

Variabilité spatiale et temporelle de la spéciation des métaux particulaires en Seine : approche par l'extraction séquentielle

Cindy Rianti Priadi^{1*}, Sophie Ayrault¹, Stéphanie Pacini¹, Philippe Bonté¹

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

* cindy.priadi@lsc.ipsl.fr

1. Introduction

Dans la Seine et ses affluents, 50-90 % des métaux se trouvent sous la forme particulière (Thévenot *et al.*, 2009). Bien qu'il soit admis que ce sont les métaux dissous qui posent des risques directs sur les êtres vivants, (c'est pourquoi leur concentration est régulée par la Directive Cadre de l'Eau européenne pour Cd, Ni, Pb, Hg), les métaux particuliers pourraient être une source aussi bien qu'un puits de métaux pour la phase dissoute. Selon la forme physico-chimique de ces métaux particuliers, ils peuvent être relativement mobiles ou stables au regard de la phase dissoute. En conséquence, il est important de caractériser leurs formes et leur spéciation dans la phase solide afin de mieux comprendre le risque engendré par ces métaux vers l'écosystème. En effet, cette étude est inscrite dans une étude plus large ayant pour but de mieux comprendre la géochimie des métaux dissous dans la Seine.

Il existe plusieurs méthodes de caractérisation de la spéciation de métaux : les méthodes physiques et les méthodes chimiques. Des études dans le cadre de Piren Seine ont été menées en continuité dans le but de mieux comprendre la spéciation des métaux particuliers en se focalisant sur une méthode physique telle que la microscopie électronique à balayage (MEB) (Priadi *et al.*, 2009, Ayrault *et al.*, 2008). Nous avons eu besoin d'aller plus loin et cette année nous avons choisi de focaliser les travaux sur les extractions séquentielles. La spéciation par extraction séquentielle permet d'accéder, à l'aide de moyens disponibles dans un laboratoire de chimie analytique environnementale, à la répartition des métaux entre différentes fractions de mobilité décroissante. Très attrayante par sa facilité de mise en œuvre et par les résultats attendus, cette méthode a été développée en 1979 pour la matière solide environnementale (Tessier *et al.*, 1979). Mais ce n'est que 20 ans plus tard que le Bureau Communautaire des Référence (BCR) de l'Union Européenne a validé une méthode certifiée d'extraction séquentielle. En effet, la moindre variation du protocole entraîne une grande variation sur les résultats. Le manque de reproductibilité est un des handicaps majeurs de l'extraction séquentielle. Cependant, cette méthode reste indispensable dans une étude de caractérisation des métaux particuliers visant à obtenir une vue globale de la spéciation, souvent complexe. La standardisation par le BCR du protocole des extractions séquentielles permet en quelque sorte de faciliter la comparaison des résultats entre les différentes études de spéciation de métaux sur la phase solide dans l'environnement.

Dans cette étude, nous avons (1) vérifié la reproductibilité et la justesse des résultats que nous obtenons sur un sédiment référencé, (2) validé le protocole pour des masses de sédiments inférieures à 1 gramme, (3) appliqué le protocole aux matières en suspension de la Seine, collectées mensuellement d'octobre 2008 à octobre 2009, en trois points : Marnay-sur-Seine, Bougival et Triel-sur-Seine.

2. Méthodologie

2.1. Echantillonnage

Plusieurs équipes ont été impliquées dans ce projet et les échantillonnages. Nous avons échantillonné pour cette étude des matières en suspension sur 3 points de la Seine ; Marnay sur Seine, Bougival, et Triel sur Seine (Figure 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.

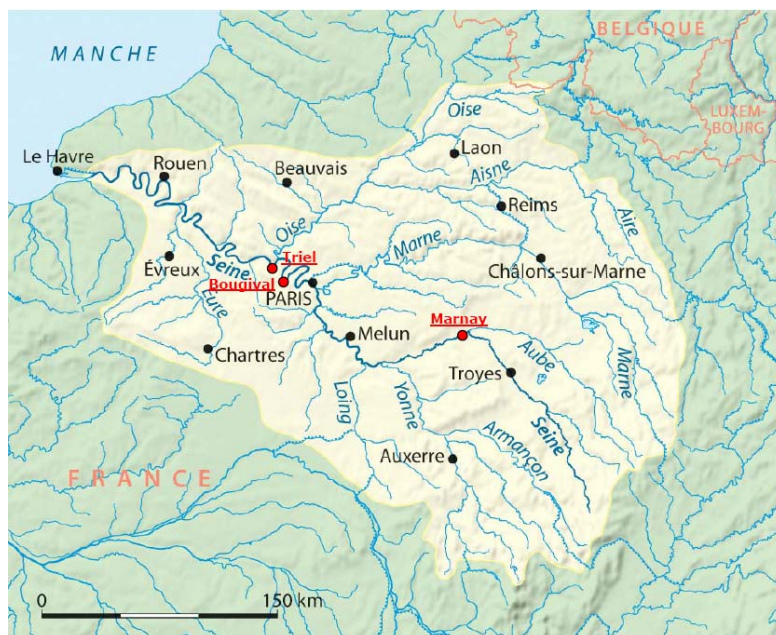


Figure 1. Carte de sites de prélèvement avec les noms des sites soulignés en rouge, de l'amont vers l'aval : Marnay sur Seine, Bougival, Triel sur Seine

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). Depuis décembre 2008-octobre 2009, ces trappes ont été prélevées chaque mois. 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. Cependant, du fait de la complexité de la suite de l'expérience, l'extraction séquentielle a été conduite sous atmosphère non-contrôlée. L'extraction a été menée sur des échantillons du mois de Janvier 2009 jusqu'en août 2009.

2.2 Extraction séquentielle BCR

Dans un système des eaux naturelles, les métaux particuliers peuvent être sous plusieurs formes :

Adsorbé

Dans les eaux naturelles, des surfaces adsorbants sont nombreuses, notamment les oxydes de fer et de manganèse, les argiles, les carbonates et les matières organiques. Il existe deux types :

- l'adsorption sur la sphère externe due principalement aux forces électrostatiques ;
- l'adsorption sur la sphère interne quand le métal partage un ou plusieurs ligands avec la matière solide.

La quantité de métaux adsorbés sur une surface dépend de plusieurs paramètres, notamment la charge spécifique de la surface concernée qui détermine le nombre de site adsorbant, l'intensité de liaison, et la quantité de métal disponible dans le milieu. Le pH joue un rôle déterminant dans la quantité de la charge de surface. La Seine est un cours d'eau avec de pH qui s'oscille autour de 8 avec une évolution légèrement plus acide en approchant l'aval. Cette gamme de pH créera des charges de surfaces plutôt négatives, augmentant le nombre de sites adsorbants possibles car les métaux se trouvent sous la forme Me^{n+} dans la phase dissoute.

Absorbé

Au cours du temps, les métaux adsorbés peuvent se retrouver dans la structure cristalline, micropores, ou dans les espaces inter-folliaires

Précipité

Ce phénomène se produira selon la caractéristique spécifique du métal où l'équilibre de chaque espèce (carbonaté, sulfureuse, hydroxydé..) dépendant fortement du pH

Par conséquence, selon le type de la liaison et de la forme du métal avec la phase particulaire, il peut être plutôt stable ou plutôt mobile vis-à-vis à une certaine condition géochimique. La méthode d'extraction séquentielle a été développée pour attaquer un seul échantillon successivement avec des réactifs définis pour créer des conditions spécifiques (diminution/augmentation de pH puisque la stabilité du métal adsorbé ou précipité dépendent fortement du pH ; solution favorisant l'échange cationique ; attaque acide pour dissolution). La mobilité ou la stabilité d'un métal est donc défini par la façon dont les métaux réagissent envers ces réactifs spécifiques. Il est évident que cette méthodologie n'est pas spécifique à une phase particulière mais permet d'avoir une vue sur la mobilité de ces métaux dans l'environnement. Il est donc important de noter que les fractions obtenues sont définies opérationnellement et peuvent varier d'un protocole à l'autre.

Les différentes étapes d'extraction sont détaillées dans le Tableau 1 ci-dessous avec les phases ciblées par chaque attaque en gras.

Tableau 1. Protocole d'extraction séquentielle BCR modifié avec quelques étapes complémentaires rajoutées afin d'optimiser l'extraction (étapes rajoutées en italique)

Fraction obtenue	Protocole d'extraction	Rinçage
Fraction « échangeable » et « acido soluble »	CH_3COOH 0,11M (S_A) 40mL 16h à 20°C + Agitation continue Centrifugation 3000rpm 20min Repos 1h Prélèvement et conservation du surnageant → Obtention de la fraction « échangeable » : phases ciblées : Cations échangeable, carbonates, hydroxydes de manganèse amorphes	Premier rinçage : S_A 20mL 15min 20°C + Agitation continue Centrifugation 3000rpm 20min Repos 1h Prélèvement et conservation du surnageant (fraction « échangeable ») Second rinçage : Eau Ultrapure 20mL 15min 20°C + Agitation continue Centrifugation 3000rpm 20min Repos 1h Prélèvement et élimination du surnageant Reprise nitrique
Fraction « réductible »	NH_2OH , HCl 0,5M (S_B) 40mL 16h à 20°C + Agitation continue Centrifugation 3000rpm 20min Repos 1h Prélèvement et conservation du surnageant → Obtention de la fraction « réductible » : phases ciblées : oxyhydroxydes de fer et manganèse	Premier rinçage : S_B 20mL 15min 20°C + Agitation continue Centrifugation 3000rpm 20min Repos 1h Prélèvement et conservation du surnageant (fraction « réductible ») Second rinçage : Eau Ultrapure 20mL 15min 20°C + Agitation continue Centrifugation 3000rpm 20min Repos 1h Prélèvement et élimination du surnageant Reprise nitrique
Fraction « oxydable »	H_2O_2 8,8M 10mL (pH_2 , HNO_3) (S_C) 85°C jusqu'à évaporation H_2O_2 8,8M 10mL (pH_2 , HNO_3) 85°C jusqu'à quasi évaporation NH_4COOH 1,0M 50mL (pH_2 , CH_3COOH)(S_D)	Premier rinçage : S_D 20mL 15min 20°C + Agitation continue Centrifugation 3000rpm 20min Repos 1h Prélèvement et conservation du surnageant (fraction « oxydable »)

<p>Fraction « oxydable »</p>	<p>16h à 20°C + Agitation continue Centrifugation 3000rpm 20min Repos 1h Prélèvement et conservation du surnageant → Obtention de la fraction « oxydable » phases ciblées : matière organique, sulfures</p>	<p>Second rinçage : Eau Ultrapure 20mL 15min 20°C + Agitation continue Centrifugation 3000rpm 20min Repos 1h Prélèvement et élimination du surnageant Reprise nitrique</p>
<p>Fraction « résiduelle »</p>	<p>Eau régale (S_E) 20mL 16h à 20°C + Agitation continue Centrifugation 3000rpm 20min Repos 1h Prélèvement et conservation du surnageant → Obtention de la fraction « résiduelle » phases ciblées : minéraux non-silicates</p>	<p>Premier rinçage : S_E 20mL 15min 20°C + Agitation continue Centrifugation 3000rpm 20min Repos 1h Prélèvement et conservation du surnageant (fraction « résiduelle ») Second rinçage : Eau Ultrapure 20mL 15min 20°C + Agitation continue Centrifugation 3000rpm 20min Repos 1h Prélèvement et élimination du surnageant Reprise nitrique</p>

2.3. Optimisation de masse de sédiment pour l'extraction

Cette méthode étant une méthode très dépendante de l'opérateur, nous l'avons tout d'abord testée sur du sédiment du lac (BCR-701) avec des teneurs de plusieurs métaux certifiées par le BCR sur des triplicats de 5 différentes masses de départ : 1 g comme la masse certifiée par le BCR, 750 mg, 500 mg, 250 mg, 100 mg. La quantité des MES récupérée étant limitée, nous avons souhaité travailler avec la masse la plus petite possible sans compromettre la qualité des résultats.

2.4. Analyse multi-élémentaire

Les solutions extraites ont été reprises dans de l'HNO₃ 2% et ont été analysé à l'ICP-MS (X series, Thermo-Fischer) au LSCE Gif sur Yvette (Priadi *et al.*, 2009). Le contrôle-qualité des calibrations est effectué sur l'eau certifiée NIST 1640 et le dérivé a été ajusté par rapport aux standards internes Rh, Re, et In ajoutés à chaque échantillon. La qualité globale des résultats des extractions est contrôlée grâce au sédiment de référence BCR-701, certifié pour le protocole d'extraction du BCR.

3. Résultats

3.1. Optimisation de masse de sédiment pour l'extraction

En réponse au problème posé à 2.b.1, nous avons analysé Cd, Cr, Cu, Zn, Ni, Pb, pour chaque étape d'extraction en triplicats et nous avons calculé les écart-types des résultats par rapport aux valeurs certifiées. Pour chaque masse, nous les avons ensuite comparés avec les écart-types des résultats des extractions sur la masse 1 g étant la masse certifiée.

En observant les moyennes, les écart-types, en complétant avec un test statistique de Mann-Whitney ($p > 0,05$) ci-dessous (Tableau 2) nous concluons qu'une extraction séquentielle sur 250 mg de sédiment serait aussi performante qu'une extraction sur 1 g avec une risque d'environ 50% que les écart-types des métaux extraits par rapport aux métaux certifiés soient plus élevés. Nous prenons ce risque en travaillant en duplicats mais en nous permettant d'utiliser ¼ de sédiment et solutions chimiques et jusqu'à 15 fois moins de temps d'évaporation pendant la reprise nitrique de surnageant sans pour autant mettre en péril la justesse des résultats.

Tableau 2. Résultats test Mann-Whitney $p > 0.05$, $H_0 \sigma_{n\ g} > \sigma_{1\ g}$ valeur p de test de Mann-Whitney indique la possibilité que les écart-types produits sur les résultats d'extraction de la masse concernée sont plus grands que les écart-types de l'extraction sur 1 g

masse (g)	Moyenne	écart-type	p*
0,1	0,162	0,133	0,743
0,25	0,151	0,134	0,523
0,5	0,156	0,132	0,593
0,75	0,143	0,137	0,279
1	0,158	0,145	-

3.2. Limite de détection et incertitude

L'extraction séquentielle est reconnue comme une méthode non-sélective et ses résultats dépendent beaucoup non seulement du suivi rigoureux du protocole, mais également de l'opérateur (Bacon and Davidson, 2008). Afin de pouvoir valider nos données et assurer leur qualité et leurs interprétations, nous avons vérifié nos résultats par plusieurs moyens. Tout d'abord, nous accompagnons les extractions des échantillons avec une extraction du sédiment du lac certifié pour les 3 premières étapes de ce protocole, le BCR-701 (n=3). Chaque échantillon est extrait en duplicats pour assurer la répétabilité et accompagné par un blanc de chaque étape. En parallèle, nous avons également fait une digestion totale (protocole détaillé dans Priadi *et al.*, (2009)) pour connaître le niveau de récupération par l'extraction séquentielle, sachant qu'à la fin de l'extraction séquentielle, il reste les matériaux les plus réfractaires, principalement les silicates (Tableau 3).

Tableau 3. Les incertitudes en pourcent et limites de détections moyennes ("LD moyenne" en $\mu\text{g/g}$) pour les 6 métaux concernés des 3 étapes certifiées. Le total des 4 extractions du BCR a été comparé avec la minéralisation totale en pourcent

		Zn	Cd	Pb	Cr	Ni	Cu
Echangeable	incertitude (%)	4,1	5,4	13	7,9	7,1	10
	LD moyenne ($\mu\text{g/g}$)	0,533	53,8	3,65	32,3	0,480	20,9
Reductible	incertitude (%)	13	15	3,5	10	10	15
	LD moyenne ($\mu\text{g/g}$)	904	25,7	46,4	394	208	149
Oxydable	incertitude (%)	18	27	28	9,3	19	17
	LD moyenne ($\mu\text{g/g}$)	368	185	53,3	115	100	56,3
Résiduelle	LD moyenne ($\mu\text{g/g}$)	579	87,4	38,8	150	88,4	132
Total 4 fractions/ digestion totale	métal extrait (%)	73	118	83	38	67	103
	Ecartype (%)	12,9	28,2	12,9	5,70	11,7	10,2

En général, l'incertitude sur nos résultats ne dépasse pas 10 % pour la fraction échangeable et reste au-dessous de 15% pour la fraction réductible. Cependant, l'incertitude sur les mesures de la fraction oxydable reste très élevée. Ceci est dû à la complexité du protocole de cette étape. Ayant pour but non seulement d'attaquer la matière organique mais également les sulfures, cette étape reste l'étape la plus difficile, liée surtout au fait que la manipulation est menée dans une condition atmosphérique oxygénée qui doit altérer les sulfures sensibles à l'oxygène. Sa complexité est également reflétée sur l'écart-type de la valeur certifiée, qui atteint 30 % pour le plomb. Il est donc important de prendre avec précaution l'interprétation de cette étape.

3.3. Mobilité des métaux dans les MES

Nous présentons ci-dessous la répartition des métaux sur les 3 sites à partir du mois de janvier 2009 jusqu'au mois d'août 2009 (Tableau 4).

Tableau 4. Répartition des métaux de l'amont vers l'aval (M = Marnay sur Seine, B = Bougival, T = Triel) pour les 4 fractions

	Zn			Cd			Pb			Cr			Ni			Cu		
janv-09	M	B	T	M	B	T	M	B	T	M	B	T	M	B	T	M	B	T
% frac ech	10,3	12,0	18,1	10,6	2,6	2,9	0,1	1,1	1,1	0,1	0,5	0,6	7,2	10,1	13,1	1,2	0,3	0,3
% frac red	42,2	70,9	56,3	66,6	86,4	78,7	51,3	88,0	84,0	6,0	23,7	17,3	22,9	32,7	20,4	12,6	36,8	28,5
% frac oxy	16,7	9,2	12,0	16,9	9,8	15,9	39,0	8,5	9,5	47,2	44,7	46,0	25,0	17,4	19,8	33,7	39,9	40,4
% frac res	30,8	7,9	13,6	5,9	1,1	2,4	9,6	2,4	5,4	46,6	31,2	36,0	44,9	39,8	46,8	52,5	23,0	30,8
févr-09	M	B	T	M	B	T	M	B	T	M	B	T	M	B	T	M	B	T
% frac ech	9,9	13,7	9,9	9,3	2,6	3,0	0,2	1,0	0,4	0,2	0,5	0,9	8,8	11,1	7,1	2,3	0,2	0,3
% frac red	53,2	68,9	82,9	69,3	85,0	88,5	64,1	88,1	92,2	6,0	20,9	33,3	30,0	29,3	39,0	14,6	42,6	64,1
% frac oxy	13,3	7,2	<LD	16,3	10,9	7,4	27,5	7,0	5,0	47,3	40,6	31,3	20,6	16,0	10,8	33,1	31,5	16,2
% frac res	23,6	10,2	7,3	5,0	1,5	1,1	8,2	3,8	2,4	46,6	38,0	34,6	40,6	43,6	43,1	50,0	25,7	19,4
mars-09	M	B	T	M	B	T	M	B	T	M	B	T	M	B	T	M	B	T
% frac ech	12,6	14,7	17,1	9,8	3,9	5,1	0,8	1,2	1,1	0,3	0,3	0,6	14,9	17,6	19,5	5,9	0,9	1,6
% frac red	50,0	69,2	65,7	81,8	84,3	88,0	60,9	88,4	90,5	6,0	25,0	29,1	26,1	31,0	26,0	12,0	34,3	45,3
% frac oxy	7,3	6,1	5,0	6,8	6,4	5,6	22,0	5,7	3,8	50,4	47,8	38,4	22,1	18,7	15,6	16,5	25,0	13,4
% frac res	30,1	10,0	12,1	1,6	5,4	1,2	16,3	4,8	4,5	43,3	26,9	31,9	36,9	32,8	38,9	65,5	39,9	39,8
mai-09	M	B	T	M	B	T	M	B	T	M	B	T	M	B	T	M	B	T
% frac ech	10,9	16,8	17,9	4,1	5,5	3,9	0,9	1,3	0,9	0,2	0,2	0,6	16,8	17,3	18,6	3,6	0,9	1,9
% frac red	57,9	66,8	66,8	87,7	81,2	67,4	66,6	88,1	90,6	9,3	26,1	28,1	27,8	30,9	29,9	13,9	32,5	40,6
% frac oxy	6,6	7,1	5,3	6,7	7,1	28,0	18,6	5,7	4,3	55,1	47,5	44,8	21,7	18,3	18,7	16,8	28,5	17,8
% frac res	24,6	9,3	10,1	1,5	6,2	0,8	13,9	4,9	4,1	35,4	26,2	26,6	33,7	33,4	32,7	65,7	38,1	39,6
juin-09	M	B	T	M	B	T	M	B	T	M	B	T	M	B	T	M	B	T
% frac ech	11,8	15,1	18,0	4,1	2,9	4,2	0,8	1,4	1,3	0,2	0,2	0,6	16,5	17,1	18,4	5,5	0,7	0,9
% frac red	52,4	71,6	67,1	87,0	84,9	88,7	57,5	89,4	90,2	6,8	28,3	30,6	25,4	30,1	30,5	10,4	40,0	39,2
% frac oxy	7,4	6,9	5,9	6,5	6,5	6,1	24,8	5,0	4,7	59,0	49,3	47,1	22,5	18,7	19,7	18,3	31,1	23,0
% frac res	28,4	6,4	8,9	2,4	5,7	1,0	17,0	4,3	3,9	34,0	22,2	21,7	35,6	34,2	31,4	65,9	28,1	37,0
juil-09	M	B	T	M	B	T	M	B	T	M	B	T	M	B	T	M	B	T
% frac ech	13,2	31,0	27,0	8,5	10,1	12,1	0,1	0,5	0,4	0,3	0,4	0,7	11,6	15,3	14,2	<LD	0,5	<LD
% frac red	53,9	61,7	65,7	67,1	89,9	87,9	59,5	90,3	96,0	6,9	25,6	29,4	29,4	30,0	32,1	7,8	43,2	47,8
% frac oxy	7,7	<LD	<LD	24,4	<LD	<LD	25,5	6,2	<LD	57,1	54,9	51,7	25,6	20,1	22,1	22,3	33,4	26,5
% frac res	25,2	7,3	7,4	0,0	<LD	<LD	14,9	2,9	3,7	35,8	19,2	18,2	33,4	34,7	31,6	69,9	22,9	25,7
août-09	M	B	T	M	B	T	M	B	T	M	B	T	M	B	T	M	B	T
% frac ech	13,8	20,3	15,9	8,6	8,3	2,9	0,1	0,7	0,8	0,3	0,3	0,7	10,6	13,1	15,1	<LD	<LD	<LD
% frac red	54,8	62,7	68,8	68,9	80,2	97,1	61,7	90,0	95,6	8,1	23,1	21,5	30,5	27,7	31,2	8,3	43,7	27,3
% frac oxy	7,3	9,6	8,1	22,4	11,5	<LD	23,9	6,3	<LD	58,6	56,7	56,5	25,7	20,0	23,2	22,0	33,8	35,0
% frac res	24,1	7,4	7,2	<LD	<LD	<LD	14,3	3,0	3,6	33,0	19,9	21,3	33,3	39,2	30,5	69,8	22,6	37,7

En règle générale, nous pouvons diviser les métaux en 2 types.

Le type I comprend Pb, Cd et Zn, préférablement liés avec la fraction réductible, à un pourcentage minimum de 60% par rapport à la teneur totale. Ceci est d'autant plus vrai pour les sites aval Paris, Bougival et Triel où la fraction réductible pourrait contenir jusqu'à 90 % de métaux. Le rapport de cette fraction par rapport à la teneur totale évolue dramatiquement de l'amont en aval, ce qui pourrait marquer la contribution importante de l'activité urbaine. Le Cd, le Pb et Zn sont connus pour être préférablement associés sur les oxyhydroxydes de fer (Luoma et al 1981) ce qui explique la proportion importante de ces 4 métaux sur la fraction réductible. Ils ont également montré la préférence du Cu par rapport à cette dernière. Cependant, dans notre cas, Cu en fraction réductible représente seulement un tiers du Cu total avec une augmentation de 10 à 30 fois de Cu réductible de Marnay à Bougival et Triel.

Le type II comprend le Ni, Cu, et Cr où ils sont plutôt repartis dans les trois fractions, voire toutes les quatre. La répartition sur les sites d'aval, surtout pour le cas du Cu et Cr, montre une augmentation considérable de la proportion de la fraction réductible. Le Ni est assez particulier car 10-20% des métaux extraits seraient associés avec la fraction échangeable, comparable à la répartition du Zn.

A part les 2 tendances remarquables séparant ces 6 métaux en 2 groupes, chaque métal semble avoir une répartition variable de l'un à l'autre. Les métaux type 1 étant dominés tous par la fraction réductible, Zn apparait être en particulier l'un des métaux avec le plus grand pourcentage de métal associé à la fraction échangeable, suivi par le nickel. Le Zn échangeable augmente de 2 jusqu'à 10 % dans la fraction échangeable, et une multiplication de 3-10 fois des teneurs de l'amont vers l'aval (Figure 2). Au contraire, la proportion du Ni échangeable reste relativement stable à l'exception du mois de mars. Sa teneur ne va que doubler sur le site de Bougival et Triel. Cela pourrait impliquer donc des sources et des mécanismes de piégeage différents produisant ce Zn échangeable par rapport au celui au Ni échangeable.

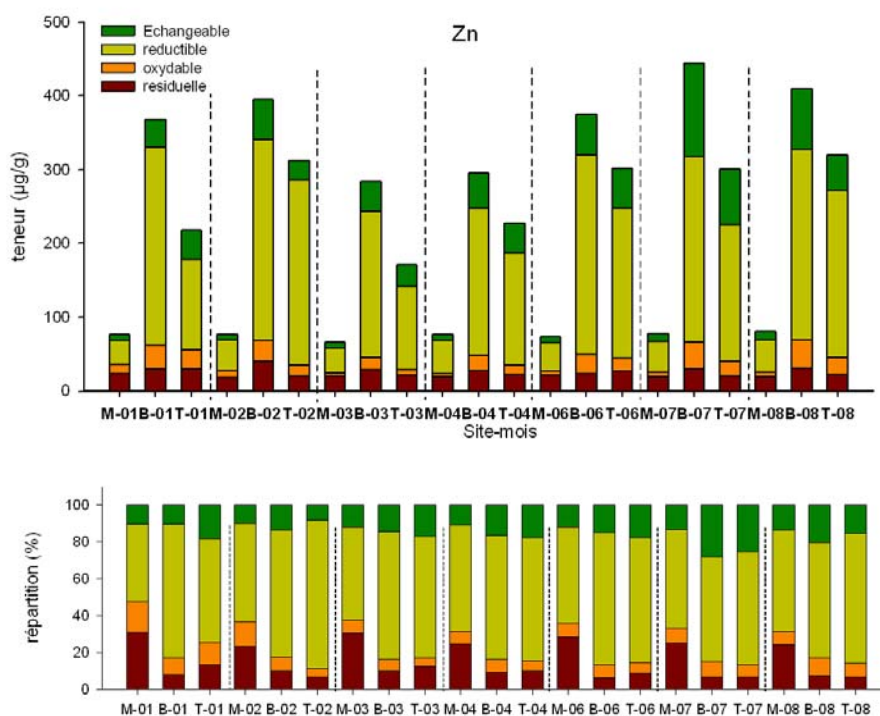


Figure 2. Evolution de répartition du Zn, en axe x, la lettre indique le site d'échantillonnage (M = Marnay, B = Bougival, T = Triel) et le chiffre indique le mois de prélèvement de trappes en 2009 intégrant environ 1 mois de MES. Le graphe du haut présente les teneurs (µg/g) et celui du bas présente le pourcentage par rapport à la totale des 4 étapes

La fraction échangeable est constituée surtout du métal adsorbé sur des particules ou associé aux calcites. Une dissolution de l'oxyde de manganèse amorphe peut également avoir lieu lors de cette extraction. Les deux premières associations sont sensibles aux variations de pH et cations dissous et risquent de relarguer des métaux vers la phase dissoute. Le relativement grand pourcentage du Zn dans la fraction échangeable est également accompagné d'une répartition importante dans la fraction réductible qui contient plutôt les oxydes de fer et de manganèse. Le pourcentage de l'amont vers l'aval peut augmenter de 10 jusqu'à 30 % pour le mois de janvier 2009.

La proportion importante du zinc dans la fraction échangeable en plus de la fraction réductible implique une grande mobilité de ce métal au cours du temps. Cette préférence de Zn avec la fraction réductible et échangeable pourrait expliquer la grande variation de zinc dissout observée dans la Seine à plusieurs périodes dans l'année (Pepe *et al.*, 2008). Les métaux échangeables et réductibles étant très sensibles au changement de pH, le Zn peut être relargué pendant une déstabilisation de pH dans le milieu.

L'augmentation des teneurs accompagnée par une évolution de spéciation pourrait être seulement expliquée par la contribution de la région parisienne. Une source importante serait les toitures parisiennes relarguant du Zn (Robert-Sainte *et al.*, 2009) car 85% à presque 100% de Zn lessivé des toitures seraient sous forme ionique (Heijerick *et al.*, 2002), qui s'adsorbent très facilement sur les particules dans le cours d'eau. Le Zn est facilement lessivé lors d'un dépôt humide sous forme de zinc dissous, et il s'adsorbe très rapidement sur les particules. Il serait plutôt extrait pendant l'extraction de la phase échangeable.

Une tendance importante à noter également est la teneur de la fraction résiduelle qui reste quasiment stable de l'amont vers l'aval pendant toute la période de l'échantillonnage, à part le mois de janvier 2009 où elle augmente significativement de Marnay sur Seine à Bougival pour après redescendre vers Triel. Le Zn résiduel indiquerait donc une origine plutôt géologique.

La proportion du Zn dans la phase oxydable reste quasiment stable de l'amont vers l'aval. Par contre, sa concentration pourrait monter de 2 à 5 fois en arrivant à Bougival. L'association du Zn avec la matière organique et les sulfures est très probable car les matières organiques urbaines sont connues pour avoir un

pouvoir de complexation puissant dans les eaux naturelles (Pernet-Coudrier *et al.*, 2008). Ces deux phases ont tendance à être un puits pour les métaux quand les conditions géochimiques restent stables. Par ailleurs, dans une condition oxydée et lors de la dégradation de la matière organique, leur phase porteuse risque d'être dégradée et les métaux relargués vers la phase dissoute.

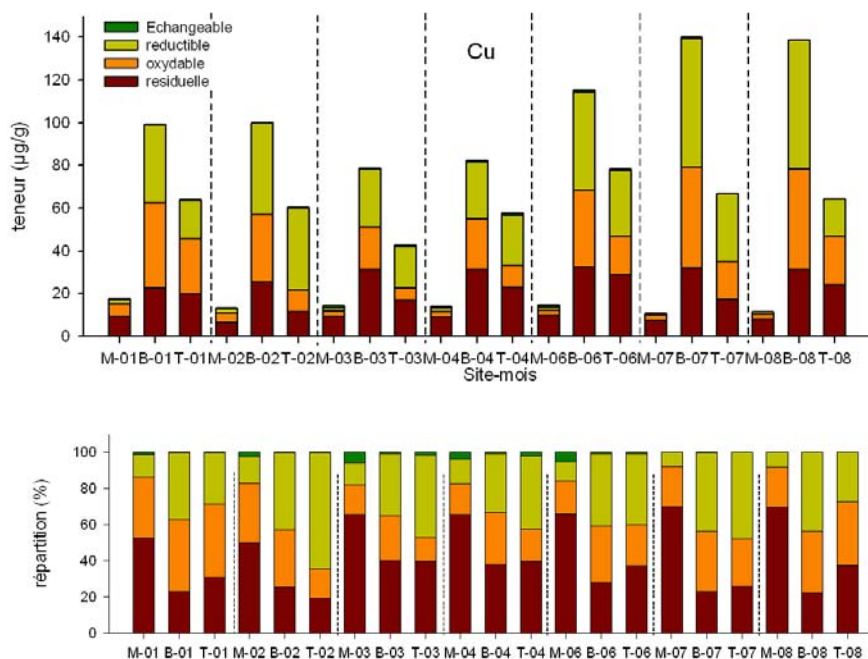


Figure 3. Evolution de répartition du Cu, en axe x, la lettre indique le site d'échantillonnage (M = Marnay, B = Bougival, T = Triel) et le chiffre indique le mois de prélèvement de trappes en 2009 intégrant environ 1 mois de MES. Le graphe du haut présente les teneurs (µg/g) et celui du bas présente le pourcentage par rapport à la totale des 4 étapes

Le potentiel de cette phase oxydable, notamment la matière organique est d'autant plus vrai dans le cas du Cu (Figure 3). Même si la proportion du Cu oxydable est environ 20-30%, relativement moins élevée par rapport au Cr contenant à 50% dans la fraction oxydable, un phénomène intéressant apparaît au niveau du gradient Marnay-Bougival où son pourcentage monte de 5 à 10 % (à l'exception du mois de février). Cette augmentation implique une augmentation de 5-20 fois sa teneur totale. Basé sur plusieurs études de Cu dans l'environnement, le Cu est connu pour son affinité exceptionnelle pour les ligands organiques (Luoma and Rainbow, 2008). Plus récemment, plusieurs études dans le cadre du PIREN SEINE ont montré la grande capacité de cuivre à se complexer avec la matière organique. Celle-ci est due à la présence de matières organiques urbaines dissoutes qui ont une affinité importante envers le Cu et aux propriétés spécifiques de la MOD urbaine par rapport à la MOD naturelle (Pernet-Coudrier *et al.*, 2008). Ces matières organiques dissoutes pourraient être récupérées dans la trappe et après 1 mois d'entassement, elles pourraient se flocculer avec les autres particules. Il pourrait y avoir également des formations de biofilm à la surface des particules qui seraient un piège efficace du Cu.

Ce qui serait intéressant de noter est que cette tendance n'est pas soutenue de Bougival à Triel. La proportion du Cu oxydable reste stable voir descend légèrement. Ceci pourrait indiquer que l'Oise a une géochimie différente de celle de la Seine et que le mélange au niveau de la confluence dilue cette domination de la fraction oxydable.

L'évolution du pourcentage de la fraction réductible étant importante pour le Zn, il est d'autant plus vrai pour Cu où il passe d'environ d'une dizaine de pourcent dans le site amont à 30 voire 40 % à Bougival et Triel. Cette tendance d'association est déjà observée dans des sédiments d'estuaire avec évidemment un pourcentage plus important de la fraction résiduelle (Cuong and Obbard, 2006). On pourrait attribuer cette apparition brutale du Cu réductible par l'introduction du Cu de la source déjà associé avec la phase réductible. Cette hypothèse est basée sur l'étude de Franke *et al.*, (2009) sur les MES dans les trappes en Seine.

Elle a observé par des études magnétiques que l'oxyde de fer se bascule d'une dominance hématite à une dominance magnétite, plutôt attribuée à des activités anthropogéniques. L'oxyde de fer étant également significativement présent à Marnay, on ne pourrait pas conclure que les oxydes de Fe et de Mn sont les porteurs exclusifs du Cu dans la fraction réductible. Si cela avait été le cas, on aurait déjà observé du Cu réductible dans le site amont. Cette contribution urbaine pourrait provenir des lavages de chaussées et des particules des réseaux unitaires.

Le Cu échangeable n'est quasiment pas présent de l'amont en aval. Cette absence a été également observée dans l'Aire en Angleterre (Carter *et al.*, 2006), pourtant la Seine et l'Aire ont un bassin très carbonaté et les métaux auraient eu de nombreuses sites de liaison sur les carbonates. Ils ont également observé la même absence de contribution de la phase échangeable pour le Cr et le Pb.

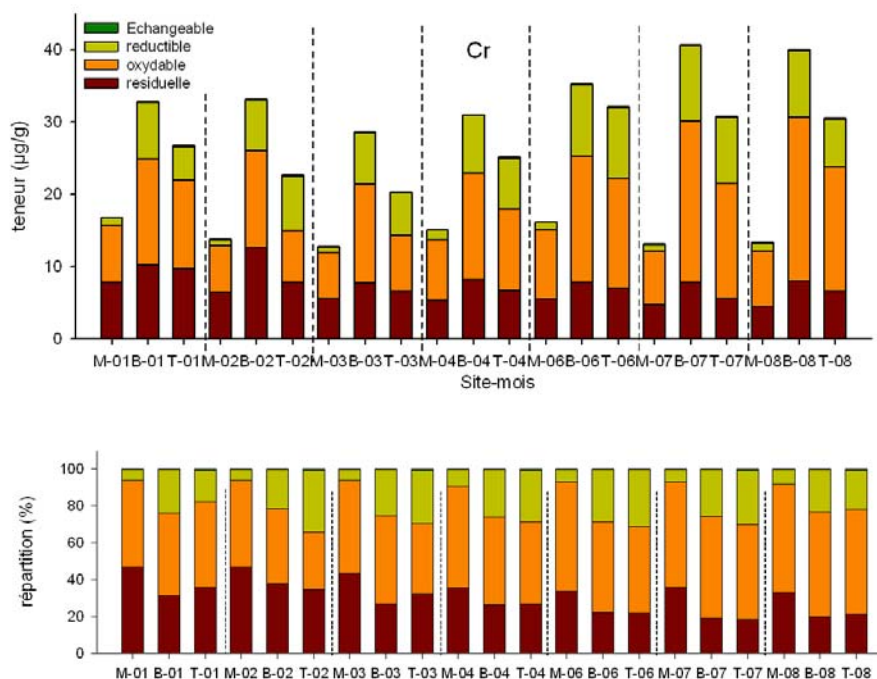


Figure 4. Evolution de répartition du Cr, en axe x, la lettre indique le site d'échantillonnage (M = Marnay, B = Bougival, T = Triel) et le chiffre indique le mois de prélèvement de trappes en 2009 intégrant environ 1 mois de MES. Le graphe du haut présente les teneurs (µg/g) et celui du bas présente le pourcentage par rapport à la totale des 4 étapes

Le Cr semble être le métal avec le plus d'origine naturelle, par rapport à l'absence de la phase échangeable et un pourcentage assez stable de la phase résiduelle (Cr). A environ 40%, Cr est également celui qui est le moins récupéré par l'extraction séquentielle en comparaison à la minéralisation totale indiquant une forte présence de minéraux de silicates et/ou de chromites plutôt d'origine naturelle non attaqués par la dernière extraction de la phase résiduelle.

Le facteur d'enrichissement (EF) est une valeur comparant les teneurs des échantillons par des teneurs de fond dans des sites pristes normalisée par la teneur de l'Al. L'EF du Cr dans le sédiment du fond en aval (Le Cloarec *et al in press.*) et dans les MES ponctuelles (Priadi *et al.en prep.*) soutient également cette remarque puisque son EF reste stable autour de 1 – 2 par rapport aux autres métaux, notamment le Cd et le Zn dont l'EF peut monter jusqu'à 10.

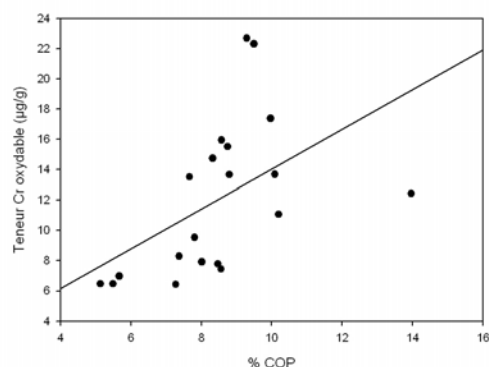


Figure 5 Régression linéaire entre la COP et la teneur du Cr oxydable sur les 3 sites

Il est intéressant de noter que la proportion du Cr oxydable reste stable de l'amont vers l'aval dans l'ordre de 40-50%. Cette forte association du Cr avec la matière organique, supposée être dégradée pendant l'attaque de la phase oxydable, a été observée dans un estuaire plutôt anoxique (Du Laing *et al.*, 2009). Le Cr a été reporté pour avoir une grande capacité de complexation avec la matière organique, ce qui a été également observé dans le sédiment du fond d'une rivière (Lin and Chen, 1998). Cette tendance du Cr ne semble pas être corrélée avec la matière organique particulaire totale au Figure 5. Des observations par le MEB n'ont pas pu également confirmer cette hypothèse. Il faudrait donc essayer de corrélérer le Cr oxydable avec une forme spécifique de matière organique.

La tendance de pourcentage relativement stable du Cr dans la fraction oxydable semble se retrouver pour le Ni, dans une moindre mesure, environ 20%, car il est plutôt dominé par la fraction résiduelle. La proportion du Ni résiduelle reste assez stable, autour de 35%, indiquant une dominance par les phases porteuses géologiques. Par contre, une différence importante avec le Cr est apparue au niveau du la phase échangeable. En général, sa teneur dans la Seine serait peu perturbée par l'activité anthropogénique car son pourcentage de l'amont vers l'aval évolue très peu et leurs EF dans les MES ponctuel reste autour de 1,5 de Marnay jusqu'à Triel.

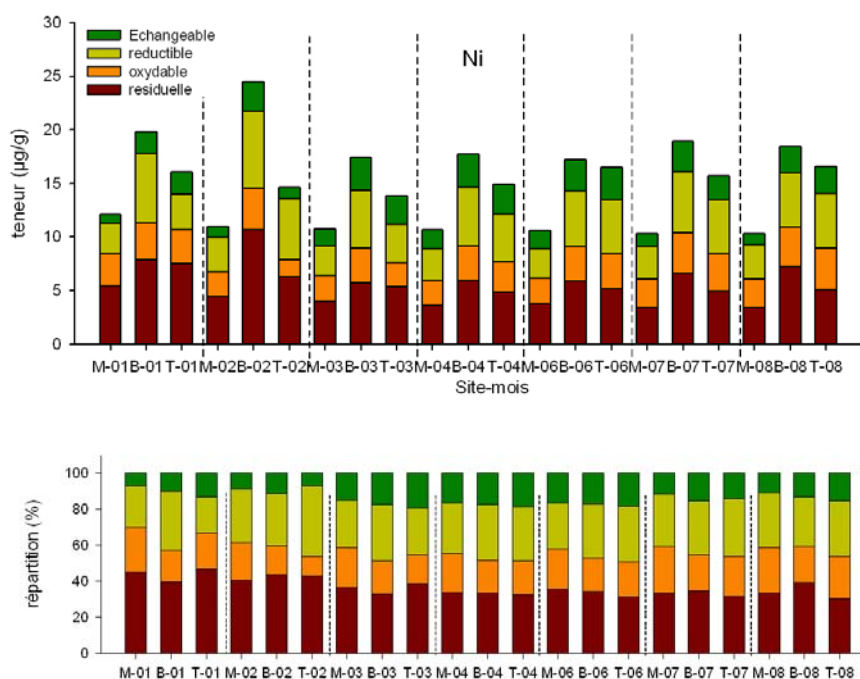


Figure 6 Evolution de répartition du Ni, en axe x, la lettre indique le site d'échantillonnage (M = Marnay, B = Bougival, T = Triel) et le chiffre indique le mois de prélèvement de trappes en 2009 intégrant environ 1 mois de MES. Le graphe du haut présente les teneurs ($\mu\text{g/g}$) et celui du bas présente le pourcentage par rapport à la totale des 4 étapes

Contrairement au Cr, l'impact de l'activité anthropogénique semble très évident pour le Cd (Figure 7). Sa teneur augmente très sensiblement de l'amont vers l'aval. De tous les métaux, le Cd semble être le métal le plus labile car il n'y a quasiment aucun Cd associé avec la fraction résiduelle. Avec une efficacité d'extraction autour de 110 %, cela implique que tout le Cd se trouve dans les phases plutôt labiles. Il n'y a aucune tendance évidente de l'amont vers l'aval mais en règle générale, la proportion du Cd réductible plutôt augmente entre Marnay et Triel à part pour le mois d'avril. Par contre, sa spéciation à Bougival ne semble pas suivre des tendances évidentes. Pour tous, on pourrait dire que comme le Zn et Pb, le Cd est très préférentiellement lié avec la phase réductible.

Pour le Cd, La phase échangeable est présente dans une quantité significative même depuis la tête du bassin. Il montre une tendance commune avec Zn et Ni où la fraction échangeable représente environ 10% à Marnay et un peu plus faible pour le Cd. Cette portion associée avec la phase échangeable n'étant pas du tout évidente pour le Cr, Cu et Pb indiquerait une source commune. Ce groupement Zn-Ni-Cd a été déjà remarqué dans une étude sur la répartition des métaux dissous/particulaires (Tusseau-Vuillemin *et al.*, 2005) Pour ces 3 métaux, ils ont remarqué des corrélations de coefficient de distribution entre la phase dissoute et la phase particulaire (K_d) pour le Zn, Ni, et Cd. Des corrélations significatives entre les K_d du Zn, Ni et Cd indiquerait une similarité de réaction adsorption/désorptions de ces 3 métaux sur les MES.

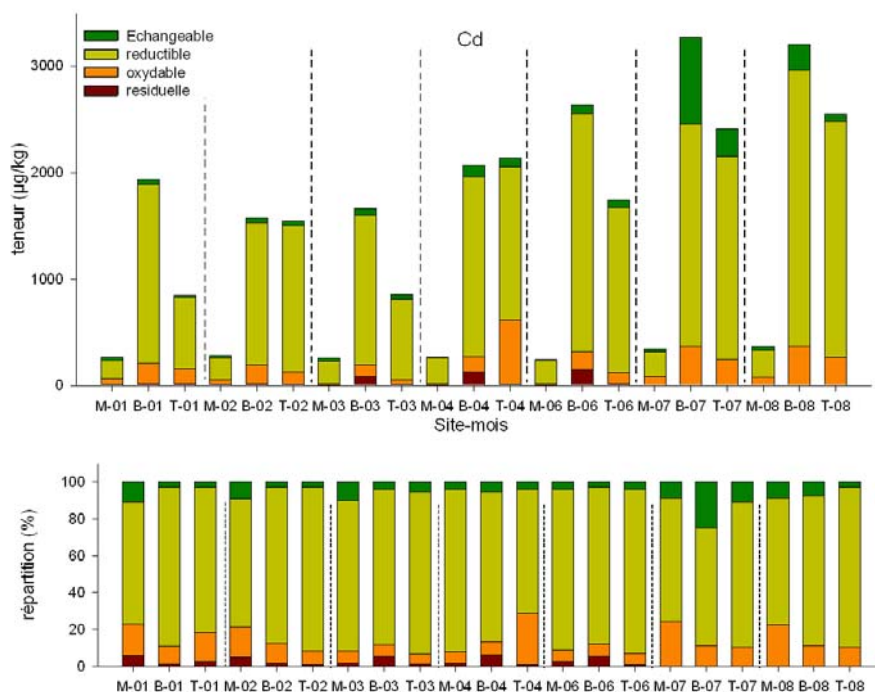


Figure 7. Evolution de répartition du Cd, en axe x, la lettre indique le site d'échantillonnage (M = Marnay, B = Bougival, T = Triel) et le chiffre indique le mois de prélèvement de trappes en 2009 intégrant environ 1 mois de MES. Le graphe du haut présente les teneurs ($\mu\text{g/g}$) et celui du bas présente le pourcentage par rapport à la totale des 4 étapes

Le Pb comme le Zn et Cd, montre également une préférence avec la phase réductible (Figure 8). Sa transition amont-aval, avec une augmentation de 10-15 fois de la teneur du Pb dans cette fraction, est accompagnée par une augmentation de 20-30 % au niveau de la répartition dans la phase réductible. Cette préférence du plomb avec la phase réductible est montrée également sur plusieurs études (Sutherland *et al.*, 2004, Carter *et al.*, 2006). Cependant, ces études montrent une plus grande proportion de la fraction oxydable et une proportion du Pb réductible relativement moins élevée par rapport à nos résultats.

Cette différence de répartition, notamment la proportion de la fraction oxydable pourrait être due à la nature du Pb. Le Pb oxydable extrait dans le sédiment de référence BCR 701 est de $5\,365 \pm 726 \mu\text{g/g}$ ($n=3$) tandis que la valeur certifiée est de $9\,300 \pm 2\,000 \mu\text{g/g}$ ($n=12$). Ici, on remarque deux choses, (1) notre sous-estimation du Pb oxydable, et (2), l'écart type de la valeur certifiée déjà très élevé. Cette sous-estimation de la fraction oxydable est systématiquement accompagnée par la surestimation du Pb échangeable. Celui-ci

pourrait indiquer que l'extraction de la phase échangeable pourrait créer une condition où le Pb oxydable migre vers la phase échangeable. Ce phénomène est également observé pour le Cu.

Une explication possible de ce phénomène sera la migration de la fraction oxydable sensible au changement de pH amené par la solution acide acétique (première extraction). Cette phase sensible serait plutôt des composés sulfurés que des métaux associés à la matière organique. Une étude récente par Larner *et al.*, (2008) a appliqué l'extraction séquentielle à deux types de sédiments du fond de l'océan Antarctique, un sur lequel le sédiment a été conservé dans une atmosphère anoxique sous azote, l'autre sur du sédiment exposée à l'air ambiant. En effet, ils ont montré que cette sous-estimation de la fraction oxydable et surestimation de la phase échangeable seraient dues à l'oxydation de la phase sulfurée avec laquelle Cu et Pb seraient préférentiellement associés.

Cet évidence met en lumière 2 points importants, tout d'abord la prévalence d'une proportion significative du Pb et Cu associés avec la phase sulfurée dans les MES du bassin de la Seine. Deuxièmement, sur le besoin d'interpréter les résultats de l'extraction séquentielle avec beaucoup de précaution.

Malgré la possibilité de la surestimation du Pb dans la phase réductible, il pourrait réellement se trouver associé avec l'oxyde de manganèse. Sutherland and Tack, (2007) a également trouvé une dominance du Pb réductible dans le sédiment de rivière et une faible association avec la phase échangeable. L'absence du Pb échangeable serait expliquée par son affinité forte avec la phase réductible (Carter *et al.*, 2006).

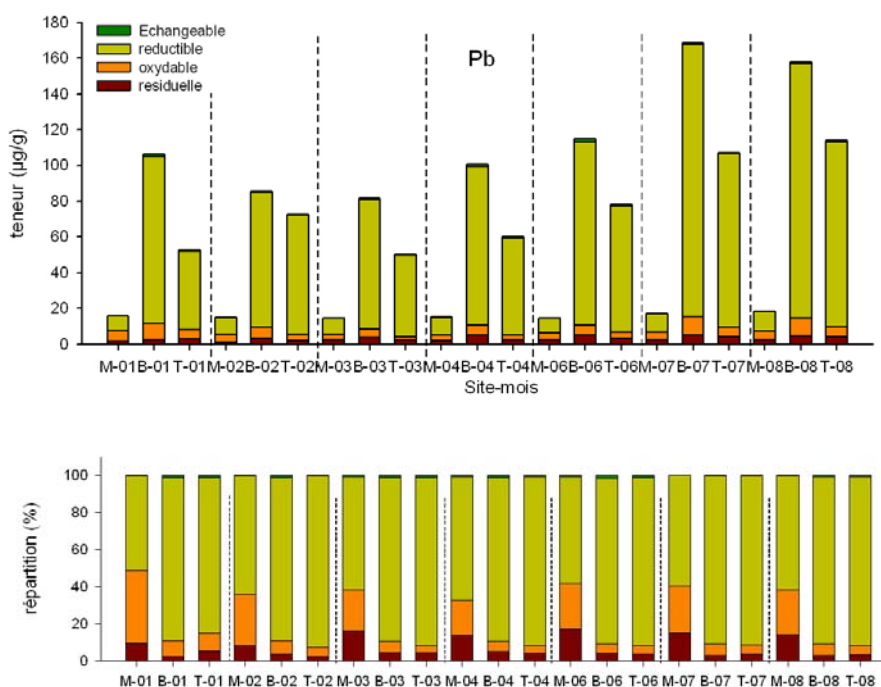


Figure 8 Evolution de répartition du Pb, en axe x, la lettre indique le site d'échantillonnage (M = Marnay, B = Bougival, T = Triel) et le chiffre indique le mois de prélèvement de trappes en 2009 intégrant environ 1 mois de MES. Le graphe du haut présente les teneurs (µg/g) et celui du bas présente le pourcentage par rapport à la totale des 4 étapes

D. Conclusions

Après la validation indispensable du déroulement d'expérience et des résultats, la méthode d'extraction séquentielle montre que c'est un protocole puissant et ses résultats méritent d'être intégrés dans une vue globale de la spéciation des métaux en combinaison avec d'autres méthodes existantes.

Des six métaux étudiés, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, nous avons remarqué plusieurs tendances. Tout d'abord les métaux qui sont préférentiellement liés avec la fraction réductible étant la phase associée avec les oxydes de fer et de manganèse, y compris Cd, Pb et Zn. Ensuite, il existe 3 métaux qui sont considérablement associés

avec la fraction échangeable dès le site amont, d'environ 10% de la fraction totale. Ces métaux sont Cd, Zn et Ni.

Le Cr montre une origine très détritique avec une dominance de la fraction résiduelle très importante. Le Cu quant à lui est très associé avec la fraction oxydable qui serait plutôt la matière organique, vu son affinité importante observée dans plusieurs études.

La variation de spéciation pour chaque métal montre qu'il est indispensable d'étudier la spéciation des métaux afin de pouvoir analyser sa mobilité et éventuelle toxicité pour l'écosystème. En exemple, des teneurs totales ne donneront aucune information sur la mobilité du Cr (plutôt stable) par rapport au Cd (très labile).

Comparée à d'autres études appliquant l'extraction séquentielle sur les sédiments du rivières hors de sites miniers (Sutherland and Tolosa, 2000, Carter *et al.*, 2006, Dali-Youcef *et al.*, 2004), les métaux particuliers dans le bassin de la Seine ont une mobilité plus importantes et poseraient donc un risque important de toxicité dans l'écosystème.

En connaissant la mobilité globale de ces métaux, il est important d'étudier plus en détails la spéciation des métaux concernés, en particulier le Zn. Vu sa mobilité relativement élevée, des facteurs d'enrichissement importants et des sources diffuses importantes dans le bassin de la Seine (Thévenot *et al.*, 2007, Meybeck *et al.*, 2007, Chen *et al.*, 2009, Robert-Sainte *et al.*, 2009). Cette spéciation en détail serait également l'occasion de vérifier les hypothèses déjà établies avec l'extraction séquentielle, notamment sur la présence de la phase sulfurée et son rôle de phase porteuse de Zn dans la Seine.

E. Références

Ayrault, S., Priadi, C., Robin, E. & Bonté, P. (2008) Méthodologie de caractérisation des phases particulières porteuses de métaux en Seine et résultats préliminaires, pp. 17. PIREN Seine, Paris.

Bacon, J.R. & Davidson, C.M. (2008) Is there a future for sequential chemical extraction? *The Analyst*, **133**, 25-46.

Carter, J., Walling, D.E., Owens, D.P.N. & Leeks, G.J.L. (2006) Spatial and temporal variability in the concentration and speciation of metals in SS transported by the River Aire, Yorkshire, UK. *Hydrological Processes*, **20**, 3007-3027.

Chen, J., Gaillardet, J., Louvat, P. & Huon, S. (2009) Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 4060-4076.

Cuong, D.T. & Obbard, J.P. (2006) Metal speciation in coastal marine sediments from Singapore using a modified BCR-sequential extraction procedure. *Applied Geochemistry*, **21**, 1335-1346.

Dali-Youcef, N., Ouddane, B. & Derriche, Z. (2004) Metal partitioning in calcareous sediment of the Tafna river and its estuary (Algeria). *Fresenius Environmental Bulletin*, **13**, 1500-1508.

Du Laing, G., Meers, E., Dewispelaere, M., Vandecasteele, B., Rinklebe, J., Tack, F.M.G. & Verloo, M.G. (2009) Heavy metal mobility in intertidal sediments of the Scheldt estuary: Field monitoring. *Science of The Total Environment*, **407**, 2919-2930.

Heijerick, D.G., Janssen, C.R., Karlen, C., Wallinder, I.O. & Leygraf, C. (2002) Bioavailability of zinc in runoff water from roofing materials. *Chemosphere*, **47**, 1073-1080.

Le Cloarec, M.F., Bonté, P.H., Lestel, L., Lefèvre, I. & Ayrault, S. Sedimentary record of metal contamination in the Seine River during the last century. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, **In Press, Corrected Proof**.

Lin, J.G. & Chen, S.Y. (1998) The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments. *Environment International*, **24**, 345-352.

- Luoma, S.N. & Rainbow, P.S. (2008) *Metal Contamination in Aquatic Environments*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Meybeck, M., Lestel, L., Bonte, P., Moilleron, R., Colin, J.L., Rousselot, O., Herve, D., de Ponteves, C., Grosbois, C. & Thevenot, D.R. (2007) Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950-2005). *Science of The Total Environment*, **375**, 204-231.
- Pepe, M., Gaillard, A., Harrault, L., Groleau, A. & Benedetti, M.F. (2008) Les Métaux dissous en Seine à Paris. PIREN Seine, Paris.
- Pernet-Coudrier, B., Clouzot, L., Varrault, G., Tusseau-Vuillemin, M.H., Verger, A. & Mouchel, J.M. (2008) Dissolved organic matter from treated effluent of a major wastewater treatment plant: Characterization and influence on copper toxicity. *Chemosphere*, **73**, 593-599.
- Priadi, C., Ayrault, S., Robin, E., Bonté, P. & Morin, G. (2009) Caractérisation de métaux particuliers par voie chimique et physique, pp. 17. PIREN Seine, Paris.
- Robert-Sainte, P., Gromaire, M.C., De Gouvello, B., Saad, M. & Chebbo, G. (2009) Annual Metallic Flows in Roof Runoff from Different Materials: Test-Bed Scale in Paris Conurbation. *Environmental Science & Technology*, **43**, 5612-5618.
- Sutherland, R.A., Tack, F.M.G., Ziegler, A.D. & Bussen, J.O. (2004) Metal extraction from road-deposited sediments using nine partial decomposition procedures. *Applied Geochemistry*, **19**, 947-955.
- Sutherland, R.A. & Tolosa, C.A. (2000) Multi-element analysis of road-deposited sediment in an urban drainage basin, Honolulu, Hawaii. *Environmental Pollution*, **110**, 483-495.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. & Bisson, M. (1979) Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, **51**, 844.
- Tessier, L. (2003) Transport et Caractérisation des Matières en Suspension dans le bassin versant de la Seine: Identification de signatures naturelles et anthropiques, pp. 245. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Marne la Vallée.
- Thévenot, D., Lestel, L., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Gonzalez, J.L. & Meybeck, M. (2009) Les Métaux dans le bassin de la Seine In *Eau Seine Normandie* (Piren-Seine ed., Vol. 7) 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*
- Human activity and material fluxes in a regional river basin: the Seine River watershed - Seine Special Issue*, **375**, 180-203.
- Tusseau-Vuillemin, M.H., Buzier, R., Meriadec, C.d., Chardon, I., Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J.-L., Mouchel, J.M. & Varrault, G. (2005) Du réseau à la rivière et de la Marne à Andrésy : métaux labiles, dissous et particuliers, pp. 17. PIREN Seine, Paris.