durées de quelques jours à 1 mois. Dans ce contexte, l'implication des microorganismes sulfatoréducteurs, dont l'action a été mise en évidence par les tests de remobilisation en laboratoire, sera recherchée par des analyses de biologie moléculaires sur les sédiments accumulés. En effet l'activité biologique est très susceptible d'être responsable de l'évolution rapide de la spéciation des éléments métalliques en conditions anoxiques.

La formation de sulfures de zinc dans les premières semaines de la diagenèse précoce des sédiments confirme l'intérêt de ces minéraux pour révéler des épisodes de sédimentation même courts dans le temps, tandis que le cycle oxydo-réducteur du fer pourrait être un indicateur de la remobilisation de sédiments temporairement sédimentés.

Une autre perspective importante des analyses menées sur le piège à sédiment déployé sur une longue période à Bougival concerne la dynamique des éléments métalliques à l'interface eau-sédiment. L'analyse des eaux porales révèle des processus de mobilisation et piégeage des éléments métalliques à l'interface qui seront précisés au travers de l'analyse fine des solides. Cette approche permettra de mieux décrire les cycles des éléments à l'interface eau-sédiment et de tenter d'évaluer l'efficacité des processus de piégeage des éléments lors de la sédimentation.

A moyen terme, ces processus pourront également être étudiés au laboratoire, en intégrant la remobilisation des sédiments sous l'effet d'une agitation forcée, visant à simuler le passage de bateaux ou les débuts de crues. Dans ce contexte, la cinétique d'oxydation des phases de type sulfure dans la colonne d'eau serait particulièrement étudiée, en intégrant le rôle possible des communautés microbiennes dans ces réactions d'oxydation.

6 Références

- Juillot F., C. Maréchal, M. Ponthieu, S. Cacaly, G. Morin, M. Benedetti, J.L. Hazemann, O. Proux, F. Guyot. (2008) Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-Line ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2008, 72, 4886-4900.
- Juillot F., Morin G., Ildefonse P., Calas G., and Brown, Jr. G.E. (2006) EXAFS signature of structural Zn at trace levels in natural and synthetic octahedral 2:1 phyllosilicates. *American Mineralogist* 91, 1432-1441.
- Juillot F., Morin G., Ildefonse Ph., Trainor T., Benedetti M., Galois L., Calas G. and Brown Jr. G.E., (2003) Occurrence of Zn/Al Hydrotalcite in Smelter-Impacted Soils from Northern France: Evidence from EXAFS Spectroscopy and Chemical Extractions. *American Mineralogist* 2003, 88, 509-526.
- LePape P. (2012) Etude de la dynamique, des sources et de la spéciation des éléments traces dans le bassin versant de l'Orge (Essonne, France). *Thèse de l'Université Paris Sud 11*.
- Morin G., Ayrault S., Le Pape P., Rianti C., Hochreutener R., Juillot F., Gélabert A. (2012) Dynamique spatiale et temporelle de la spéciation du zinc en Seine. *Rapport PIREN Seine*.
- Priadi C., Le Pape P., Morin G., Ayrault S., Maillot F., Juillot F., Hochreutener R., Llorens I., Testemale D., Proux D., Brown Jr G. (2012) X-ray absorption fine structure evidence for amorphous zinc sulfide as a major zinc species in suspended matter from the Seine river downstream of Paris, Ile-de-France, France. *Environmental Science and Technology* 46, 3712-3720.