

Action 4.1.5. Evolution des matériaux de dragage après mise en dépôt en gravières : impact des microorganismes sur la solubilisation des éléments traces métalliques

R. Moilleron¹, N. Bousserhine², G. Varrault¹, M. Fakih², S. Abbad-Andaloussi², D. Hervé³, D.R. Thévenot¹.

¹ Cereve, Université Paris XII-Val de Marne, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 CRETEIL : moilleron@univ-paris12.fr, varrault@univ-paris12.fr, thevenot@univ-paris12.fr

² LBSE, Université Paris XII-Val de Marne, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 CRETEIL : bousserhine@univ-paris12.fr, abbad@univ-paris12.fr

³ Service Navigation de la Seine, 23 île de la Loge, 78380 BOUGIVAL : Daniel.Herve@equipement.gouv.fr

PIREN Rapport action415-final.doc

1. Introduction	1
2. Le dragage dans le bassin de la Seine.	2
2.1. Historique des volumes dragués	5
2.2. Flux de micropolluants générés par le dragage	6
2.3. La gestion des matériaux de dragage.....	8
3. Suivi du site du Rouillard après remplissage : 2001-2004.	10
4. Potentialité au relargage d'éléments traces métalliques (ETM) par les sédiments de l'étang du Rouillard.....	13
4.1. Matériel et méthodes	14
4.1.1 Echantillonnage	14
4.1.2 Métabolisme bactérien et solubilisation des éléments métalliques.	14
4.1.3 Suivi de l'activité minéralisatrice du carbone des micro-organismes autochtones.....	14
4.1.4 Analyses des métaux dans les échantillons solides	15
4.1.5 Fractionnement cinétique des éléments traces métalliques	15
4.2. Résultats et discussions.	16
4.2.1 Teneur en métaux dans le sédiment du Rouillard.....	16
4.2.2 Métabolisme carboné des microorganismes et impact sur la solubilisations des éléments métalliques	17
4.2.3 Répartition des métaux dans le sédiment après lixiviation bactérienne	24
4.2.4 Fractionnement cinétique des éléments traces métallique.....	25
4.3. Conclusions	27
5. Perspectives	28
6. Bibliographie.....	28

1. Introduction

En 2003, deux approches ont été développées pour mieux appréhender le devenir des matériaux de dragage lors de leur stockage dans d'anciennes gravières en eau. La première concernait l'évolution de la qualité des eaux superficielles et celle des sédiments du site du Rouillard après la phase de remplissage en collaboration avec Voies Navigables de France et le Service de Navigation de la Seine. La seconde approche traitait de la potentialité au relargage de certains éléments traces métalliques par les sédiments dragués dans le bassin de la Seine. Elle a été réalisée sur des sédiments avant leur mise en dépôt. Un regard plus particulier a été porté sur l'influence des paramètres biotiques. Pour 2004, ces approches ont été poursuivies, toutefois l'étude des paramètres biotiques a été appliquée directement sur des sédiments échantillonnés sur le site de dépôts du Rouillard lui-même

afin de mieux appréhender la potentialité au relargage de certains éléments traces métalliques par ces sédiments. Ce rapport comporte ainsi trois parties. La première présente un historique du dragage dans le bassin de la Seine entre 1989 et 2003 sur les aspects qualité et volume des matériaux dragués et leur devenir. La seconde synthétise l'évolution des paramètres physico-chimiques et biologiques suivis sur le site du Rouillard ; afin de mieux appréhender l'impact réel des matériaux de dragage sur la qualité des eaux superficielles une comparaison a été réalisée avec les eaux de la partie non remblayée du site. La dernière partie traite de l'influence des paramètres biotiques sur le relargage de certains éléments métalliques. En effet, certaines propriétés des sédiments sont susceptibles d'influer sur l'interaction entre les matériaux de dragage et les contaminants. Les études de Norman *et al.* (1997) montrent que la faculté d'adsorption des sédiments est proportionnelle à la quantité d'argile qu'ils contiennent. Plus cette quantité est élevée, plus la faculté d'adsorption est grande. La capacité d'échange cationique contrôle aussi l'entraînement et la libération des métaux : un sédiment, qui présente une grande capacité d'échange cationique, fixe les cations métalliques potentiellement toxiques mais peut à long terme libérer les métaux toxiques ainsi fixés. D'autres études ont montré que la concentration en métaux lourds est inversement proportionnelle à la teneur en matière organique. Le pH présente des effets directs et indirects sur les équilibres de sorption ou de dissolution (Charlatchka, 1996). En plus, la capacité de fixation des métaux est corrélée à la teneur en oxydes de fer et de manganèse dans les sédiments.

Enfin, la libération à partir de sédiments dragués et la fixation de substances potentiellement toxiques dépendent à la fois des conditions d'oxydation et de réduction ; cette action d'oxydoréduction est elle-même fortement influencée par la teneur en carbone, azote et soufre et par la composition chimique des sédiments. L'évolution du potentiel d'oxydoréduction dans les sédiments ne change pas le nombre d'oxydations des éléments tels que Cd, Zn, Pb, mais cependant un fonctionnement anaérobie peut modifier leur mobilité. Une anaérobiose peut entraîner la dégradation des matières organiques et la réduction de certains hydroxydes minéraux et ainsi mobiliser les métaux associés ou co-précipités (Charlatchka, 1996). La qualité des sédiments paraît donc un facteur déterminant qui va conditionner, dans une grande mesure, leur devenir et celui des métaux qu'ils contiennent.

2. Le dragage dans le bassin de la Seine.

La thématique concernant les matériaux de dragage a été initiée en 1998. Pendant de nombreuses années en France, les connaissances fondamentales et pratiques concernant la gestion des sédiments dragués ont été limitées. Cette pauvreté était essentiellement due au manque de demande de la part des maîtres d'ouvrages. Plusieurs questions émergeaient alors, autour du dragage, sur la qualité et le volume des sédiments dragués, la réglementation en vigueur et le mode de gestion de ce type de matériaux (Figure 1). Les réponses à l'ensemble de ces questions devaient compléter les connaissances sur le fonctionnement du système Seine, au sens « Piren-Seine » du terme, à savoir de la source du fleuve à son estuaire à Poses (De Marsily *et al.*, 1998).

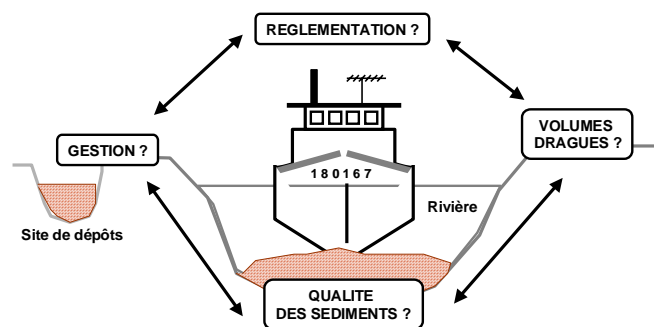


Figure 1. Problématique de la gestion des matériaux de dragage

Ce travail est conduit depuis le début en collaboration avec l'ensemble des acteurs du dragage sur le Bassin de la Seine Aval, à savoir les Voies Navigables de France (VNF), le Service de

Navigation de la Seine (SNS) et l'Entreprise Morillon Corvol Courbot (EMCC). Voies Navigables de France (VNF) est un établissement public à caractère industriel et commercial. Il est en charge de la gestion du Domaine Public Fluvial ainsi que de l'exploitation, de l'extension et de l'entretien des voies navigables. Le Service de Navigation de la Seine (SNS) exerce ses fonctions sur l'ensemble des voies navigables du Bassin de la Seine. Il agit notamment pour le compte du Port Autonome de Paris (PAP) et de VNF.



Figure 2. Arrondissements SNS du bassin de la Seine

Le SNS est découpé en quatre arrondissements territoriaux (Figure 2) : Champagne (qui intègre une partie de la Marne), Picardie (qui comprend une partie de l'Oise), Boucles de la Seine (qui englobe partiellement la Seine et l'Oise) et Seine-Amont (qui regroupe une partie de la Seine, de la Marne et de l'Yonne). Ces arrondissements sont eux-mêmes structurés en subdivisions, et en arrondissements fonctionnels. C'est un service extérieur du Ministère de l'Équipement, des Transports, de l'Aménagement du territoire, du Tourisme et de la Mer. Le Port Autonome de Paris (PAP), premier port fluvial français et deuxième port européen, est un établissement public qui a été créé en 1970 pour exploiter et développer les activités portuaires le long des voies navigables de l'Île de France. Le PAP est placé sous la tutelle du Ministère de l'Équipement, des Transports, de l'Aménagement du territoire, du Tourisme et de la Mer, mais il gère son propre budget. Les trois principaux ports du PAP sont Gennevilliers, Limay-Porcheville et Bonneuil sur Marne. VNF est responsable des activités de dragage des voies d'eau domaniales. Pour le bassin de la Seine, VNF délègue les travaux de dragage au SNS ; ces travaux font l'objet d'un marché soumis à appel d'offres. Les orientations scientifiques ont concerné l'évaluation de la qualité des sédiments destinés à être dragués dans le bassin de la Seine, les flux de matières déplacés annuellement, l'aspect réglementaire du dragage et de la gestion des matériaux dragués et enfin la recherche d'un site de dépôt sur lequel l'étude pourrait être menée.

Un tour d'horizon de la situation dans le bassin de la Seine, en Europe et dans le reste du Monde a permis de dresser un inventaire, relativement exhaustif, des différentes réglementations internationales disponibles pour décider du devenir des matériaux dragués selon leur qualité et/ou toxicité (Carpentier, 2002). En parallèle, **une étude préalable de caractérisation de la qualité des sédiments** prélevés juste avant les campagnes annuelles de dragage d'entretien a été arrêtée en collaboration avec VNF et SNS. Les analyses sont conduites par des laboratoires accrédités COFRAC, car désormais il y a obligation, pour les laboratoires répondant à des appels d'offres lancés par des organismes publics, d'être accrédités COFRAC. Les paramètres physico-chimiques globaux et les

teneurs en micropolluants organiques mesurés permettent d'avoir une image plus précise du degré de contamination de ces sédiments. Cette connaissance est devenue un outil d'aide à la décision indispensable pour les gestionnaires car elle permet une gestion anticipée des matériaux dragués en accord avec la législation en vigueur. La qualité des sédiments dragués sur le bassin de la Seine a été synthétisée dans deux publications qui décrivent les caractéristiques physico-chimiques et le degré de contamination en micropolluants organiques et métalliques des sédiments destinés à être dragués (Carpentier *et al.*, 2002b; Carpentier *et al.*, 2002a). Les principaux résultats pour les caractéristiques physico-chimiques, les teneurs en éléments métalliques et en micropolluants organiques sont résumés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques des sédiments dragués sur le bassin de la Seine (1996-2000)

		n	d10	d50	d90	min	max	moyenne	Ecart type	CV (%)
COT	g/kg	33	16	37	59	11	81	37	17	45
densité		46	1,20	1,44	1,73	1,04	1,91	1,47	0,20	14
Humidité	%	64	26	49	69	14	75	47	16,7	35
MO	%	64	1,4	6,8	18	0,8	26	8,5	6,5	77
<50 µm	%	63	1,3	13	59	0	77	21	22	106
As	mg/kg	41	<5	<5	11	<5	13	3,8	4,9	129
Cd	mg/kg	42	<0,8	0,8	2,0	<0,8	6	1,1	1,1	107
Cr	mg/kg	32	10,1	32	61,6	4	78	32,5	20,0	62
Cu	mg/kg	50	0	31,5	120,2	<5	172	49,3	44,4	90
Hg	mg/kg	50	0,15	0,45	3,06	<0,05	24	1,65	4,1	247
Ni	mg/kg	50	3,6	17	24	<5	30	14,7	8,4	58
Pb	mg/kg	50	23,1	52	152,6	<5	278	72,0	57,2	79
Zn	mg/kg	50	79,9	189	382	39	563	210	123	59
Al	mg/kg	33	2280	6100	32126	1562	36148	12371	11780	95
Fe	mg/kg	33	5360	15100	36503	2300	39859	18362	12291	67
Mn	mg/kg	33	18,2	50	479	9	509	199	195	98
HCtot	mg/kg	61	21	194	794	3	1252	302	330	109
HAP	mg/kg	38	3,4	6,7	20,5	1,4	84	10,9	13,9	127
alcanes	mg/kg	33	<2	13	54	<2	133	23	27	118
PCB	mg/kg	20	<0,005	0,03	1,3	<0,005	22,9	1,4	5,2	367
Pesticides	mg/kg	15	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91	-	-
Toluène	mg/kg	15	0,2	0,5	1,5	0,2	2,6	0,8	0,7	91
Phénols	mg/kg	20	1,5	3,0	4,6	1,1	5,0	3,0	2,8	90

Pourquoi draguer ? En milieu fluvial, le phénomène naturel d'érosion des sols et des berges provoque une sédimentation entraînant des dépôts de particules dans les zones où la vitesse d'écoulement est plus faible. Ainsi, les zones privilégiées de dépôt se trouvent à l'amont et/ou à l'aval direct des ouvrages (écluses, barrages...). Ces dépôts génèrent des accumulations de sédiments, qui peuvent devenir un obstacle à la navigation et à l'écoulement des eaux. Elles peuvent, par exemple, accentuer les risques d'inondation lors des crues. Le dragage, c'est-à-dire l'extraction des sédiments aux différents endroits où ils se sont accumulés, constitue le remède temporaire aux conséquences de ce phénomène naturel. Ainsi, les opérations de dragage de ces rivières sont cruciales pour l'entretien des chenaux de navigation ainsi que lors de certains travaux d'aménagement. Dans les rivières soumises à la pression anthropique, les sédiments sont généralement pollués et peuvent agir comme une source, à long terme, de contaminants pour les eaux de fond (Petersen *et al.*, 1996). Ces dragages ont donc des conséquences environnementales : par exemple la remise en suspension des sédiments entraîne une augmentation de la turbidité et la remobilisation des polluants lors de l'oxydation de sédiments anoxiques (Vale *et al.*, 1998) ; par contre, les matériaux prélevés par dragage ne présentent plus une fois déposés loin du fleuve, d'impact direct sur la qualité de l'eau et des MES atteignant le littoral.

Mais une fois prélevés quel est le devenir de ces produits de dragage ? Les sédiments, une fois dragués, doivent être pris en charge. Plusieurs alternatives sont à la disposition du gestionnaire. Les matériaux dragués peuvent être stockés sur place (généralement à proximité du site de dragage), traités sur place, transportés puis stockés ou encore transportés puis traités (Palermo, 1998). Lors des campagnes annuelles de dragage de la Seine et de l'Oise en aval des zones les plus industrialisées, les matériaux dragués, de nature organique, contaminés en micropolluants (métalliques et organiques) sont mis en dépôt à sec ou dans d'anciennes gravières généralement remplies d'eau. Dans ce dernier cas, les sédiments dragués sont transportés par barge jusqu'aux abords du dépôt. Ils sont alors dilués avec de l'eau de Seine (à 90%) et entraînés dans le dépôt via une conduite, depuis un bateau-refouleur posté sur la Seine à une certaine distance du plan d'eau. La conduite se prolonge dans le bassin par une canalisation maintenue par des flotteurs. Celle-ci est flexible, ce qui permet de la déplacer, et de remblayer le bassin de façon à ce que le matériau soit réparti uniformément. Ainsi, au cours de la campagne de dragage et durant toute la période de remplissage du site de dépôt, elle est déplacée régulièrement. Les eaux, apportées avec les matériaux de dragage, sont rejetées dans la Seine via un déversoir. Lors de leur dragage, transport, et refoulement sur ces sites mais aussi lors de leur stockage, ces matériaux contaminés sont donc susceptibles de relarguer différents types de polluants, des nutriments ou des micropolluants, dans la colonne d'eau, dans la rivière ou dans la nappe phréatique. Un risque d'altération de la qualité des eaux superficielles du site de dépôt et de la nappe phréatique affleurante sont possibles. L'objectif de ce programme de recherche est donc d'évaluer l'impact de la mise en dépôt des matériaux de dragage dans d'anciennes gravières. L'enjeu est de savoir si l'option retenue par VNF sur le bassin de la Seine, à savoir des sites de dépôt en eau, est une bonne alternative environnementale. Economiquement la réponse est positive car l'utilisation de sites de dépôt proches de la Seine limite les coûts de transport et donc le coût global du dragage. Elle offre aussi une plus grande souplesse sur le transport car elle évite de mettre, sur les routes franciliennes, un nombre important de camions aux capacités nominales inférieures à celles des barges.

2.1. Historique des volumes dragués

Les deux principaux organismes concernés par la nécessité de draguer, dans le bassin de la Seine, sont les Voies Navigables de France (VNF) et le Port Autonome de Paris (PAP). L'accès des ports par le chenal et la configuration de certaines zones portuaires propices au dépôt de sédiments expliquent la contribution du PAP au dragage. Cette contribution est relativement peu importante par rapport à celle de VNF dans le bassin de la Seine mais les matériaux dragués pour le compte du PAP sont souvent plus contaminés que ceux dragués pour VNF. La moyenne des volumes dragués par VNF sur les quinze dernières années est de 140 752 m³/an (\pm 50 998 m³/an) soit un total de 2 111 282 m³ pour la période 1989 - 2003. (Figure 3). Les volumes dragués pour le compte de VNF sont 8 fois supérieurs à ceux dragués pour le PAP.

Une comparaison entre les flux de matériaux de dragage déplacés annuellement et les flux annuels de MES, évalués à Poses (27), qui correspondent à la contribution du bassin de la Seine dans sa globalité, permet d'évaluer l'importance de la pratique du dragage dans l'écosystème Seine. La station de Poses ferme le bassin de la Seine en amont de son estuaire (67500 km² hors le bassin versant de l'Eure qui rejoint la Seine quelques kilomètres en aval du barrage de navigation) : cette station a fait l'objet d'une surveillance particulière dans le cadre du Réseau National de Bassin (RNB), mais aussi d'une étude pilote de l'Ifremer, du SNS de Rouen et du Laboratoire municipal de Rouen (Cossa *et al.*, 1994). Lors de l'année hydrologique 1994-95, ce site a été l'objet d'un suivi particulier par plusieurs équipes du Piren-Seine. Ainsi, les volumes dragués annuellement pour le compte de VNF représentent un flux de matières correspondant à 48 % (en médiane) des flux annuels de MES mesurés à Poses entre 1989 et 1999, flux qui varient entre 161 000 t et 1 335 000 t (Thévenot *et al.*, 2002).

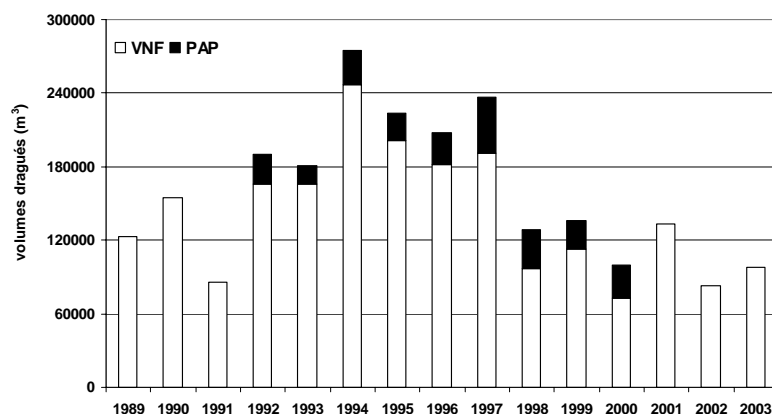


Figure 3. Volumes dragués annuellement par VNF et PAP sur le bassin e la Seine entre 1989 et 2003

2.2. Flux de micropolluants générés par le dragage

A partir des résultats obtenus lors des campagnes de caractérisation des sédiments avant dragage, entre 1999 et 2001 pour les sédiments VNF et 1997 pour les sédiments PAP (il ne nous a pas été possible d'obtenir d'autres données sur la qualité des matériaux dragués par le PAP), nous avons déterminé les masses d'hydrocarbures et de métaux (Cr, Pb, Zn, Cd, Ni, Hg et Cu) annuellement déplacés par le dragage. Ces flux ont été estimés à partir des médianes des teneurs en micropolluants, de la masse volumique et de la siccité des sédiments et des volumes dragués annuellement, comme suit :

$$\phi = [P] \times V \times \rho \times S \times 10^{-6}$$

avec Φ le flux (t/an) de matières sèches (ms), $[P]$ la teneur en micropolluants (mg/kg.ms), V les volumes dragués annuellement (m^3 /an), ρ la masse volumique des sédiments (kg/l), S la siccité (% du poids brut). L'ensemble des résultats de ces calculs est regroupé dans le Tableau 2.

Tableau 2. Bilan des flux en micropolluants prélevés par dragage sur le bassin de la Seine (t/an) en 1996

	PAP	VNF					Total	Total
		Seine aval	Seine amont	Yonne	Marne	Oise		
HC tot	15,5	11,7	1,5	1,8	0,6	2,9	18,4	33,9
Cr	0,85	2,17	0,06	0,02	0,10		2,35	3,20
Pb	2,09	15,01	0,64	0,56	0,21		16,42	18,51
Zn	7,10	24,30	0,85	0,71	0,52		26,37	33,47
Cd	0,06	0,12	0,02	0,005	0,01	0,01	0,15	0,21
Ni	0,37	0,40	0,06	0,02	0,02	0,02	0,50	0,87
Hg	0,02	0,27	160 10^{-6}	42 10^{-6}	50 10^{-6}	128 10^{-6}	0,27	0,29
Cu	1,73	7,90	0,30	0,06	0,17	0,13	8,43	10,16

Pour 1996, année pour laquelle nous possédons les données les plus complètes tant pour VNF que pour le PAP, les flux annuels estimés en hydrocarbures totaux aliphatiques (Tableau 2 et Figure 4) sont du même ordre de grandeur avec respectivement 15,5 t/an pour le PAP et 18,4 t/an pour VNF, alors que les volumes dragués pour le compte de VNF sont 7 fois supérieurs à ceux dragués pour le PAP : 181 717 m^3 contre 26 480 m^3 . Ceci s'explique par des teneurs mesurées sur les sédiments dragués dans les ouvrages portuaires plus fortes (Tableau 3). Les sédiments PAP ont une teneur médiane de 913 mg/kg.ms en hydrocarbures totaux aliphatiques alors que celle des sédiments VNF est de 194 mg/kg.ms (Carpentier *et al.*, 2002b). La nature de l'activité portuaire, le chargement et le déchargement de marchandises, entraîne des temps de séjour plus longs des bateaux à quai, et génère

un enrichissement des sédiments portuaires en hydrocarbures. De plus, parmi les différents sédiments VNF, les sédiments « Seine Aval » sont les plus contaminés en éléments métalliques alors que les sédiments de l'Yonne sont les plus riches en hydrocarbures. Les sédiments PAP, quant à eux, présentent des teneurs plus élevées que les sédiments VNF pour l'ensemble des polluants à l'exception du mercure.



(a) Hydrocarbures totaux aliphatiques

(b) métaux

Figure 4. Répartition des flux déplacés par le dragage entre VNF et le PAP pour l'année 1996

Pour les métaux (Figure 4), nous observons une tendance différente. Le flux métallique annuel, somme des flux annuels de Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn, est beaucoup plus important pour VNF que pour le PAP : 54,7 t/an contre 12,2 t/an. Toutefois, le rapport des flux métalliques VNF/PAP reste inférieur à celui des volumes dragués, 4,5 contre 7. Les différences de teneurs en éléments métalliques expliquent en partie ce résultat (Tableau 3), car les sédiments PAP, quel que soit le métal considéré, sont en moyenne deux fois plus contaminés que les sédiments VNF (Figure 5).

Tableau 3. Teneurs médianes en micropolluants des matériaux dragués sur le bassin de la Seine (mg/kg.ms)

	PAP*	VNF*					VNF**
		Seine aval	Seine amont	Yonne	Marne	Oise	Carpentier
HC totaux	913	118	91	431	121	225	194
Cr	50	22	4	4	20	-	32
Pb	123	152	40	135	42	-	52
Zn	418	246	53	170	104	-	189
Cd	3,6	1,2	1,2	1,2	1,2	-	0,8
Ni	22	4	4	4	4	-	17
Hg	1,4	2,8	0,01	0,01	0,01	-	0,45
Cu	102	80	19	14	34	-	32

* : données 1996 ; ** : teneurs médianes sur la période 1996-2000 (Carpentier *et al.*, 2002b).

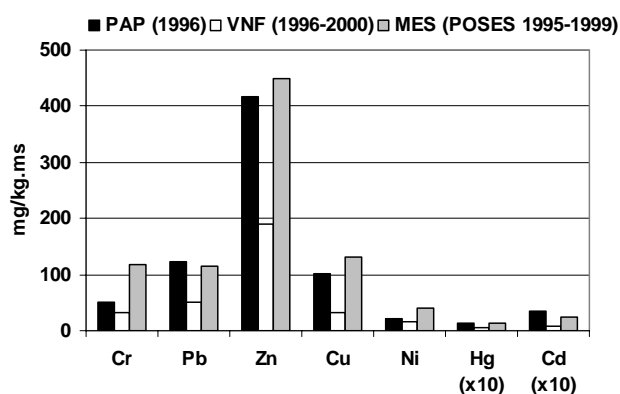


Figure 5. Comparaisons des teneurs métalliques médianes des sédiments VNF (1996-2000) et PAP (1996), avec celles des MES à Poses (1995-1999)

Les flux métalliques générés par le dragage, en 1996, ont été comparés à ceux évalués à Poses. Suivant le métal concerné, la pratique du dragage (somme des contributions du PAP et de VNF) déplace annuellement des flux compris entre 1,7 % (pour Ni) et 21,7 % (pour Hg) des flux métalliques de la Seine estimés à Poses (Tableau 4). Ainsi, les flux, que le dragage contribue à déplacer, sont loin d'être négligeables et doivent donc être intégrés dans les calculs de bilans ou les différents cycles concernant les éléments métalliques et les hydrocarbures. Les autres pratiques de gestion étant très limitées dans le bassin de la Seine, les matériaux de dragage sont majoritairement déplacés du lit de la rivière vers des sites de stockage à sec ou en eau, comme d'anciennes gravières par exemple. La connaissance du devenir de ces matériaux lors de leur stockage dans ces sites en eaux, généralement proche de la rivière, revêt un intérêt écologique et scientifique afin d'évaluer l'impact réel du dragage sur l'écosystème Seine. Les volumes dragués sont connus (par l'intermédiaire du PAP et de VNF), la qualité des sédiments également, mais il n'existe aucune information sur le devenir à long terme de sites de dépôts en eau et le degré exact de confinement des matériaux de dragage. Or cette dernière information ne peut être obtenue qu'en travaillant sur un site où tous les paramètres seraient suivis depuis les premiers dépôts.

Tableau 4. Comparaison des flux annuels (t/an) générés par le dragage avec les flux de la Seine estimés à Poses

	VNF + PAP	Poses*	Poses**	Poses***	%*	%**	%***	% moyen
HC totaux	33,9							
Cr	3,2	106	105	115	3,0	3,0	2,8	2,9
Pb	18,5	116	124	97	16,0	15,0	19,1	16,7
Zn	33,5	642	344	466	5,2	9,7	7,2	7,4
Cd	0,2	6	3,0	2	3,8	7,7	11,5	7,7
Ni	0,9	82	33	70	1,1	2,8	1,3	1,7
Hg	0,3	2	1,3	1	14,2	22,4	28,4	21,7
Cu	10,3	153	93	145	6,7	11,0	7,1	8,3

* : flux moyen sur eaux brutes sur la période 1976 - 2000 (données RNB) ; ** : flux moyen 1983 - 1999 (données Meybeck) ; *** : flux moyen sur eaux brutes pour 2000 (données RNB).

2.3. La gestion des matériaux de dragage

La majorité des sédiments dragués, dans le bassin de la Seine, sont dirigés vers des sites de dépôt, proches de la voie d'eau. Ceux-ci sont de deux types :

- Les dépôts à sec : Brenouille (sur l'Oise) et, Les Damps, Sandrancourt et Notre Dame de la Garenne (sur la Basse Seine) ;
- Les dépôts en eau : Triel sur Seine, Bernières sur Seine et Verneuil sur Seine. Ces trois derniers sites sont situés sur la Seine à l'aval de Paris (arrondissement Basse Seine).

La Figure 6 illustre la répartition des sédiments dragués depuis 1992 entre les différents sites de dépôt disponibles sur le bassin de la Seine. Le confinement des matériaux de dragage dans des sites en eau est nettement majoritaire dans le bassin de la Seine. En effet, entre 1992 et 2003, il a été dragué environ 1 700 000 m³ de sédiments VNF dont 70 % ont été entreposés dans les trois sites de dépôts en eau. Le site de Triel sur Seine, exploité de 1992 à 1998, a reçu 641 048 m³ de matériaux de dragage. Le site du Rouillard, situé à Verneuil sur Seine, exploité de 1999 à 2001, a reçu pour sa part 190 278 m³. Ces deux sites ne sont plus en fonctionnement car leur capacité de remblayage a été atteinte. L'exploitation de Bernières, débutée en décembre 1998, se poursuit. Ce site a reçu 346 540 m³ de matériaux de dragage entre 1998 et 2003. Les dépôts à sec ont stocké environ 30 % des volumes dragués sur la période 1992 - 2003. Quatre sites sont concernés pour des capacités nominales variant de 60 000 m³ (pour le site de Sandrancourt) à 200 000 m³ (pour le site de Notre Dame de La Garenne).

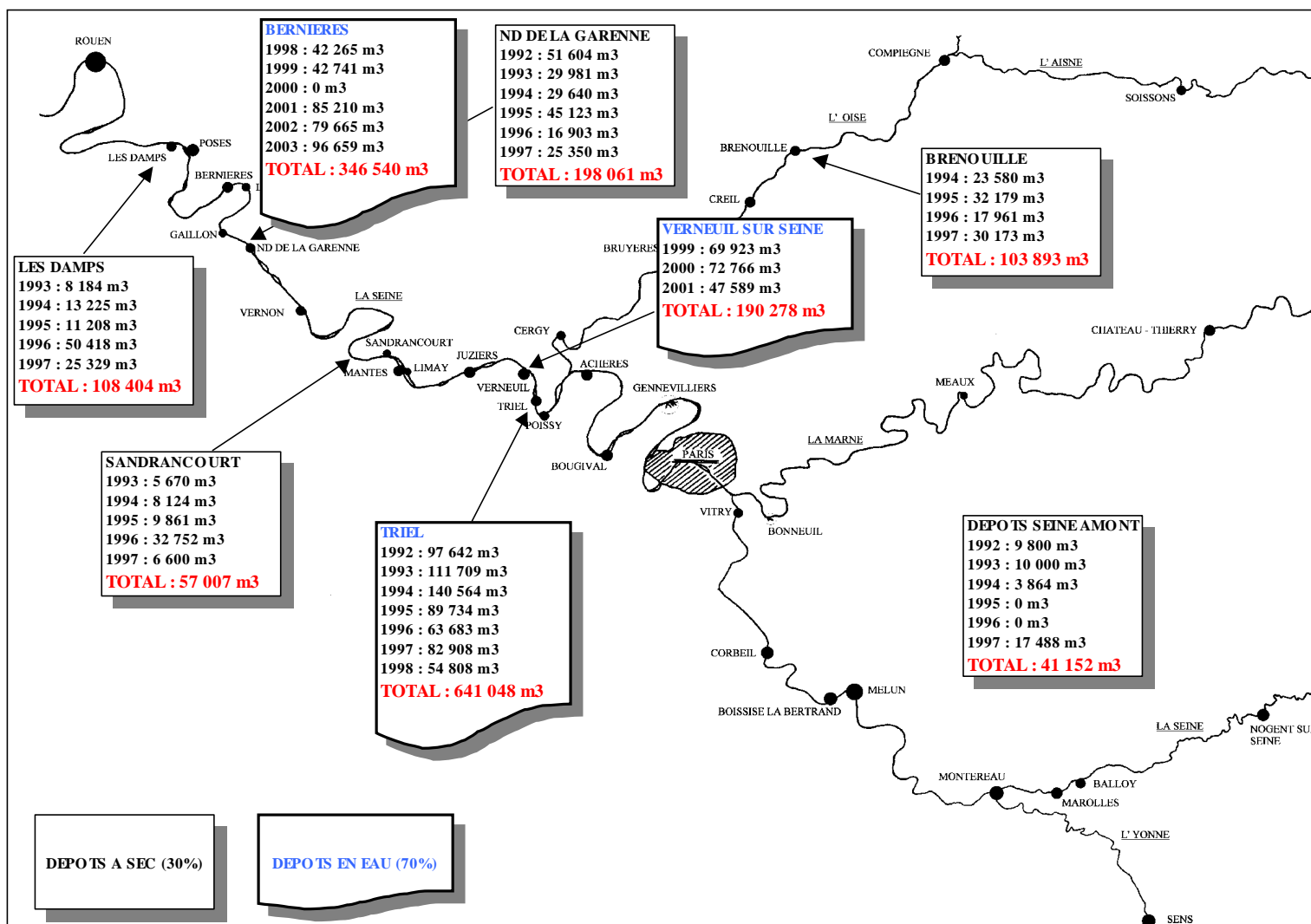


Figure 6. Sites de mise en dépôt des matériaux de dragage sur le bassin de la Seine (période 1992 - 2003).

3. Suivi du site du Rouillard après remplissage : 2001-2004.

Afin d'évaluer l'impact sur l'environnement des matériaux de dragage (MD) mis en dépôt dans des sites en eau, nous avons étudié deux sites de dépôt. En 1998, nous nous sommes, dans un premier temps, intéressés au site de Triel sur Seine (78), un ancien site de dépôt partiellement comblé par 640 000 m³ des matériaux de dragage entre 1992 et 1998. Il s'agissait donc d'une étude *a posteriori*. Les résultats de ce travail se sont révélés difficilement exploitables pour statuer sur l'impact des matériaux stockés compte tenu des différents apports parasites non contrôlables qui alimentaient ce site (drains des champs d'épandage de la Ville de Paris et autres effluents industriels alentours, ainsi que des dépôts sauvages). Il est alors apparu nécessaire de se focaliser sur l'étude d'un nouveau site de dépôt dont tous les paramètres seraient maîtrisés. Le site retenu, celui du Rouillard, situé dans la base de loisirs de Verneuil sur Seine (78) a une superficie de 9 hectares et une capacité estimée à 200 000 m³. Il a accueilli ses premiers dépôts de matériaux de dragage fin juin 1999 et son remblayage s'est achevé en septembre 2001.

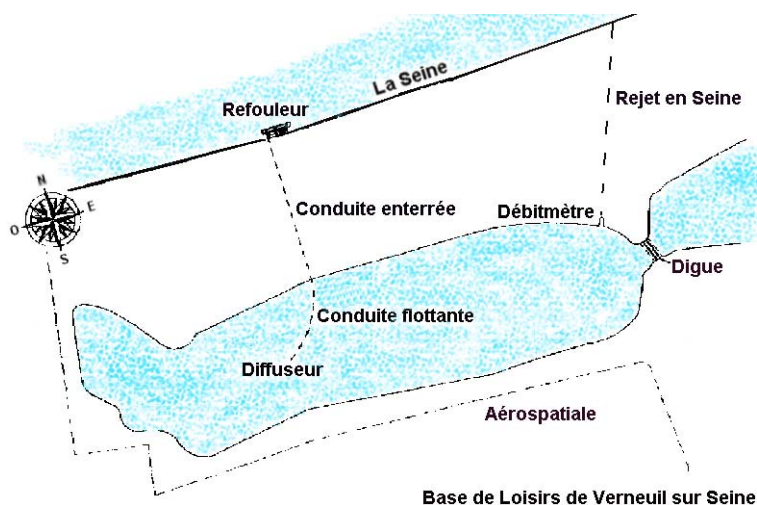


Figure 7. Site du Rouillard pour le dépôt des matériaux de dragage du bassin de la Seine entre 1999 et 2001

En mars 1999, un état « zéro » a été réalisé, avant que ne débute le remblayage du site, pour connaître la qualité des eaux superficielles et des sédiments. Les résultats ont montré que les eaux superficielles et les sédiments de l'étang n'étaient pollués ni en hydrocarbures, ni en métaux. L'impact de la mise en dépôt de matériaux de dragage a été évalué par la mise en place d'un suivi des eaux superficielles de l'étang du Rouillard, des eaux de la nappe phréatique affleurante au dépôt, des sédiments déposés et de leurs eaux interstitielles. Ces différents échantillons ont été collectés régulièrement de juillet 1999 à septembre 2001 (Carpentier, 2002). Trois piézomètres classiques ont été installés autour de l'étang pour évaluer le sens d'écoulement des eaux de la nappe phréatique. Un quatrième piézomètre a été spécialement mis en place pour suivre la qualité des eaux interstitielles du dépôt. De nombreux micropolluants organiques (hydrocarbures totaux et HAP) et métalliques (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb et Zn) ont été mesurés ainsi que certains paramètres physico-chimiques (pH, rH, les différentes formes de l'azote, P total, COP, COT, etc.). Cette première phase de l'étude a permis de mieux appréhender les phénomènes qui accompagnent la période de remplissage du site de dépôt. Cette phase consiste en une alternance de périodes avec des dépôts et de périodes hivernales, dites de repos, sans dépôt. Ces dernières se produisaient notamment lors des épisodes de crues, qui empêchaient à la fois la navigation des barges et le dragage en lui-même (Carpentier *et al.*, 2002c).

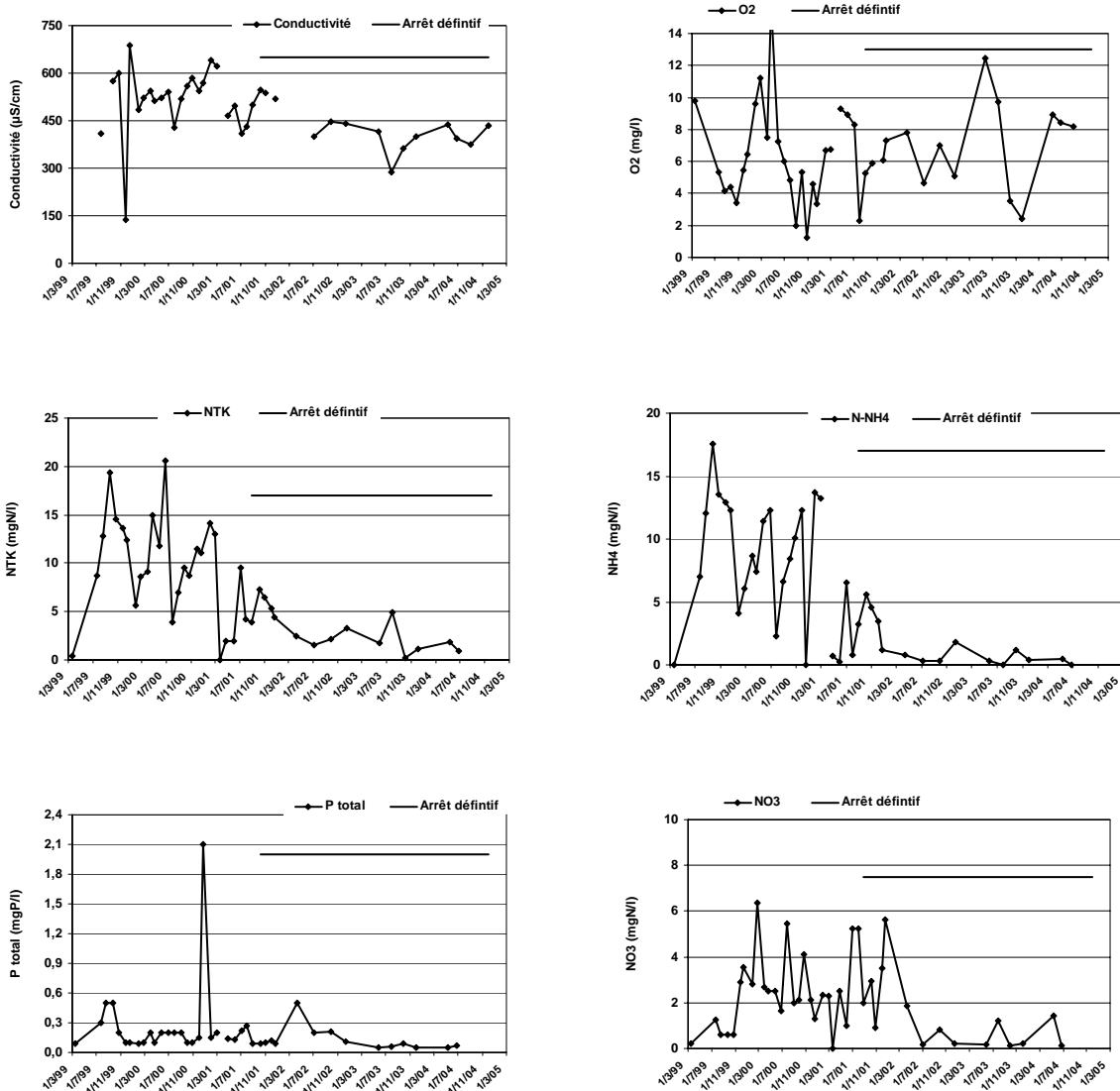


Figure 8. Evolution de la qualité des eaux superficielles du site de dépôts du Rouillard

Entre 1999 et 2001, nous avons mis en évidence les phénomènes observés à court terme lors du remblayage l'étang du Rouillard (Carpentier, 2002). Lors des phases de dépôts, des augmentations des MES (consécutives à la dilution à 90 % avec de l'eau de Seine), des concentrations en ammonium (par dilution des eaux interstitielles des matériaux de dragage avec l'eau de l'étang), en nitrates (apportés majoritairement par l'eau de Seine), en phosphore total (conjointement par l'eau de Seine et la minéralisation du dépôt) ont été observées, entraînant l'eutrophisation de la partie remblayée de l'étang du Rouillard (Figure 8). Toutefois, aucun relargage de micropolluants (hydrocarbures et métaux) n'a été mis en évidence durant cette phase. Les dépôts ont été le siège d'une diagenèse.

Par ailleurs, un suivi de la chlorophylle *a* durant plus de 6 mois, de février à septembre 2001, a permis d'évaluer l'impact de la pratique de mise en dépôt sur la qualité biologique de l'étang (Figure 9). Pour cette dernière approche, nous avons utilisé la partie de l'étang n'ayant pas été remblayée par des matériaux de dragage comme situation de référence.

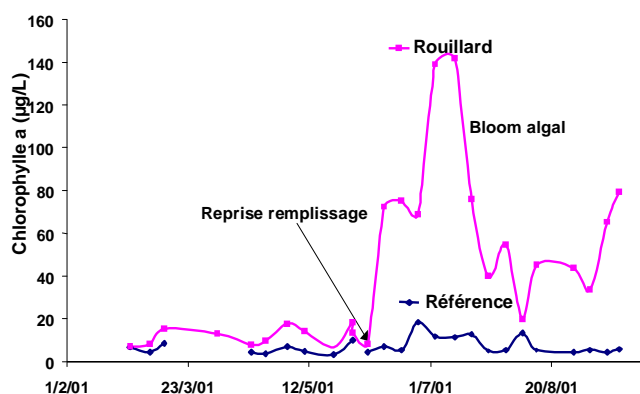


Figure 9. Comparaison des concentrations en chlorophylle entre le site de dépôts du Rouillard et la partie non remblayée (Référéce).

Cependant, un certain nombre de points restent à approfondir. Par exemple, la nécessité de poursuivre le suivi de l'étang du Rouillard après son remplissage afin d'étudier le devenir des matériaux déposés à moyen terme : les polluants stockés dans le dépôt resteront-ils fixés aux sédiments de l'étang ou seront-ils relargués vers les eaux de surface ou les eaux de nappe ? Les fortes concentrations en ammonium observées perdureront-elles ? L'eutrophisation observée va-t-elle s'atténuer ? En conséquence, depuis octobre 2001, date des derniers dépôts, une nouvelle stratégie a été adoptée pour suivre l'évolution du site. La fréquence d'échantillonnage pour l'évaluation des paramètres physico-chimiques a été réduite, de mensuelle durant la première phase, elle est devenue trimestrielle. De plus, un volet biologique a été introduit avec l'établissement d'une collaboration avec le Laboratoire de Biologie, des Sols et des Eaux (LBSE) de l'Université Paris XII-Val de Marne. Le zooplancton et le phytoplancton sont désormais caractérisés sur les eaux superficielles du Rouillard. Une comparaison, systématique, a été réalisée avec la partie non remblayée du site, qui correspond à la partie « base de loisirs. » Cette partie sert de référence afin d'estimer l'impact réel des matériaux de dragage sur l'évolution des paramètres suivis dans les eaux superficielles.

	Très bon		Bon		Moyen		Médiocre		Mauvais	
	0		I		II		III		IV	
	20	17	17	13	13	9	9	5	5	0
					Dépôts		Référéce			
10/02					10		14			
07/03					11		13			
07/04					10		12			
09/04					10		11			

Figure 10. Utilisation de l'Indice Biologique Diatomée (IBD) pour comparer les qualités des eaux superficielles du site de dépôts et de la partie non remblayée (Référéce).

Il semblerait donc que depuis que le site ne subit plus l'alternance des phases de remplissage et de repos, une auto-épuration du site se produirait. En effet, la plupart des paramètres (NH_4^+ , NO_3^- , COD, Phosphore Total...), dont les concentrations avaient augmenté consécutivement à la mise en dépôt des matériaux de dragage, ont vu leur concentration diminuer très nettement. La comparaison avec les eaux superficielles de la partie non remblayée du site confirme que la phase de remplissage a conduit à une dégradation de la qualité des eaux de l'étang du Rouillard, qui, cependant s'estompe depuis la fin du remplissage (Figure 10 & Figure 11). La mesure d'un indice habituellement testé en rivière, l'Indice Biologique Diatomée (IBD), a été appliqué aux eaux de surface du Rouillard et de la partie non remblayée pour évaluer et comparer leur degré d'eutrophisation, basé jusqu'alors sur la mesure de paramètres physico-chimiques. Cet indice confirme les conclusions tirées du suivi physico-chimique (Figure 10 & Figure 11). En dépit de l'amélioration effective de la qualité des eaux superficielles de l'étang du Rouillard, les signes d'une eutrophisation restent évidents : un IBD de 10

est en effet relatif à des eaux faiblement contaminées avec des concentrations élevées en nutriment conférant un caractère eutrophe au site. Depuis la fin du remplissage, il n'a toujours pas été observé de relargage de micropolluants, organiques ou métalliques, des matériaux vers les eaux superficielles.



Figure 11. Comparaison de la qualité des eaux du site de dépôts du Rouillard, de la partie non remblayée (Référence) et de la Seine.

4. Potentialité au relargage d'éléments traces métalliques (ETM) par les sédiments de l'étang du Rouillard

Dans les environnements engorgés (sols hydromorphes), les micro-organismes ont été décrits comme pouvant exercer, par des mécanismes directs ou indirects (réduction enzymatique, production de molécules complexantes), une action solubilisatrice sur les éléments métalliques. Bien qu'il ne fasse aucun doute qu'une telle action puisse être encore plus importante dans des sédiments chargés en métaux et riches en matière organique, très peu d'études se sont intéressées à cette capacité microbienne et son impact sur la qualité des sédiments et des eaux. C'est cette potentialité que nous nous sommes proposés de traiter à travers le suivi du rôle des micro-organismes autochtones dans la mobilité des métaux lourds concentrés dans un sédiment dragué et déposé dans site du Rouillard en ayant comme objectifs de:

- Mettre en évidence la présence d'une activité microbienne autochtone de biodégradation de la matière organique.
- Montrer l'association entre cette activité autochtone et la mobilisation des métaux présents dans les sédiments.

4.1. Matériel et méthodes

4.1.1 Echantillonnage

Lors d'une campagne de prélèvement organisée le 12 février 2004, les vingt premiers centimètres de sédiments ont été prélevés en différents points de la partie remblayée de l'étang. L'ensemble des échantillons ont été mis à sécher dans une étuve à 35°C pendant une semaine. Après séchage, les sédiments ont été broyés, puis tamisés à 2mm.

4.1.2 Métabolisme bactérien et solubilisation des éléments métalliques.

Dispositif expérimental. Les expériences ont été conduites dans un dispositif en batch (système de culture en discontinu). C'est un système clos dans lequel on commence l'expérience avec une quantité finie de substrat que les micro-organismes utilisent en continu pendant leur croissance. Des flacons sérum de 250 ml contenant 150 ml de milieu de culture sont stérilisés par autoclave (à 120°C pendant 20 min). Les incubations sont démarrées par addition de 15 g secs de sédiments broyés par flacons. Afin de réaliser l'anaérobiose dans nos réacteurs (matérialisée en milieu naturel par la situation à l'interface eau-sédiment dans les rivières ou lors de la mise en dépôt des matériaux de dragage dans des gravières), un dégazage à l'azote est nécessaire afin d'éliminer l'oxygène. Les flacons sont ensuite placés à l'obscurité dans une étuve à $28 \pm 2^\circ\text{C}$. Pour maintenir les conditions stériles initiales, des prélèvements de 5 ml, réalisés à différents temps sous une hotte à flux laminaire, ont été effectués dans des tubes stériles (Greiner, tube de 12 ml en polypropylène) où le pH et l'Eh ont été mesurés. Les échantillons ainsi prélevés ont été centrifugés (à l'aide d'une centrifugeuse G 412 Jouan) à ~4000 tours/min pendant 25 minutes. Puis 1ml du surnageant a été conservé en chambre froide à 5°C avant analyse de composés organiques. Les 4 ml restants du surnageant ont été acidifiés par ajout d'acide nitrique en vue des analyses minérales.

Milieux de culture. Nous avons comparé l'évolution de notre système dans trois conditions nutritionnelles différentes représentées par :

- milieu 1 : Eau distillée+sels minéraux (EDS)
- milieu 2 : Eau distillée +sels minéraux +glucose (EDSG)
- milieu 3 : Eau superficielle de l'étang du Rouillard

Tableau 5. Composition des milieux de cultures utilisé en g/l.

	Milieu 1 (EDS)	Milieu 2 (EDG)	Milieu 3 (Rouillard)
KH ₂ PO ₄ (g/l)	0,5	0,5	
MgSO ₄ /7H ₂ O (g/l)	0,5	0,5	
(NH ₄) ₂ SO ₄ (g/l)	1	1	Eau superficielle du Rouillard
Extrait de levure (g/l)	0,15	0,15	
Glucose (g/l)	0	1	

4.1.3 Suivi de l'activité minéralisatrice du carbone des micro-organismes autochtones.

Le suivi de l'activité minéralisatrice des micro-organismes a été réalisé avec 5 répétitions par traitement (par milieu). Des prélèvements de la phase gazeuse ont été effectués régulièrement au cours des incubations à l'aide de seringues stériles (TERUMO, 1 ml) équipées d'aiguilles stériles, à travers les septums hermétiques des flacons de culture, préalablement nettoyés avec de l'éthanol. La teneur en CO₂ a été déterminée par spectrophotométrie infra-rouge (BERYL 100 COSMA).

Dénombrement des micro-organismes dans les sédiments. Afin d'évaluer la densité de la population microbienne au cours du temps, on réalise en début et en fin d'expérience une série de dilutions à partir des suspensions-mères du sédiment. Un volume précis et fixe de chaque dilution est ensemencé en triple sur un milieu de culture solide coulé en boîte de pétri. Le milieu utilisé est le milieu PCA (Hydrolysate pancréatique de caséine 5 g/l, Extrait de levure 2,5 g/l, Glucose 1 g/l, Agar 15 g/l, pH 7). Le milieu solide ainsi ensemencé est incubé, en anaérobiose, dans une étuve à 30°C. Dans ce cas l'anaérobiose est créée dans une jarre par un sachet GENbox anaer permettant d'obtenir une

concentration en oxygène < 0,1% après 2,5 h et une concentration en CO₂ > 16% après 24 h. Pour vérifier l'obtention de l'atmosphère anaérobie on utilise un indicateur d'anaérobiose (bleu de méthylène - agent réducteur - stabilisant, virant au blanc lorsque l'anaérobiose est réalisée). Les boîtes sont examinées et le dénombrement effectué au bout de 4 jours. On détermine ainsi le nombre de micro-organismes par gramme de sédiment selon la formule suivante :

$$N = \frac{n \cdot V \cdot d}{v \cdot m}$$

Avec N : nombre de micro-organismes/g de sédiment, n : nombre de colonies dénombrées sur la boîte à la dilution d, v : volume de suspension ensemencé (en ml), d : dilution ensemencée, V : volume final de la suspension mère de sédiment (en ml), m : masse de sédiment mis en suspension (en g).

Par ailleurs, le glucose (par colorimétrie à 490 nm), le pH, le potentiel redox et différents éléments traces métalliques en spectroscopie d'émission atomique à plasma induit (ICP-OES, Cereve), ainsi que le FeII (dosage à l'orthophénantroline) ont été mesurés sur tous les aliquotes prélevés durant l'étude cinétique.

4.1.4 Analyses des métaux dans les échantillons solides

Analyse des métaux totaux. Afin de réaliser ces analyses, les sédiments ont été soumis à une fusion alcaline (LIMOS, CNRS-Nancy). Les sédiments (avant et après lixiviation microbienne) sont additionnés d'une solution de métaborate de lithium et mis à reposer une nuit. Les échantillons sont ensuite extraits dans un four à micro-ondes. Le résidu ainsi obtenu est solubilisé dans de l'acide nitrique puis dosé pour ces teneurs en métaux.

Extraction et spéciation des métaux. Le protocole choisi pour déterminer la mobilité des métaux dans les sédiments est inspiré de celui de Tessier *et al.* (1979). Ce protocole portera sur le sédiment de départ ainsi que sur le même sédiment mais après lixiviation microbienne. Les extractions des phases échangeable et phase acido-soluble et des métaux liés à la fraction réductible (minéraux amorphes, oxyde de Fe, Mn) sont réalisées en série pour limiter les réactions non-spécifiques dues aux réactifs chimiques. Trois répétitions ont été réalisées pour chaque extraction

- **Phase échangeable.** L'extraction est réalisée sur 5 g de sédiment (avant et après activité microbienne) broyé et tamisé à 200 µm. L'échantillon est introduit dans un tube à centrifuger en polycarbonate. 50 ml de solution de CaCl₂ à 0.01 M (rapport sédiment/solution 1/10) lui sont additionnés. Ces échantillons sont soumis à une agitation, pendant 2 h à température ambiante. Au terme des 2 h, les échantillons sont centrifugés à 6000 tours/min pendant 10 min (centrifugeuse Sigma 2K15). Les métaux sont dosés dans les surnageants acidifiés (2% HNO₃) afin d'éviter la re-précipitation des métaux sur les parois.
- **Phase acido-soluble.** Un volume de 50 ml d'acétate de sodium 1M à pH 5 est additionné au résidu de l'extraction précédente. (rapport sédiment/solution 1/10). Les échantillons sont soumis à une agitation à température ambiante pendant 5 h. Au terme de cette opération, les échantillons sont centrifugés à 6000 tours/min pendant 10 min. Les métaux sont dosés dans les surnageants acidifiés (2% HNO₃).
- **Phase réductible amorphe.** Un volume de 50ml de réactif de Tamm est additionné (rapport sédiment/solution 1/10) au résidu de l'extraction précédente. Ce réactif est obtenu en ajoutant à l'oxalate d'ammonium à 0,2M, de l'acide oxalique 0,2M. Le pH est ajusté à 3 par addition d'ammoniaque. Les échantillons sont soumis à une agitation à température ambiante, à l'obscurité, pendant 2 h. Au terme de ces 2 h, les échantillons sont centrifugés à 6000 tours/min pendant 10 min. Les métaux sont dosés dans les surnageants acidifiés (2% HNO₃).

4.1.5 Fractionnement cinétique des éléments traces métalliques

En plus des méthodes de fractionnement classique des métaux avec les réactifs chimiques précédemment cités, un fractionnement cinétique a également été mis en oeuvre. Ce type de

fractionnement consiste à étudier l'« extractabilité » des métaux en fonction du temps. La prise en compte de la cinétique d'extraction permet de mieux prendre en compte la mobilité des métaux traces (Lehman *et al.*, 1984; Gutzman *et al.*, 1993; Yu *et al.*, 1994; Lin *et al.*, 1998; Varrault, 2001). Le fractionnement cinétique a été effectué pour le sédiment de départ et après lixiviation microbienne. La solution extractante utilisée dans cette étude est une solution d'acide éthylénique diamine tétracétique (EDTA) à une concentration de $2.5 \cdot 10^{-2}$ M amenée à un pH d'environ 6,5 par ajout de NaOH 0.1M. Les extractions ont été réalisées en mélangeant 0,5 gramme de sédiment avec 10 ml de solution extractante (rapport m/v = 0.05). Chaque cinétique d'extraction des métaux a été effectuée avec 8 temps différents (5; 7.5; 15; 30; 60; 120; 300 et 1440 minutes) et pour chaque temps de la cinétique, un duplicat a été réalisé. L'agitation est assurée grâce à un agitateur rotatif à une vitesse de 25 tours/min. A l'issue de chaque extraction, nous effectuons une filtration rapide (filtres millipore PVDF 0.45 μ m) afin de stopper l'extraction. La durée de la filtration, pendant laquelle l'extraction pourrait continuer, n'est jamais supérieure à 10% du temps d'extraction. Tous les échantillons sont conservés à 4°C jusqu'à l'analyse en spectroscopie d'émission atomique à plasma induit (ICP-AES) du cadmium, cuivre, fer, manganèse, plomb et zinc.

4.2. Résultats et discussions.

4.2.1 Teneur en métaux dans le sédiment du Rouillard.

Teneur totale en métaux : le Tableau 6 présente les teneurs de certains éléments minéraux dans le sédiment initial obtenues suite à une minéralisation basée sur la fusion alcaline.

Tableau 6. Teneurs totales en métaux dans les sédiments du Rouillard prélevés en février 2004

Element	Teneur (mg/g.ms)	Element	Teneur (μ g/g.ms)
Al	35.4	Cd	3.8
Fe	23.1	Co	13
Mn	0.4	Pb	51
Si	224	Cu	73
Mg	8.7	Zn	261
Ca	100	Cr	63
Na	1.5		
K	5.6		
Ti	2.6		

Répartitions des métaux dans le sédiment initial. Notre étude reposant sur une spéciation fonctionnelle plutôt que sur la définition de l'état chimique des métaux recherchés, nous nous sommes attachés à développer uniquement les méthodes de spéciation fonctionnelle. Elles ont pour but de simuler, au laboratoire, l'effet des variations physico-chimiques du milieu, grâce à l'utilisation de réactifs chimiques, qui, selon leurs propriétés, extraient les métaux associés à une fraction définie du sédiment (Tessier *et al.*, 1986 ; Bermond, 1989). Il est donc possible de distinguer les métaux échangeables, ceux liés aux carbonates, aux oxydes de fer, de manganèse amorphes et cristallisés, et à la matière organique (cette dernière fraction n'a pas été étudiée dans le cadre de ce travail).

Le rendement d'extraction correspond à la quantité des métaux extraits par spéciation dans une phase donnée, rapportée à la somme des quantités de métaux extraits dans les phases suivantes : échangeable, acido-soluble, réductible amorphe.

La Figure 12 représente les teneurs en métaux dans les différentes phases du sédiment avant la lixiviation microbienne. Les résultats montrent que les différents métaux sont répartis différemment dans les fractions chimiques définies par les différents réactifs. Ainsi, tous les métaux (sauf le Fe (fer), l'Al (aluminium) et le Mn (manganèse)) se trouvent majoritairement dans la phase échangeable. Le fer présent abondamment dans le sédiment (Tableau 6), se trouve majoritairement dans la phase réductible (re) (88%), les 12% restants sont répartis entre les phases acido-soluble (as) et échangeable (ech). La majeure partie de l'aluminium est répartie entre les deux phases réductible et échangeable. Une petite

quantité (2%) se trouve dans la phase acido-soluble. Par contre le manganèse est réparti entre les trois phases (40% acido-soluble, 40% réductible et 20% échangeable).

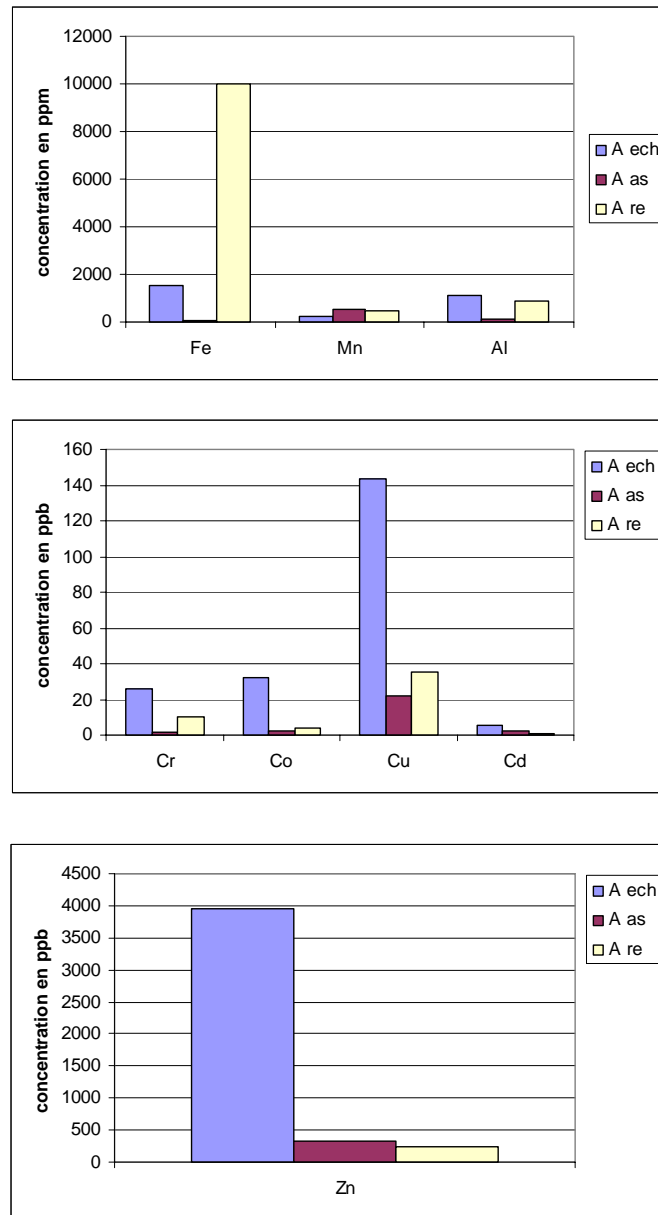


Figure 12. Teneur en métaux dans les différentes phases du sédiment avant lixiviation bactérienne(A) (ech : échangeable ; as : acido-soluble ; re : réductible).

4.2.2 Métabolisme carboné des microorganismes et impact sur la solubilisation des éléments métalliques

Présentation et justification du choix des conditions expérimentales : Les expériences de lixiviation ont été réalisées en anaérobiose. Cette anaérobiose simule la situation du sédiment au niveau de la gravière du stockage où il est couvert par une nappe d'eau pouvant atteindre huit mètres. L'établissement d'un profil d'oxygène au niveau de la gravière a montré la baisse de la concentration d'oxygène de la surface de l'étang et en se dirigeant vers le fond. L'interface sédiment/eau étant une zone pratiquement anaérobie (Moilleron *et al.*, 2004 ; Bousserhine *et al.*, 2003). Trois milieux nutritionnels ont été utilisés :

- un milieu minimum sans glucose (EDS) et un milieu constitué par l'eau superficielle de l'étang. Ces deux milieux ont été utilisés pour simuler les conditions nutritionnelles réellement présentes dans la gravière au moment du prélèvement.
- un milieu minimum avec glucose (EDSG) qui contient une source de carbone facilement dégradable par les microorganismes. Ce milieu a été utilisé pour favoriser l'activité microbienne et simuler des situations d'apport occasionnel de source énergétique facilement biodégradable dans l'étang (rejet urbain, débris de feuille...) (Rajot, 1992 ; Bousserhine, 1995). Ce milieu nous permettant d'accélérer les processus et réduire le temps des transformations.

Métabolisme carboné. Les résultats présentés dans la Figure 13 montrent que quelque soit le milieu de culture utilisé, une minéralisation significative du carbone (CO_2 produit) est observée. Cependant, aucune minéralisation n'a été détectée dans les incubations où le sédiment a été préalablement stérilisé (résultat non présenté). Les cinétiques de minéralisation montrent une phase exponentielle jusqu'au 3^{ième} jour suivie d'une phase stationnaire. Aucune phase de latence n'est observée ce qui témoigne du bon état physiologique des micro-organismes autochtones et de leur adaptation aux conditions opératoires choisies.

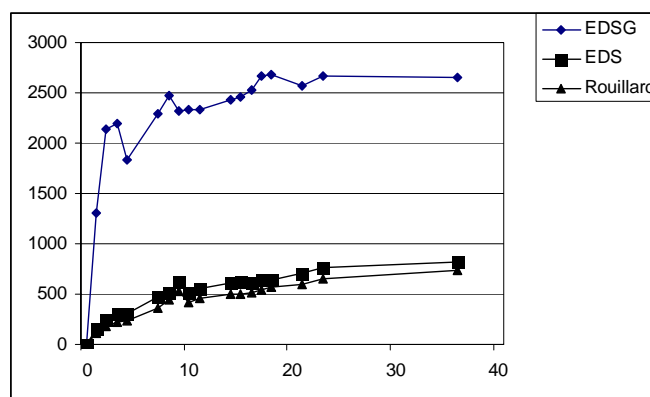


Figure 13. Evolution de la minéralisation du carbone (dégagement de CO_2 en ppm) dans les différents milieux de culture

Des dénombrements de micro-organismes anaérobies (bactéries) ont été effectués dans les sédiments secs avant et après la biolixiviation microbienne. Les résultats montrent que l'augmentation de la minéralisation se fait parallèlement à l'augmentation de la densité microbienne. En effet, dans le cas du milieu EDSG par exemple, la population passe de $2,03 \cdot 10^5$ bactéries/g. de sédiment avant lixiviation à $5,63 \cdot 10^6$ bactéries/g de sédiment. La modification est moins importante pour les autres milieux mais reste cependant significative (résultats non présentés).

Si l'évolution du CO_2 se fait de façon identique dans les trois milieux, elle est cependant très importante en terme de vitesse et de niveau de minéralisation pour le milieu avec glucose. Cette différence peut s'expliquer par la présence du glucose qui est une source de carbone facilement dégradable. Comparativement aux autres milieux, la cinétique de minéralisation montre une légère augmentation entre le dixième et vingtième jour (augmentation de 600 ppm). Par ailleurs, le milieu EDS montre une cinétique de minéralisation analogue à celle obtenue avec l'eau de l'étang ce qui semble montrer que les incubations se passent dans les mêmes conditions physico-chimiques et nutritionnelles pour ces deux expérimentations.

La comparaison des activités globales montre qu'à partir du cinquième jour (consommation totale du glucose), toutes les incubations montrent des profils et des taux de minéralisation identiques (600 ppm de CO_2 produit). Un tel résultat permet d'associer de façon claire les fortes minéralisations en début de cinétique dans le milieu EDSG à la consommation du glucose. Les résultats de dosage du glucose au cours de l'incubation présentés en Figure 14 permettent de confirmer cette association. En effet, le glucose, étant une molécule très facilement dégradable, les microorganismes le consomment préférentiellement par rapport aux autres matières organiques présentes dans le milieu (Bousserhine, 1995 ; Rajot, 1992).

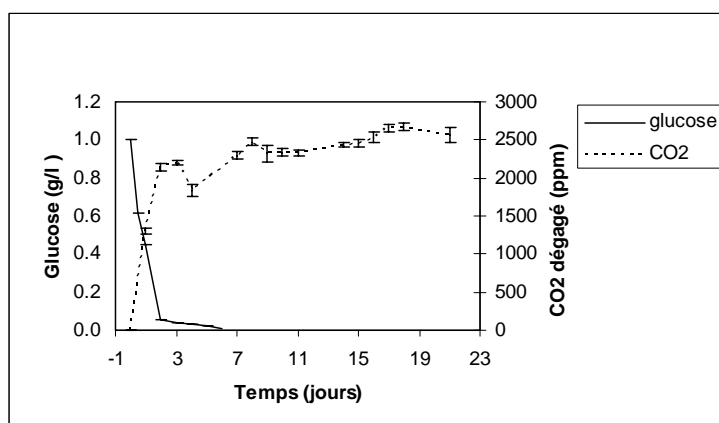


Figure 14. Consommation du glucose et production de CO2 en milieu EDSG

La Figure 14 montre qu'au bout du 4^{ème} jour, il y a une diminution des minéralisations, qui peut être expliquée, par le fait que le glucose présent dans le milieu est épuisé (Moilleron *et al.*, 2004). L'arrêt total de la minéralisation qui est observé au bout du 6^{ème} jour, peut être expliqué par le fait que les bactéries actives en anaérobiose sont incapables de minéraliser (ou difficilement) les matières organiques présentes dans le sédiment. Cette diminution peut être due également à l'épuisement de nutriments essentiels, à la présence de métabolites bactériens toxiques ainsi qu'à la présence des éléments métalliques toxiques dans la solution, (Bousserrhine *et al.*, 2003 ; Moilleron *et al.*, 2004).

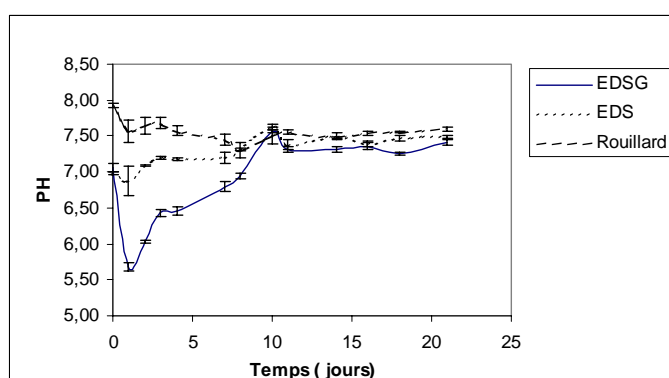


Figure 15. Evolution du pH au cours des incubations dans les différents milieux de culture

Evolution du pH dans les différents milieux de culture : L'évolution du pH se produit en deux phases bien distinctes, la première phase consiste en une acidification des milieux qui dure 3-4 jours, la deuxième phase consiste en une augmentation progressive du pH des milieux (Figure 15). L'évolution du pH dans le milieu EDSG montre une diminution plus marquée lors de la première phase. L'essentiel de l'acidification du milieu a été observé parallèlement à la consommation du glucose et peut être attribué à la formation d'acides organiques (acide acétique, butyrique, formique mis en évidence par HPLC) (résultat non présenté). Cette présence montre la mise en place de processus fermentaires différents ayant comme origines des groupements nutritionnels bactériens différents. Un tel résultat a été également rapporté par d'autres auteurs (Poulat, 2002, Bousserrhine *et al.*, 2003). Une légère augmentation du pH a été observée en fin de cinétique. Cette observation a été rapportée également par Bousserrhine (1995) lors de l'étude de la fermentation du glucose par une bactérie du sol *Clostridium butyricum*, et pourrait être due à une reconsumption d'acides organiques produits. D'autres auteurs attribuent cette augmentation également à la fixation des protons sur d'autres phases du sol (Bousserrhine, 1995).

Solubilisation du fer et du manganèse. L'accumulation de métaux lourds et les risques de mobilités présentent un danger potentiel lié à la dissolution des métaux eux-mêmes ou de leurs

matrices porteuses, comme les oxydes de fer et de manganèse, dans lesquels ils peuvent se substituer au fer ou au manganèse, ou sur lesquels ils peuvent se fixer (adsorbés en tant qu'éléments ou associés en tant qu'autres espèces minérales) (Swihertmann, 1989). La faible solubilité confère à ces minéraux une grande stabilité, mais comme il a été décrit (Ehrlich, 1990, 1996 ; Bousserhine, 1995), en conditions anaérobies, une dissolution réductrice des oxydes de fer et de manganèse peuvent se mettre en place tout en s'accompagnant d'une libération de métaux. Ces conditions étant réunies dans nos incubations (anaérobiose et présence d'un donneur d'électrons), nous avons jugé intéressant de suivre la solubilisation du fer et du manganèse potentiellement phases porteuses des métaux lourds étudiés dans notre cas.

Remarque : Seuls les résultats obtenus pour le milieu EDSG (eau distillée + glucose) sont présentés et discutés dans le reste du rapport.

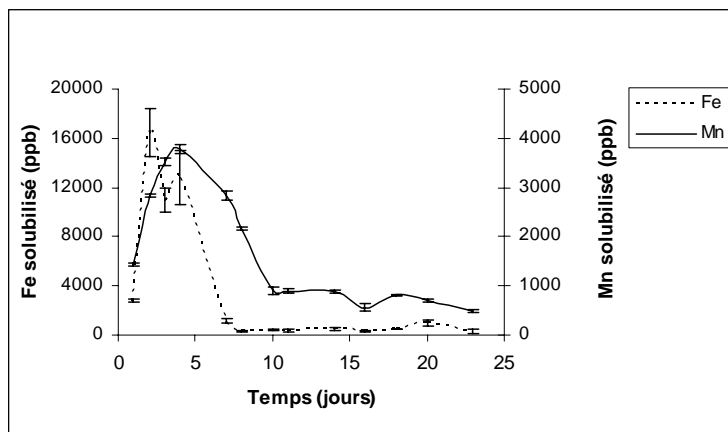
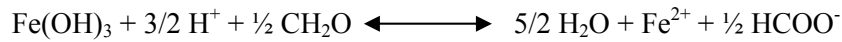


Figure 16. Solubilisation du fer et du manganèse en milieu EDSG

Les cinétiques de solubilisation du fer et du manganèse en anaérobiose sont représentées dans la Figure 16. Chaque point représentant une moyenne de cinq répétitions. Ces résultats montrent des profils similaires pour les deux éléments qui semblent être soumis au même phénomène. Les solubilisations du fer et du manganèse se font dès les premiers jours d'incubation et sont donc corrélées à l'activité globale microbienne. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par Moilleron *et al.* (2004) et Bousserhine *et al.* (2003) lors de l'étude de solubilisation d'autre sédiment par voie biologique. Après cette phase de solubilisation, le fer et le manganèse disparaissent même si l'activité bactérienne globale reste significative. Ces différents profils d'évolution de la solubilisation du fer peuvent résulter de l'association de deux facteurs :

- l'activité des bactéries ferri-réductrices : en effet, ces dernières seraient à l'origine des phases de solubilisation de Fe(III) en Fe(II) soluble.
- la variation du pH : si au cours des fortes solubilisations du fer dans le milieu le pH acide maintient le fer en solution, son augmentation à partir du deuxième jour (pour atteindre une valeur supérieure à la valeur initiale du milieu) provoque la précipitation du fer et donc sa disparition dans la solution malgré le bas potentiel d'oxydoréduction enregistré ($< -200\text{mv}$).

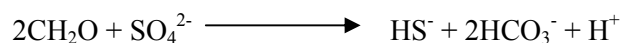
Quel que soit l'échantillon étudié, le caractère réduit du fer (démonstré par utilisation d'un test colorimétrique utilisant l'ortho-phénantroline) montre que le facteur prépondérant de la solubilisation du fer est la réduction bactérienne enzymatique dissimulatrice (réduction directe) de celui-ci. Dans ce cas, la réduction du fer se produit par l'intermédiaire d'enzymes bactériennes (ferri-réductases). Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Lovley et Philipps (1986) qui ont constaté en milieu anaérobie, une forte activité de réduction bactérienne directe des oxydes de fer, après ajout de composés organiques tel que le glucose selon la réaction suivante :



Cette solubilisation directe serait plus importante que celle induite par les acides produits par les micro-organismes (Bousserrhine, 1995).

D'autres auteurs (Boust *et al.*, 1999) ont montré qu'à un Eh (potentiel d'oxydo-réduction) faible (<-200mv), les oxydes et les hydroxydes de fer et de Mn deviennent instables : ils passent en partie en solution sous forme de Fe^{2+} et de Mn^{2+} . Cette dissolution peut être suivie d'une précipitation sous formes de carbonates, de sulfures etc. Ce résultat est contradictoire avec celui rapporté par Bousserrhine (1995) selon qui des Eh largement plus bas n'induisent aucune solubilisation au niveau des goethites de synthèse. Le contact avec les bactéries étant indispensable.

Après cinq jours d'incubation, un précipité noir est apparu dans le milieu eds+glc caractéristique d'une réaction de sulfato-réduction. Cette réaction qui a été également rapportée par Poulat, (2001) lors de l'étude de dissolutions anaérobies, peut être écrite comme suit :



Les sulfates, et dans une moindre mesure, la matière organique, constituent la principale source de soufre disponible dans les eaux interstitielles. La réduction des sulfates ne peut s'opérer que sous l'action des bactéries dites sulfato-réductrices, en absence d'oxygène et à de faible valeur de Eh. Ces conditions sont réunies dans nos conditions expérimentales. Les sulfates indispensables à cette réaction peuvent provenir du sédiment comme du milieu de culture utilisé (voir composition milieu eds+glc). Cette réaction produit de bicarbonates et de sulfures sous la forme HS^- . Certains sédiments de la Seine se trouvent en milieu anaérobie (cas de site du Rouillard) où les bactéries sont les seules formes de vie à pouvoir se développer. Ces microorganismes utilisent le soufre lui même (bactéries réductrices du soufre) ou des formes oxydées du soufre (sulfates, sulfites, bisulfites, thiosulfates, bactéries sulfato-réductrices) comme accepteurs terminaux d'électrons à la place de l'oxygène (Figure 17). Leur énergie est ainsi obtenue par réduction de ces différents composés chimiques en sulfures

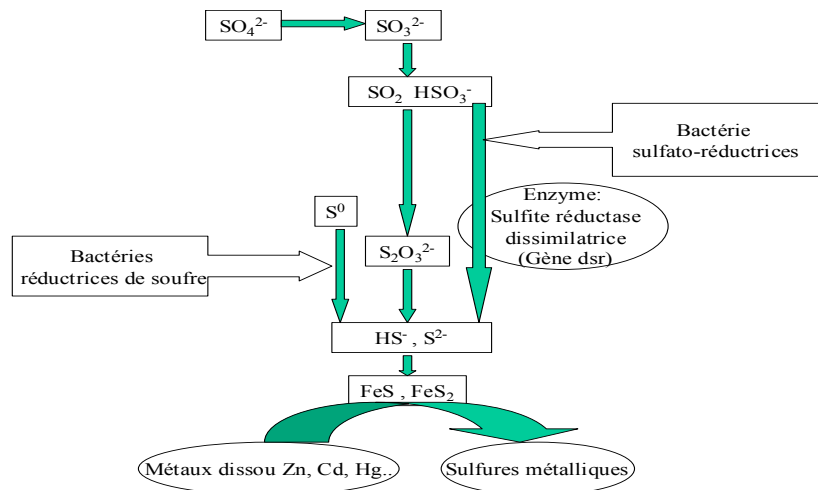


Figure 17. Populations bactériennes intervenant dans la transformation des composés sulfurés dans les eaux interstitielles des sédiments anoxiques (Boust *et al.*, 1999)

Dans la zone anoxique des sédiments, ces sulfures réagissent avec le fer ou certains métaux lourds (Ag^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} et Fe^{3+}) pour former des sulfures métalliques insolubles (Boust *et al.*, 1999). Pour le manganèse, on peut distinguer deux phases dans les cinétiques de solubilisation. De 0 à 4 jours, il y a une augmentation exponentielle de la concentration en manganèse dans le milieu, traduisant une solubilisation importante. Dans la 2^e phase, on remarque un phénomène de précipitation. La phase exponentielle de la solubilisation se produit parallèlement à la phase exponentielle de la minéralisation de la matière organique. Ce qui laisse supposer que comme pour le fer, la solubilisation du manganèse est associée à un processus bactérien. En effet, certaines bactéries du sol peuvent réduire le Mn(IV) en Mn(II) en présence d'un donneur d'électrons convenable par

l'intermédiaire de processus de réduction biologique directe et indirecte analogues à ceux décrits pour le fer (Ehrlich, 1990). Comme pour le fer, la solubilisation du manganèse continue au-delà de l'épuisement du glucose, dans le milieu. L'utilisation des bactéries de réserves carbonées peut expliquer ce phénomène. De telles réserves ont été décrites par Bousserhine (1995) lors de l'étude de la réduction d'oxyde de fer synthétique et naturel par *Clostridium butyricum*. Ce résultat peut également s'expliquer par l'utilisation bactérienne de la matière organique présente dans le sédiment comme source de carbone et d'électrons (Poulat, 1991 ; Bousserhine *et al.*, 2003).

Solubilisation de l'aluminium et du zinc : Les résultats de la solubilisation d'aluminium et du zinc, en anaérobiose, sont représentés dans la Figure 18. Chaque point représente une moyenne de cinq répétitions. Après une phase de latence d'une durée de 10 jours, on observe une phase de solubilisation d'Al suivie d'importantes fluctuations. Ces fluctuations sont sans doute dues à des phénomènes de précipitations (formation de sulfure métalliques déjà décrite pour le fer) ou d'adsorptions sur d'autres fractions.

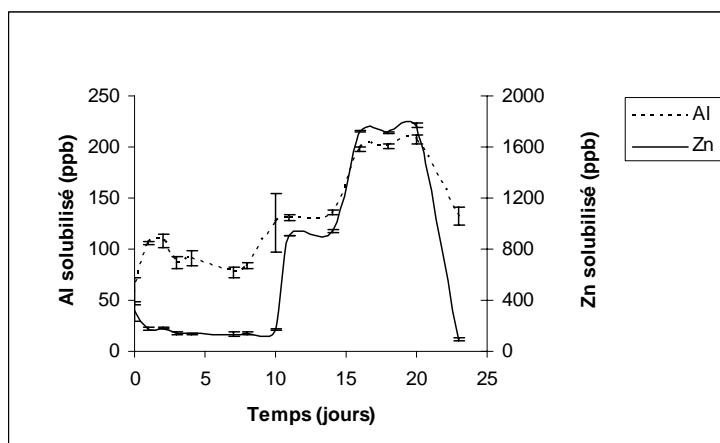


Figure 18. Solubilisation de l'aluminium et du zinc en milieu EDSG

La mobilisation d'Al apparaît une fois que la totalité du glucose a été consommée et le fer et le manganèse sont solubilisés. On peut émettre l'hypothèse qu'elle a comme origine la biodégradation de la matière organique du sédiment par les microorganismes du sédiment (cette dégradation s'installe à partir du sixième jour). Cette biodégradation solubiliserait la matière organique et libérerait son contenu en Al. Les mêmes résultats étant observés pour le Zn, on peut supposer que les matières organiques constituent une matrice porteuse du zinc et d'aluminium, et indiqueraient que ces deux éléments sont associés à la même phase dans le sédiment. Les teneurs en Al et en Zn présentés dès le départ de la cinétique semblent indiquer qu'une partie moindre du zinc et d'Al solubilisés provient d'un compartiment autre que celui des matières organiques. Les expériences réalisées sur le sédiment ont montré qu'effectivement Al et Zn sont en partie liés à la phase échangeable (Figure 7) ce qui vient conforter notre hypothèse. Des études portant sur la solubilisation du zinc et d'Al montrent, en effet, l'association du zinc à différentes fractions (Réveillé, 2001) notamment les phases acido-soluble, réductibles et oxydable. Cette dernière serait très peu concernée dans nos conditions opératoires.

Solubilisation du cobalt et du chrome. Les résultats de la solubilisation du Co et Cr sont représentés dans la Figure 19, chaque point représente une moyenne de 5 répétitions. Ces résultats montrent une augmentation exponentielle de la concentration en Co et en Cr en solution jusqu'à 15 et 6 ppm respectivement. Cette phase est suivie d'une phase de précipitation comme celle observée pour le fer et le manganèse. Cette précipitation pourrait également être expliquée par l'augmentation du pH, la précipitation sous forme de sulfure ou à l'adsorption à d'autre phase du sédiment. La cinétique de solubilisation montre un parallélisme avec l'évolution de l'activité des micro-organismes. Cela indique le rôle important des bactéries dans la solubilisation du Co et Cr et laisse supposer que le Co et le Cr solubilisés sont principalement associés aux oxydes de fer et/ou de manganèse. Les expériences de spéciation ont montré la présence du Cr et du Co dans la phase réductible. Cependant la majeure partie de ces deux éléments se trouve dans la phase échangeable.

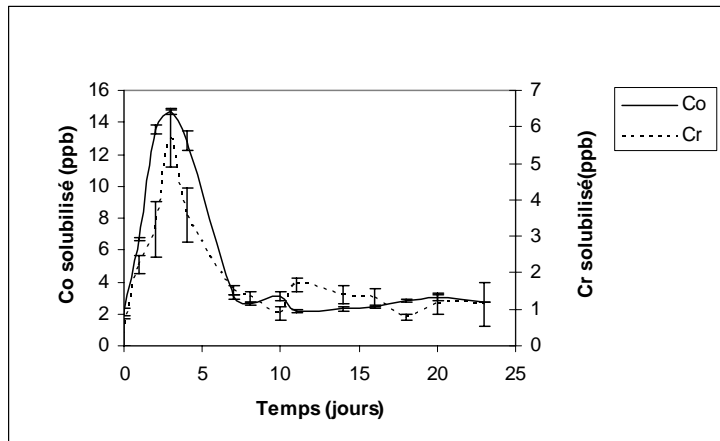


Figure 19. Solubilisation du cobalt et du chrome en milieu EDSG

Solubilisation du cuivre et du cadmium. Les résultats de la solubilisation du Cu et du Cd sont représentés dans la Figure 20, chaque point représente une moyenne de 5 répétitions. On remarque une solubilisation exponentielle suivie d'une phase de fluctuation. Ces fluctuations sont sans doute dues à des phénomènes de précipitation ou d'adsorption sur d'autres fractions, après cette fluctuation on observe une nouvelle phase de solubilisation, et enfin une phase de précipitation. La 1^{ère} phase de solubilisation est concomitante à l'activité bactérienne ferri-réductrice. Cela pourrait indiquer que cette solubilisation du Cu et du Cd est due à l'activité bactérienne ferri-réductrice. Les analyses de spéciation ont montré d'importantes quantités du Cu dans la phase réductible. Ces quantités seraient concernées par la première phase de solubilisation. Les teneurs en Cd dans la phase réductible étant plus faibles, ceci explique les faibles concentrations en cet élément dans le milieu de culture. Dans la 2^{ème} phase de solubilisation, le Cu et le Cd se comportent comme l'Al et le Zn, ils apparaissent dans la solution après la dégradation de la matière organique du sédiment.

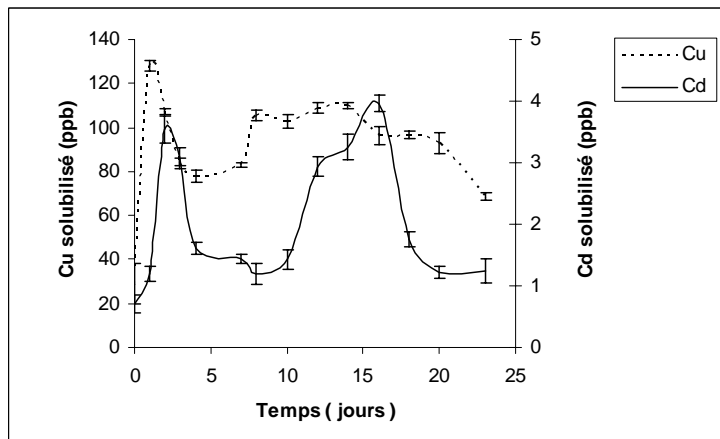
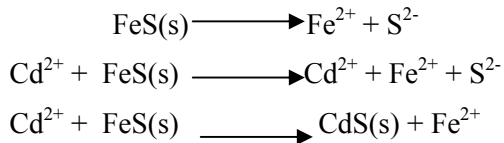


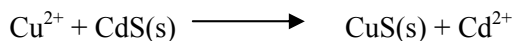
Figure 20. Solubilisation du cuivre et du cadmium en milieu EDSG

Afin de mieux appréhender ces phénomènes de solubilisation ainsi que l'impact des différentes phases auxquelles les métaux sont associés, on a étudié le phénomène de congruence pour essayer d'expliquer le comportement du fer et du Cd. Le résultat obtenu (non présenté) montre en début d'expérience une congruence entre la solubilisation de ces deux métaux. Cette congruence disparaît dans une deuxième étape. La première étape peut aisément s'expliquer par la mobilisation du fer et du Cd qui lui est associé dans la phase réductible (oxyde de fer). La deuxième phase de solubilisation de Cd concernerait d'autres compartiments que les oxydes. D'autres représentations de congruence ont été réalisées mais n'ont pas permis de montrer de parfaite congruence entre le fer et les autres métaux.

Le phénomène de précipitation de métaux observé dans le cadre du cadmium trouve également son explication dans la présence de sulfures. En effet, le phénomène de complexation des éléments traces métalliques avec les sulfures, est expliqué par Boust *et al.* en 1999. Les sulfures dissous (HS^-) ainsi formés peuvent générer de sulfures poly métalliques par substitution des sulfures de métaux moins solubles que le soufre hôte. Le cadmium peut ainsi former des sulfures en s'échangeant avec le fer déjà précipité sous forme de sulfures. La réaction de substitution peut s'écrire comme suit :



Elle conduit à la production de sulfure de cadmium en solution solide dans le sulfure de fer. De la même façon, le cuivre dont le sulfure est plus insoluble que celui du cadmium peut, par substitution, conduire à l'apparition de sulfure de cuivre :



4.2.3 Répartition des métaux dans le sédiment après lixiviation bactérienne

Des changements de la répartition des métaux entre les différentes fractions chimiques ont été observés après la lixiviation bactérienne (Figure 21). En comparant la répartition des métaux avant et après la lixiviation bactérienne, on remarque que le manganèse qui, avant la lixiviation bactérienne, était réparti entre les trois phases étudiées du sédiment (ech, as et re), se trouve, après la lixiviation bactérienne majoritairement dans la phase échangeable. La phase réductible qui contenait 40% de Mn, ne contient après lixiviation que 20%. Ce résultat peut être expliqué par le fait qu'après une solubilisation bactérienne de cet élément (solubilisation réductrice s'opérant en même temps que celle du fer)(Figure 16), une réadsorption ou précipitation a lieu au niveau d'autres phases dont la phase échangeable. Un tel phénomène de précipitation a été également observé par Moilleron *et al.* (2004) et Bousserhine *et al.* (2003) lors d'études portant sur la mobilisation microbienne de métaux contenus dans des sédiments avant dépôt en gravières.

Dans le cas du fer, la lixiviation bactérienne s'est soldée par une forte diminution de la quantité de fer dans la phase échangeable. Cependant une forte accumulation dans la phase réductible a été observée et dépassant largement les teneurs déplacées de la phase échangeable. L'origine de cette augmentation est peut être à relier au compartiment organique non analysé dans cette étude. L'aluminium ne semble avoir subi aucune modification significative dans sa répartition entre les phases étudiées. Les solubilisations observées Figure 18 ont concerné probablement le compartiment organique. Une telle hypothèse devrait cependant être confirmée par l'utilisation d'un extractant spécifique de cette phase. Pour les autres métaux, l'activité microbienne s'est soldée par une modification significative de leur répartition entre les différentes phases. Si dans le cas du cuivre une diminution quantitative a été observée dans toutes les phases, pour les autres métaux la diminution dans une phase s'est accompagnée de l'augmentation d'une autre phase même si ça s'est fait dans des proportions différentes. La phase échangeable restant celle renfermant le plus de métaux.

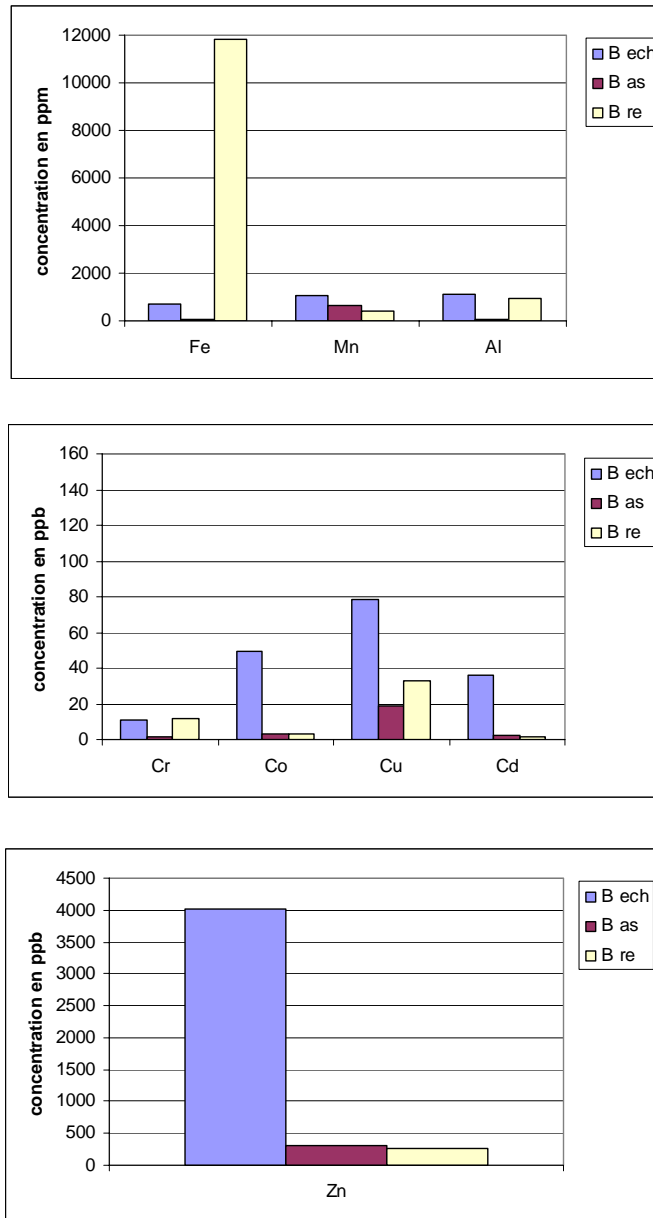


Figure 21 Répartition des métaux dans les différentes phases du sédiment après lixiviation bactérienne(B) (ech : échangeable ; as : acido-soluble ; re : réductible).

4.2.4 Fractionnement cinétique des éléments traces métalliques

Les résultats obtenus dans le paragraphe 4.2.2 montrent que les différents métaux traces ainsi que le fer et le manganèse, suite à l'action des microorganismes, subissent des processus de solubilisation suivis d'une insolubilisation. Cette insolubilisation survenant en fin d'expérience peut être due soit à une réadsorption des métaux sur des d'autres compartiments fixateurs du sol soit à une précipitation par exemple sous forme de sulfures insolubles. En tout état de cause, nous ne disposons que de peu d'informations concernant la mobilité de ces métaux traces après incubation. C'est pourquoi, il a été décidé d'utiliser une méthode de fractionnement cinétique des éléments traces métalliques (cf.paragraphe 4.1.5) dans le but d'estimer leur mobilité avant et après incubation et donc de mieux évaluer l'impact des microorganismes sur la mobilisation des ETM.

Les résultats obtenus pour le cuivre, cadmium, fer, manganèse, plomb et zinc sont présentés dans la Figure 22.

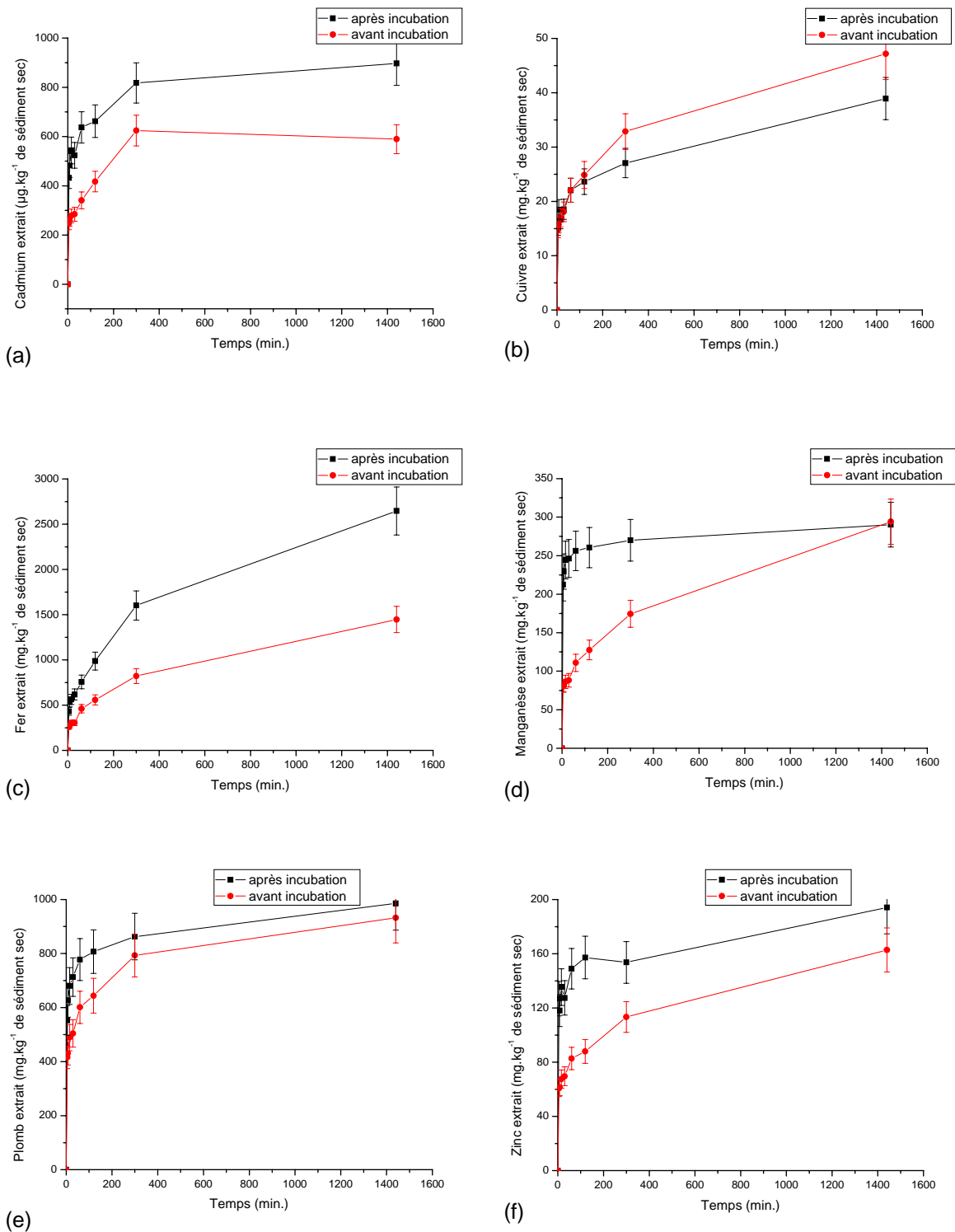


Figure 22. Courbes cinétiques d'extraction des métaux par l'EDTA: (a) cadmium, (b) cuivre, (c) fer, (d) manganèse, (e) plomb, (f) zinc

Cas du cadmium, fer, manganèse, plomb et zinc. Pour ces cinq métaux (Figure 22 a, c, d, e, f), on constate une variation importante des cinétiques d'extraction entre le sédiment avant ou après incubation. En effet les quantités de métaux traces extraites dans les premiers temps de la cinétique sont très nettement supérieures pour le sédiment après incubation. La quantité extraite à cinq minutes augmente, de 35% pour le plomb, de l'ordre de 70% pour le fer et le cadmium, de 100% pour le zinc, allant même jusqu'à près de 150% pour le manganèse. Dans le cas du fer, cadmium et zinc ces

variations de quantité extraite sont relativement constantes pour tous les temps de la cinétique alors que pour le manganèse et le plomb, aux derniers temps de la cinétique les quantités extraites sont très proches (différences inférieures à 10%) pour les sédiments avant et après incubation

Cas du cuivre. Dans le cas du cuivre (Figure 22 b), il apparaît que les quantités extraites sont très peu différentes pour le sédiment avant et après incubation, en effet les quantités extraites tout au long de la cinétique ne sont jamais différentes de plus de 20% ce qui n'est pas significatif.

Cette étude du fractionnement cinétique de ces métaux montre clairement que pour le cadmium, le fer, le manganèse et le zinc, les changements de spéciation dues à l'action des microorganismes se traduisent par une augmentation importante de leur mobilité et par conséquent de leur impact potentiel sur l'environnement. Le cas du plomb est moins clair et en tout état de cause l'augmentation de sa mobilité reste limitée. Dans le cas du cuivre par contre, les changements de spéciation éventuels ne se sont pas traduits par une augmentation de sa mobilité. Il semble donc que si la spéciation du cuivre a changé, celui-ci se soit réadsorbé sur un compartiment au moins aussi fixateur que le compartiment d'origine. La forte affinité du cuivre et du plomb pour la matière organique (Kerndorff *et al.*, 1980; Stevenson, 1982; Senesi, 1992) pourrait expliquer ces comportements différents de celui observé pour le cadmium, fer, manganèse et zinc.

4.3. Conclusions

Les risques liés à la présence de métaux lourds dans les sédiments, dépendent fortement des caractéristiques du milieu naturel et des facteurs qui affectent leur biodisponibilité. Les microorganismes, par des mécanismes directs d'oxydation ou de réduction enzymatique, ou indirects, par l'intermédiaire de produits d'excrétion de leur métabolisme (agents oxydant, agents réducteurs, agents complexants solubles, acides) peuvent exercer une action solubilisatrice sur les éléments métalliques. Cette solubilisation peut conduire à une augmentation de la biodisponibilité des métaux toxiques pour les organismes végétaux et/ou animaux ou à leur migration vers les nappes phréatiques.

Nos travaux portant sur l'impact des microorganismes autochtones, sur la biodégradation de la matière organique et la solubilisation des métaux contenus dans les sédiments de dragage ont montré que l'apport de sources carbonées facilement biodégradables (glucose dans notre étude) stimule, le phénomène de minéralisation de carbone dans les échantillons. Cette minéralisation reste significative après la disparition totale du glucose, ce qui suggère l'utilisation de la matière organique contenue dans les sédiments comme source de carbone par les bactéries autochtones. Des études microbiologiques ont montré l'existence d'une population bactérienne anaérobie relativement importante augmentant en cours de lixiviation. L'acidification du milieu, d'une part, et la mise en évidence de la production d'acides organiques d'autre part, montrent que dans le sédiment se mettent en place différents processus fermentaires et/ou respiratoires. Un tel résultat témoigne de l'intervention de différents groupes nutritionnels bactériens. En effet, dans ce genre d'échantillon, en particulier et dans les échantillons naturels en général, on trouve rarement des microorganismes à l'état de pureté. Les processus observés sont souvent la résultante d'actions de populations mixtes.

Dans notre sédiment, les solubilisations du fer et du manganèse sont concomitantes à la minéralisation du glucose ce qui témoigne d'une association entre activité globale et activité solubilisatrice. Le caractère réduit de ces deux éléments (Fe et Mn) en solution montre que le mécanisme de dissolution mis en place est une réduction enzymatique du fer et du manganèse. Les solubilisations du Cr et du Co montrent des profils analogues à ceux du fer et du manganèse ce qui indiquerait une association (au moins partielle) entre ces quatre éléments au niveau du sédiment. En effet, les oxydes de fer et de manganèse constituent souvent des phases porteuses pour les métaux lourds. Cependant, les pH élevés en fin de cinétique ainsi que la mise en place de phénomène de sulfato-réduction paraissent diminuer la solubilité de tous ces éléments en fin de cinétique. Al et Zn montrent des profils de solubilisation identiques mais cependant différents des autres éléments. Leur libération décalée par rapport à la consommation du glucose se fait parallèlement à la dégradation de la matière organique autochtone. Un tel résultat semble indiquer que la matière organique constitue une phase porteuse pour une partie de ces deux éléments. Les solubilisations du Cu et du Cd indiquent que ces deux éléments sont répartis entre phase réductible et phase oxydable (matière

organique). Cu et Cd montrent des phénomènes de précipitation qui peuvent être expliqués par les variations du pH, formation de sulfures métalliques et adsorption par d'autres phases du sédiment.

Les résultats obtenus lors de l'étude du fractionnement cinétique des métaux dans les sédiments après lixiviation ont permis de mettre en évidence une augmentation importante de leur mobilité due à l'activité microbienne.

5. Perspectives

En 2005, la collecte de données auprès de Voies Navigables de France sera maintenue mais nos efforts devraient se concentrer sur l'obtention d'informations auprès du Port Autonome de Paris pour compléter ce volet « historique. » Le suivi du Rouillard va se poursuivre. Pour l'influence des paramètres biotiques, si nos résultats montrent l'existence d'activités microbiennes solubilisatrices de métaux, des aspects restent à explorer. En effet, il serait intéressant d'identifier les microorganismes impliqués et de relier les phénomènes de solubilisation à leurs besoins énergétiques et nutritionnels. Il apparaît nécessaire de caractériser les compartiments « organique » et « sulfures » en évaluant la biodégradabilité qui semble réguler la mobilité de certains éléments comme l'aluminium et le zinc.

6. Bibliographie

- Bermond A., Sommer G. (1999). Simulation of heavy metals extraction in soil samples compared with experimental results. *Environ. Techn.*, vol 10, pp. 989-994.
- Bousserrhine N, Gasser U.G., Jeanroy E et Berthelin J (1999). Bacterial and chemical reductive dissolution of Mn-, Co-, Cr-, and Al-substituted goethites. *Geomicrobiology Journal*. **16**(3) : 245-258.
- Bousserrhine N. (1995). Etude de paramètres de la réduction bactérienne du fer et application à la déferritation de minéraux industriels. *Thèse « Géomicrobiologie et biochimie microbienne »*. Université Nancy I : 329 p + annexes.
- Bousserrhine N., Abbad-Andaloussi S., Varrault G Moilleron R.(2003) Autochthonous bacteria impact on heavy metal solubilization in dredged sediment. *In 2nd international conference on Remediation of contaminated sediments*. Sept. 2003, Venise, Italie. Communication orale.
- Boust D., Fischer J.C., Ouddane B., *et al.*(1999). Fer et manganèse, réactivités et recyclages. ISBN 2-84433-022-3. Programme Seine-Aval : Ifremer, 39p.
- Carpentier, S. (2002). Bilans et impacts de la mise en dépôt de sédiments fluviaux urbains dans le Bassin de la Seine. Thèse de doctorat, *Spécialité Sciences et Techniques de l'Environnement*, Université Paris XII-Val de Marne, 210 p. + annexes.
- Carpentier, S., Moilleron, R. & Thévenot, D. R. (2002c). *Fate of dredged contaminated sediments in an underwater disposal site*. *In Characterization of Contaminated Sediments*. Editeurs : Marco Pellei, Augusto Porta et Robert E. Hinchey, S1-1, 189-196.
- Carpentier, S., Moilleron, R., Beltran, C., Hervé, D. & Thévenot, D. R. (2002a). Quality of dredged material in the River Seine basin (France). I. Physico-chemical properties. *The Science of The Total Environment*, **295**(1-3), 101-113.
- Carpentier, S., Moilleron, R., Beltran, C., Hervé, D. & Thévenot, D. R. (2002b). Quality of dredged material in the river Seine basin (France). II. Micropollutants. *The Science of The Total Environment*, **299**(1-3), 57-72.
- Charlatchka R. (1996). Mobilité des métaux dans un sol contaminé : Influence des conditions réductrices. Thèse Sciences et Techniques de l'Environnement, Paris, Université Paris XII Val-de-Marne, 92 p.
- Cossa, D., Meybeck, M., Idlafkih, Z. & Bombléd, B. (1994). *Etude pilote des apports de contaminants par la Seine*. *In Rapport d'étude IFREMER, AESN et Ministère de l'Environnement*, Nantes, Nanterre, Reuilly, 151 p.
- De Marsily, G., Meybeck, M. & Fustec, E. (1998). *La Seine en son bassin : Fonctionnement écologique d un système fluvial anthropisé*. Elsevier, Paris, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, 749 p.

- Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J.K. *et al.* (1956). Colorimetric method for the determination of sugars and related substances. *Anal chem*, vol 28, pp. 350-356.
- Ehrlich H.L. (1990). *Geomicrobiology*. Marcel Dekker, Inc., New York, 646 p.
- Ehrlich, H.L. (1996). How microbes influence mineral growth and dissolution ? *Chemical Geology*. **132**(1-4) : 5-9.
- Gutzman D.W., et Langford C.H. (1993). Kinetic Study of the Speciation of Copper(II) Bound to a Hydrated Ferric Oxide. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 7, 1388-1393.
- Horowitz, A. J., Meybeck, M., Idlafkih, Z. & Biger, E. (1999). Variations in trace element geochemistry in the Seine River Basin based on floodplain deposits and bed sediments. *Hydrological Processes*, **13**(9), 1329-1340.
- Kerndorff H., and Schnitzer M. (1980) Sorption of metals on humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1701-1708.
- Lehman R.G., et Harter R.D. (1984). Assessment of Copper-Soil Bond Strength by Desorption Kinetics. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48**, 769-772.
- Lin J.G., et Chen S.Y. (1998). Mobilization Kinetics of Heavy Metals from Contaminated River Sediment of Northern Taiwan by Complexing Agents. *Toxicol. Environ. Chem.*, 67, 511-529.
- Moilleron R., Bousserhine N., Varrault G. Abbad-Andaloussi, Hervé D et Thévenot D R. (2004). Evolution des matériaux de dragage après mise en dépôt en gravières : importance des paramètres biotiques et abiotiques (cas du site du Rouillard). Rapport d'activités Piren-Seine 2003, 18 p.
- Nijssen J.P.J., Zwakhales J.W., Ammerloan R.A (1998). Monitoring environmental effects in the sluffer, a disposal site for contaminated sludge. *Water Science and technologies*, vol.37.N°6-7 : 425-433.
- Norman M.(1997). Manutention et traitement des matériaux de dragage contaminés provenant des ports et des voies navigables intérieures. Association internationale permanente des congrès de navigation, 59 p.
- Palermo, M. R. (1998). Design considerations for in-situ capping of contaminated sediments. *Water Science and Technology*, **37**(6-7), 315-321.
- Petersen, W., Wallmann, K., Li, P., Schroedter, F. & Knauth, H. D. (1996). *The influence of diagenetic processes on the exchange of trace contaminants at the sediment-water interface*. In *Sediment and toxic substances*, Verlag Berlin Heidelberg, 37-50.
- Poulat S. (2001). Rôle des microorganismes autochtones dans la dégradation de la matière organique et dans la mobilisation des métaux présents dans un sol épandu avec des bues de station d'épuration. DEA-STE. Paris : Université. Paris XII Val de Marne, 48 p.
- Rajot J. L. (1992). Dissolution des oxydes de fer (hématite et goéthite) d'un sol ferralitique des Llanos de Colombie par des bactéries ferri-réductrices. Thèse Géomicrobiologie. : Université de Nancy I, 185 p.
- Reveillé V. (2001). Caractérisation de mélanges sol/boues : complexe d'échange, matière organique et repartition des métaux. Thèse Sciences et Techniques de l'Environnement. Paris : Université Paris XII Val de Marne, 259 p.
- Ross, S. M. (1994). *Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils*. In Ross S.M. (Ed), *Toxic metals in soil-plant systems*. J. Wiley & Sons Ltd, 63-152.
- Schwertmann U. et Taylor R.M.(1989). Iron oxides. In *Minerals in Soil Environment*, 1 : pp. 379-438.
- Senesi N. (1992) Metal-Humic Substance Complexes in the Environment. Molecular and Mechanistic Aspects by Multiple Spectroscopic Approach. *Biogeochemistry of Trace Metals*, 429-496.
- Stevenson F.J. (1982) *Humus Chemistry*. Edition Wiley Interscience (New York).
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(N°7), pp. 844-851.
- Thévenot, D., Meybeck, M. & Lestel, L. (2002). Métaux lourds : des bilans en mutation. *Piren-Seine Rapport de synthèse*, 78 p.
- Vale, C., Ferreira, A., Micaelo, C., Caetano, M., Pereira, E., Madureira, M. & Ramalhosa, E. (1998). Mobility of contaminants in relation to dredging operations in a mesotidal estuary (Tagus estuary, Portugal). *Water Science and Technology*, **37**(6-7), 25-31.

- Varrault G. (2001). Etude Cinétique de l'Extraction des Métaux Traces des Sols. Application à l'évaluation de l'efficacité de techniques de réhabilitation in situ. *Thèse de l'université Paris VII*. 171 p + annexes
- Yu J., et Klarup D. (1994) Extraction Kinetics of Copper, Zinc, Iron, and Manganese from Contaminated Sediments Using EDTA. *Water Air Soil Pollut.*, 75, 205-225.