

Minéralogie du phosphore dans les sédiments de la Seine

Guillaume Morin^{1,*}, Nicolas Martin¹, Alexandre Gélabert², Eric Viollier², Mélanie Raimonet³, Jessica Brest¹

¹Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, IMPMC, UMR 7590 CNRS – UPMC – IRD – MNHN, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

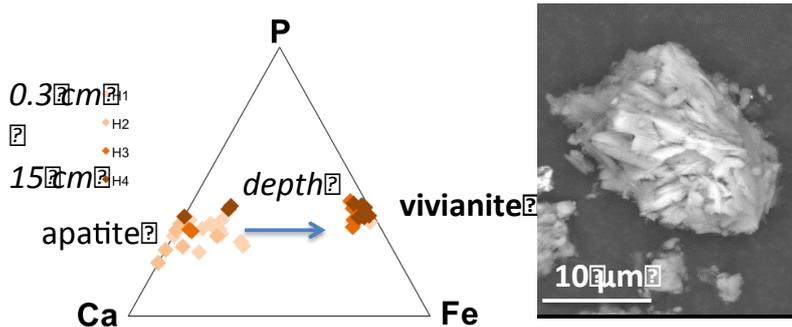
²Institut de Physique du Globe de Paris, IPGP, UMR 7154, Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, 1 rue Jussieu, 75005 Paris.

³Milieux environnementaux, transferts et interactions dans les hydrosystèmes et les sols (METIS), UMR 7619 CNRS – UPMC – EPHE, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

* personnes à contacter, guillaume.morin@impmc.upmc.fr

Résumé

Les premiers résultats ont permis d'identifier des phases porteuses importantes du phosphore dans des sédiments de la Seine carottés en amont et en aval de la station d'épuration d'Achères (Seine-Aval). L'apatite est présente partout mais est facilement remplacée par la vivianite lorsque la ferri-réduction anaérobie des porteurs solides de Fe(III) libère Fe(II) dissous dans les eaux poreuses. Ces conditions ferri-réductrices propices à la formation de vivianite sont rencontrées en profondeur dans le sédiment à l'amont de la station, tandis qu'elles sont observées juste sous l'interface eau-sédiment à l'aval de la station. En outre, à l'aval de la STEP, la sulfato-réduction est observée en profondeur dans le sédiment et favorise la formation de sulfures de fer, notamment la pyrite, aux dépens de la vivianite, ce qui favorise la préservation ou la formation de l'apatite.



1 Introduction

Le phosphore est un élément mineur, au 11^e rang d'abondance dans la lithosphère, qui est essentiellement présent dans l'environnement sous la forme de l'oxyanion phosphate. Dans les sols et les milieux aquatiques, le phosphate a tendance à fractionner vers la phase solide car il peut former des minéraux phosphatés insolubles tels que l'apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{CO}_3, \text{Cl})$ et il peut s'adsorber sur la surface de nano-minéraux naturels tels que les oxyhydroxydes de fer (Hinsinger, 2001). Ainsi, le cycle biogéochimique global du phosphore se caractérise par de faibles flux et le phosphore est généralement un élément limitant dans les écosystèmes de surface de la Terre (Nemery et Garnier, 2016). Ceci bien que le phosphore soit un nutriment essentiel car il entre dans la composition de molécules biologiques majeures telles que l'ADN, l'ATP et les phospholipides membranaires.

Néanmoins, les activités humaines agricoles et urbaines ont provoqué une augmentation spectaculaire du flux global de phosphore depuis les environnements terrestres vers les systèmes aquatiques. Ceci a conduit à des préoccupations environnementales importantes qui concernent le rôle reconnu des phosphates dans l'eutrophisation des eaux douces et des zones côtières (Anderson et al., 2002 ; Powers et al., 2016 ; Nemey et Garnier, 2016). La compréhension et la modélisation du cycle du phosphore dans les systèmes aquatiques sont donc cruciales pour mieux prévoir et gérer les risques de prolifération algale et d'hypoxie dans les rivières et les estuaires (Garnier et al. 2005).

La Seine constitue un système particulièrement pertinent pour évaluer les effets anthropiques sur les flux de phosphore dans la mesure où le cycle du phosphore dans le bassin de la Seine a été largement impacté par des apports urbains et agricoles (Billen et al., 2001 ; Nemery et Garnier, 2007). Du point de vue des mécanismes à l'œuvre, des études récentes ont mis en évidence l'importance des transferts aux interfaces eau-sédiment pour expliquer les concentrations de phosphore dissous dans la colonne d'eau (Vilmin et al., 2015). Cependant, la spéciation du phosphore dans les sédiments est encore peu prise en compte dans la modélisation des flux de nutriments dans le bassin de la Seine (Thouvenot et al., 2007), surtout parce que ce paramètre complexe est encore peu documenté et seulement dans la zone côtière (Andrieux & Aminot, 1997, 2001).

Dans ce contexte, nous nous sommes débutés en 2016 l'analyse des formes chimiques du phosphore dans les sédiments de la Seine en amont et en aval de la station d'épuration Seine-Aval. Au delà des effets des rejets, nous nous sommes particulièrement intéressés à la distribution des minéraux porteurs de phosphore dans la colonne sédimentaire afin d'évaluer les effets de la diagenèse précoce du sédiment sur les changements de spéciation du phosphore et sur sa mobilité vers les eaux porales du sédiment.

2 Matériel et Méthodes

Deux carottes de sédiments de fond ont été prélevées par l'IPGP en collaboration avec l'UMR METIS à la Frette-sur-Seine et à Herblay en octobre 2013, soit respectivement en amont et en aval de la station d'épuration Seine-Aval située à Achères (Figure 1). Ces carottes ont chacune été découpées en 4 échantillons en fonction de la profondeur. Les échantillons ont été indexés de la façon suivante. À la Frette-sur-Seine (amont), H1 : 0-0,3 cm ; H2 : 1-2 cm ; H3 : 5 cm ; H4 : 10 cm. À Herblay (aval), B1 : 0-0,3 cm ; B2 : 1 cm ; B3 : 5 cm ; B4 : 15 cm.

Les échantillons ont été séchés sous vide en anoxie et ont été conservés en anoxie, en boîte à gant au laboratoire de l'IPGP, afin de conserver les conditions de formation de certains minéraux. Une partie de ces échantillons a ensuite été transférée, sous flacon hermétique, en boîte à gant au laboratoire de l'IMPMC. Les minéraux majeurs ont été déterminés par diffraction des rayons X (DRX) en cellule anoxique avec un diffractomètre X'pert Pro Panalytical à l'IMPMC. Les minéraux porteurs du phosphore ont été identifiés et analysés en microscopie électronique à balayage couplé à une analyse X par dispersion d'énergie (MEB-EDX) avec un microscope Zeiss Gemini équipé d'un détecteur EDX Bruker à l'IMPMC.

Les eaux porales provenant de quatre carottes de sédiments font également l'objet de notre étude, deux en amont et deux en aval, qui correspondent aux mêmes points de prélèvement que les deux carottes de sédiments étudiées, et à 2 autres prélevées proches de notre site d'étude. Elles ont été prélevées à l'aide d'ampoules sous vide sur les 10 premiers centimètres. Les échantillons ont ensuite été stockés en chambre froide (5°C) non acidifiés. Les eaux porales ont été analysées par ICP-AES et ICP-MS à l'IPGP, respectivement pour les éléments majeurs Na, Ca, K, Al, Mg, P, Si et S et mineurs et traces Fe, Li, Be, Cd, Sb, Pb, Cr, Mn, Co, Ni, Cu et Zn.

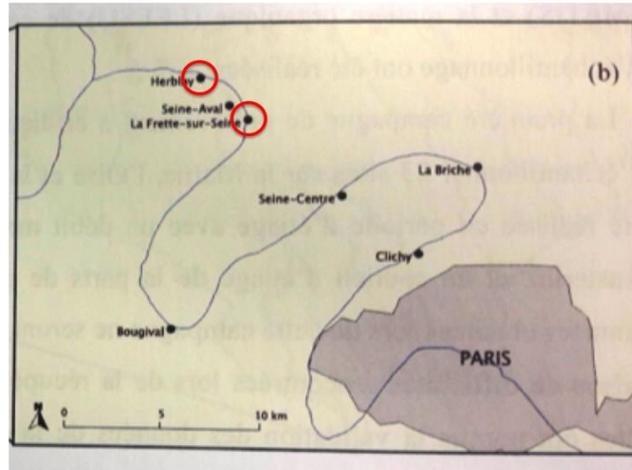


Figure 1 : Localisation des prélèvements des deux carottes de sédiments de la Seine à la Frette-sur-Seine et Herblay, en amont et en aval de la station d'épuration Seine-Aval.

3 Minéralogie des sédiments

Les résultats des analyses DRX montrent que les sédiments sont essentiellement constitués de quartz et calcite, accompagnés de feldspaths alcalins et d'une faible proportion de minéraux argileux. La kaolinite est visible en faible quantité dans l'échantillon en aval à 15 cm de profondeur. Aucune phase porteuse de phosphore n'a pu être directement identifiée par DRX car elles sont en trop faible concentration.

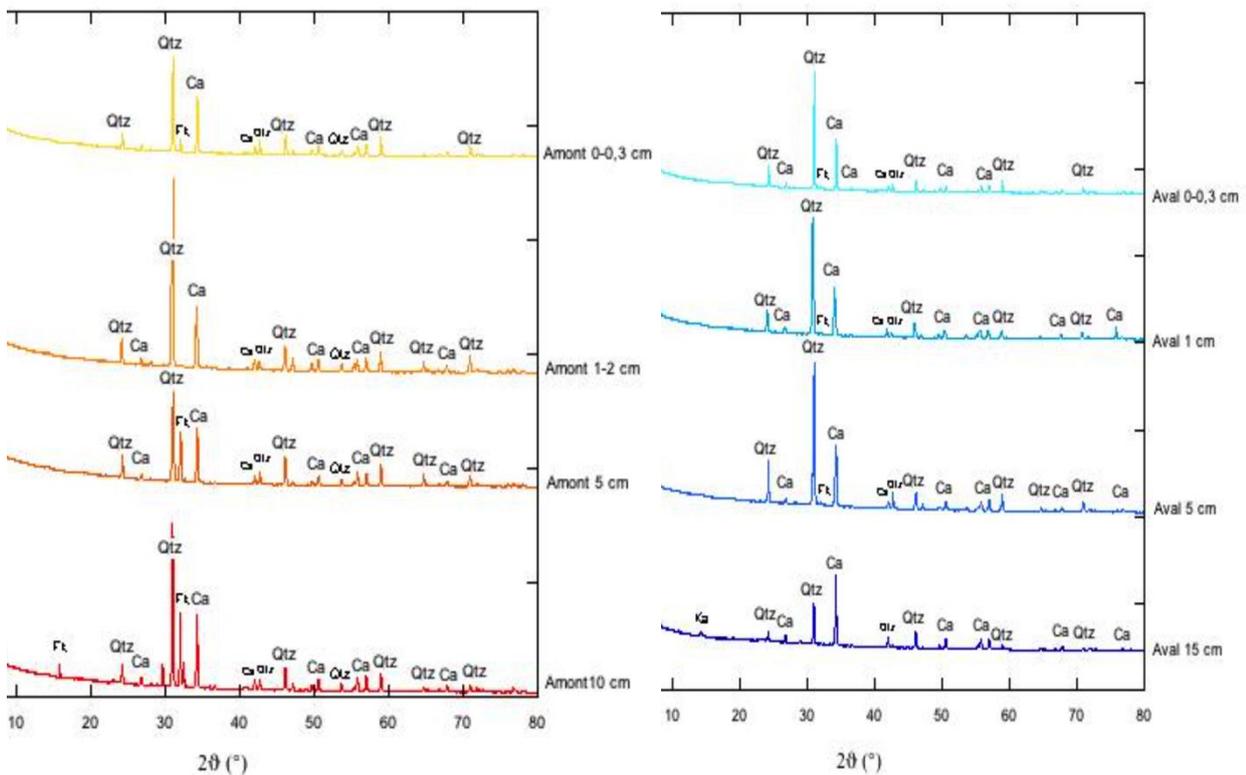


Figure 2 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons des carottes de sédiment prélevés en amont et en aval de la station Seine-Aval. Qtz : quartz, Ca : calcite, Fk : orthose

4 Minéralogie des phases porteuses de phosphore

Les phases porteuses de phosphore ont été identifiées par MEB-EDX. La recherche de ces phases a été menée en réalisant des cartographies élémentaires à moyenne échelle incluant les éléments suivants : P, Ca, Fe, S, Si, Al, Mn. La Figure 3 illustre les résultats obtenus et montre que le phosphore est majoritairement co-localisé avec le calcium ou le fer, ce qui est le cas pour tous les échantillons étudiés.

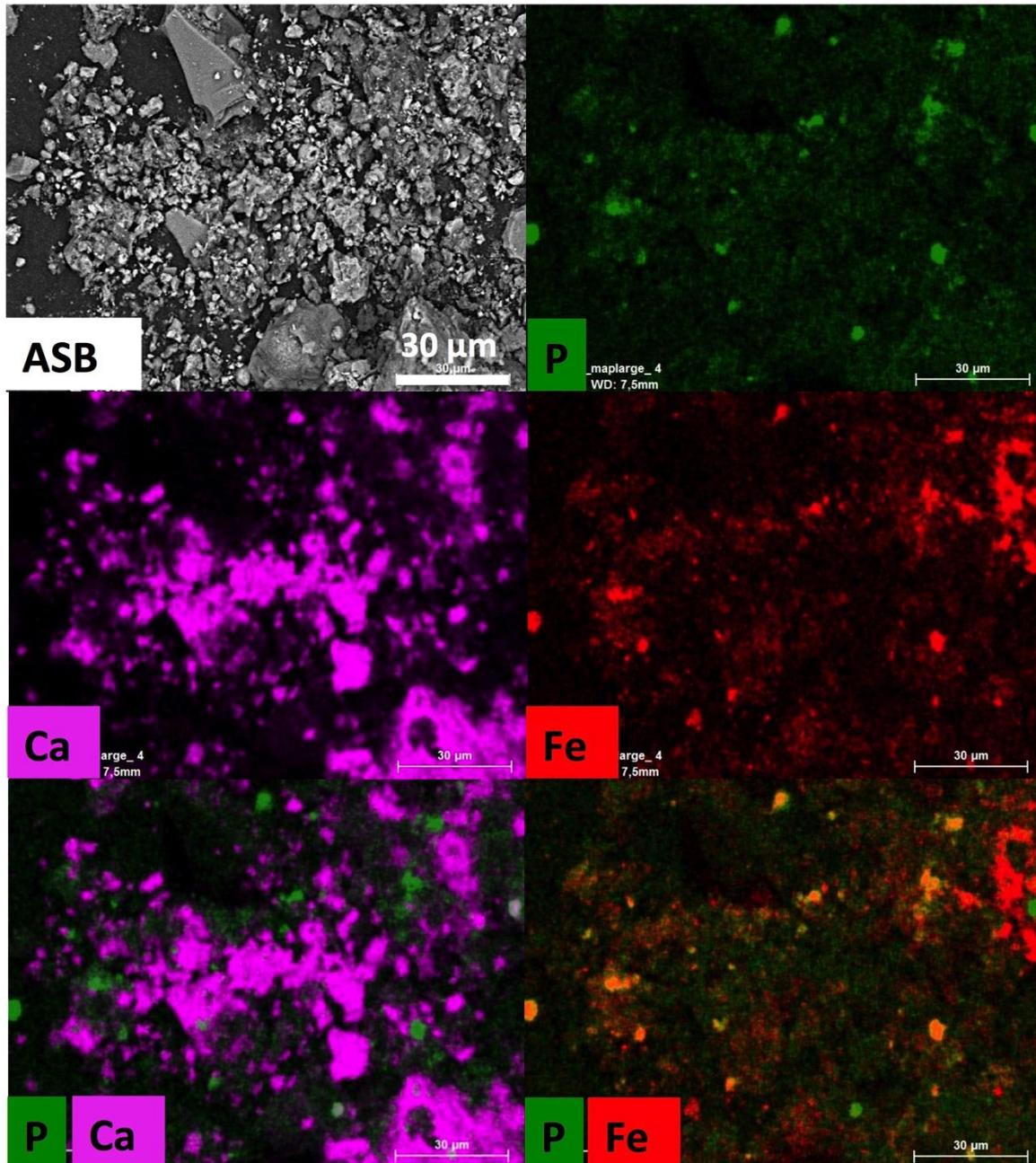


Figure 3 : Cartographies élémentaires P, Ca, Fe obtenues par MEB-EDX sur l'échantillon B1 : 0-0,3 cm dans la carotte prélevée à Herblay en aval de la station Seine-Aval. ASB : image en électrons rétrodiffusés. Les grains apparaissant vert clair (cadre en bas à gauche) correspondent à des associations P-Ca. Les grains apparaissant orangés (cadre en bas à droite) correspondent à des associations P-Fe.

L'analyse EDX des phases individuelles montre que la très grande majorité des phases riches en Ca et P sont des apatites $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ tandis que les phases riches en P et Fe sont des vivianites $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. La Figure 4 montre deux types d'apatites de morphologie différentes d'origine probablement détritique pour l'une, et biologique pour l'autre. La Figure 5 montre un exemple typique de vivianite qui présente une morphologie en plaquettes. Ces vivianites contiennent des proportions variables de manganèse (0.05 – 0.2 % atomique).

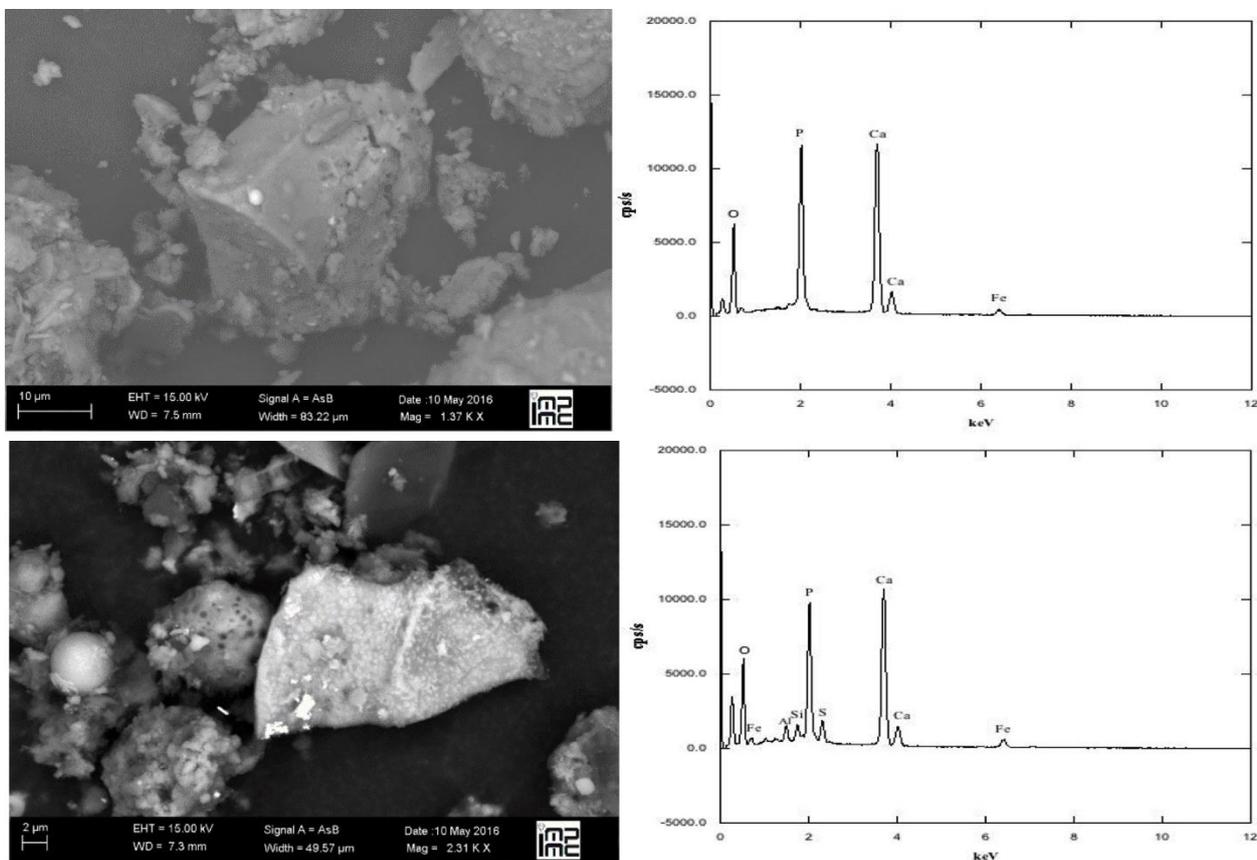


Figure 4 : Images MEB en électrons rétrodiffusés et spectres EDX de deux grains d'apatite identifiés dans les échantillons H4 : 10 cm (haut) et B4 : 15cm (bas). En haut, le cristal présentant une morphologie massive est interprété comme détritique. En bas, l'agrégat de microcristaux est probablement d'origine biologique.

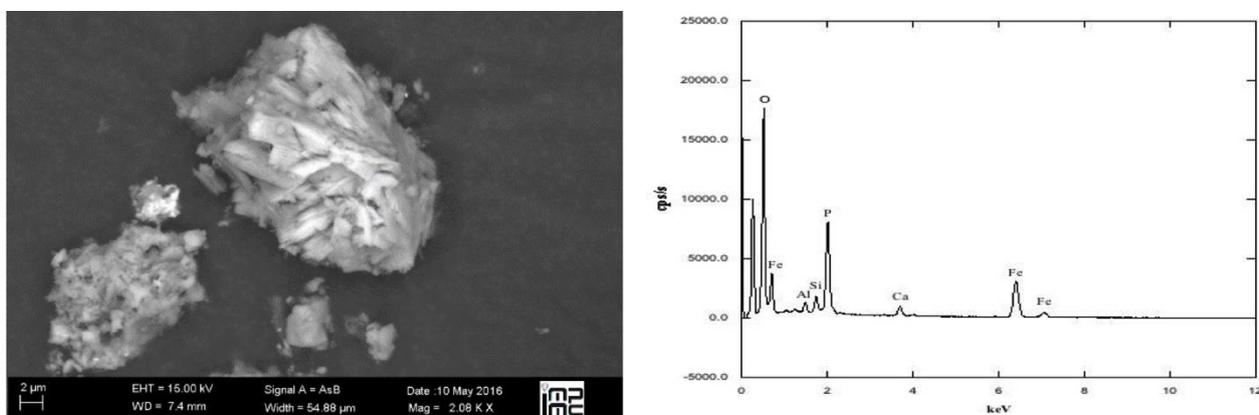


Figure 5 : Images MEB en électrons rétrodiffusés et spectre EDX d'un grain de vivianite identifié dans l'échantillon B2 : 1cm.

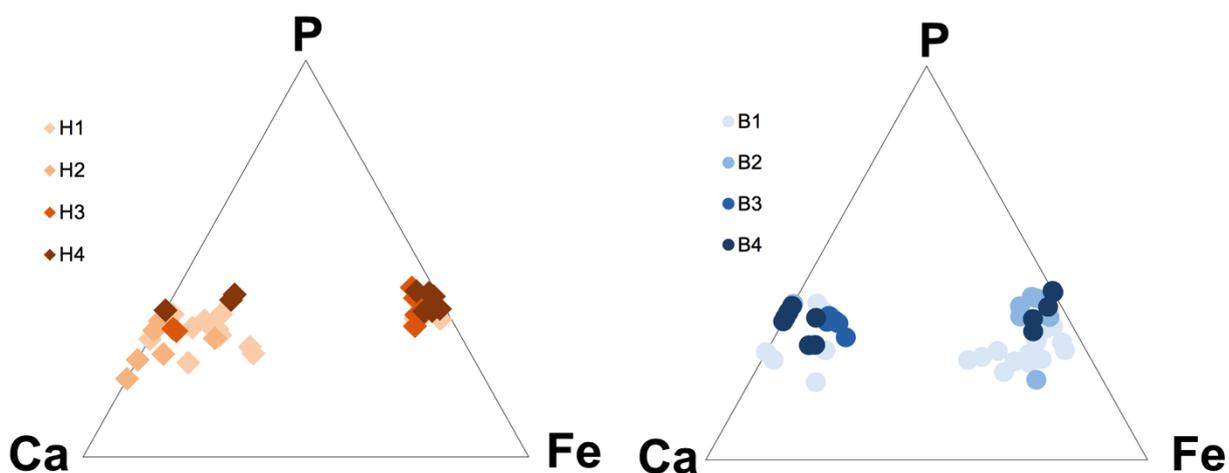


Figure 6 : Diagrammes ternaires P, Ca, Fe obtenus à partir des compositions élémentaires déterminées par micro-analyses MEB-EDX dans les échantillons de carotte prélevés à la Frette-sur-Seine (gauche) et Herblay (droite). La profondeur de l'échantillon dans la colonne sédimentaire augmente du plus clair au plus foncé.

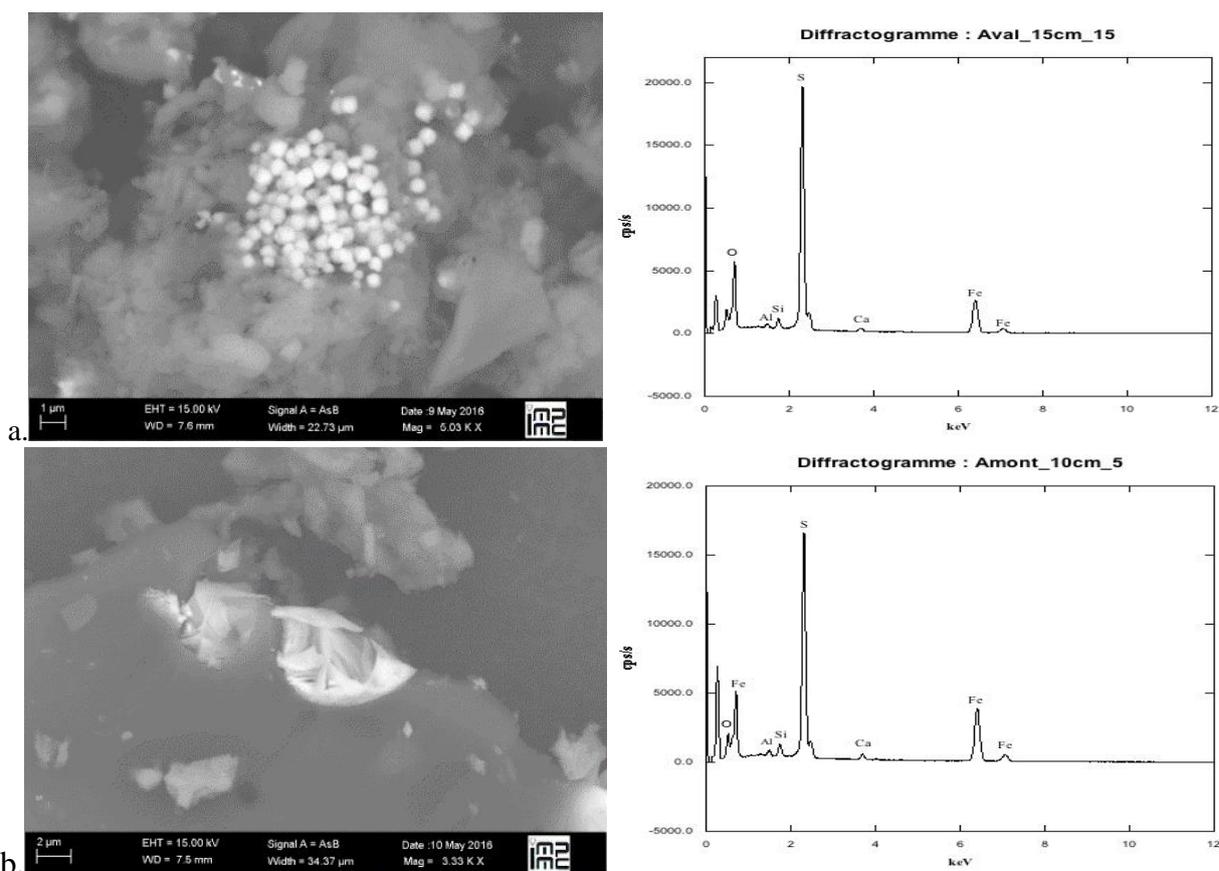


Figure 7 : Images MEB et micro-analyses EDX d'un amas pyrite FeS_2 et d'un agrégat demackinawite FeS dans les échantillons aval B4 : 15cm et amont H4 : 10cm.

Les micro-analyses des grains riches en P ont été normalisées par rapport aux 3 éléments P, Fe et Ca et représentées dans des diagrammes ternaires (Figure 6). Ces diagrammes montrent que l'ensemble des grains analysés se distribue entre deux pôles de type apatite (rapport Ca:P = 5/3) et vivianite (rapport Fe:P = 3:2).

Ces diagrammes montrent une évolution verticale et amont-aval de la distribution du phosphore entre les pôles apatite et vivianite.

A l'amont de la station d'épuration (Figure 6, gauche), la distribution du phosphore diffère entre les niveaux supérieurs (0-0,3 cm et 1cm) et les niveaux plus profonds (5 et 10 cm). Sous l'interface eau-sédiment, le phosphore est principalement sous forme d'apatite, alors que dans les niveaux les plus profonds, la vivianite est la phase minérale phosphatée dominante.

A l'aval de la station d'épuration (Figure 6, droite) la vivianite est globalement plus abondante et la tendance est inversée. En effet, la vivianite tend à diminuer au profit de l'apatite en profondeur. Ce résultat peut être relié à la présence de sulfures de fer, notamment de pyrite, en profondeur dans la carotte prélevée à l'aval de la station d'épuration, alors que ces sulfures de fer sont très rares dans la carotte amont où ils sont représentés seulement par quelques mackinawites (Figure 7). Ceci suggère des conditions plus favorables à la sulfato-réduction dans les sédiments en aval de la station, la vivianite étant alors déstabilisée par la forte affinité de Fe^{2+} pour les sulfures.

5 Composition des eaux porales

Les résultats préliminaires des analyses des eaux porales des sédiments montrent des évolutions marquées en fonction de la profondeur et en fonction de la position amont ou aval de la station d'épuration. Dans les carottes amont (Figure 8), les concentrations en P, Ca, et Fe dans les eaux porales augmentent globalement avec la profondeur le long de la colonne sédimentaire. Dans les carottes aval, les concentrations en P, Ca et Fe sont 5 fois plus élevées que dans les carottes amont et augmentent fortement avec la profondeur, avec des profils irréguliers. Cette différence amont/aval pourrait être interprétée comme étant due à une augmentation de la minéralisation de la matière organique et biologique détritique en aval. Ces observations sont encore préliminaires et il nécessitera de disposer des analyses du carbone organique dans les sédiments pour mieux les interpréter.

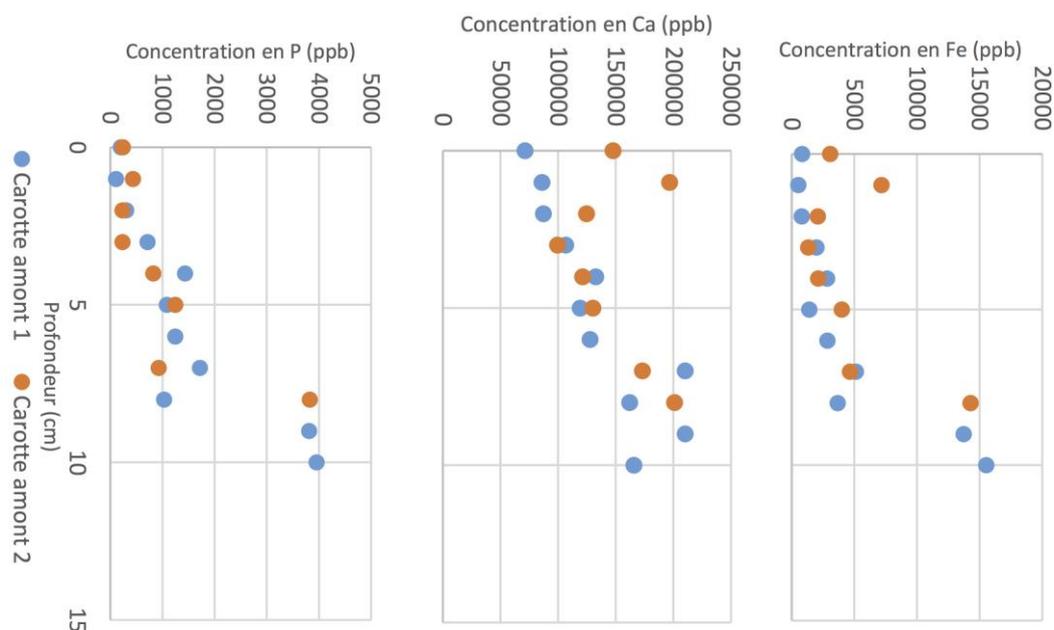


Figure 8 : Concentrations en P, Ca, Fe dans les eaux porales de deux carottes prélevées à la Frette-sur-Seine, en amont de la station Seine-Aval.

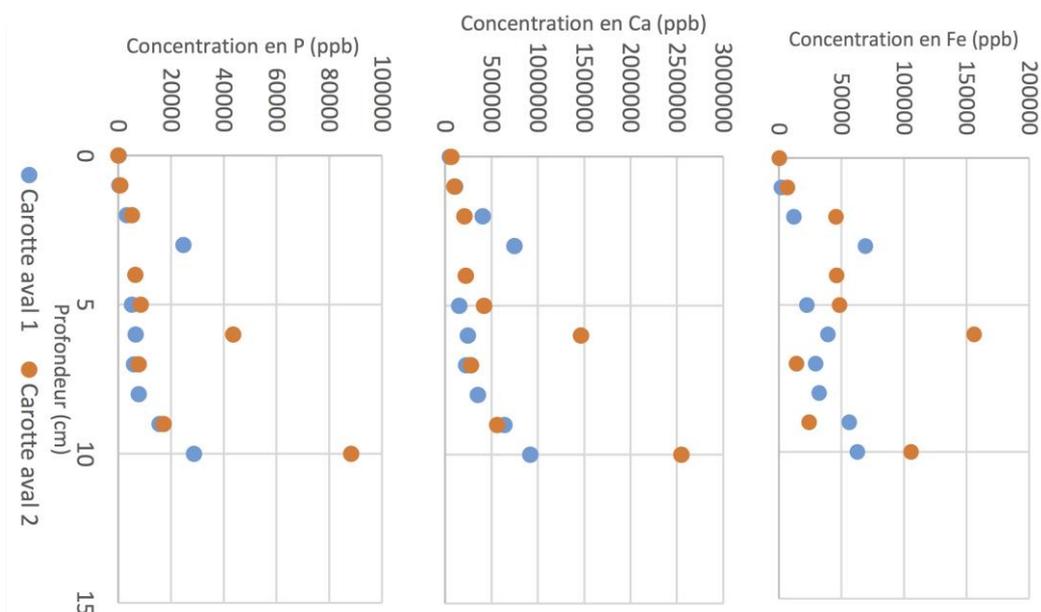


Figure 9 : Concentrations en P, Ca, Fe dans les eaux porales de deux carottes prélevées à Herblay, en aval de la station Seine-Aval.

6 Discussion : Rôle de la vivianite dans la mobilité du phosphore

L'origine des apatites apparaît complexe dans la mesure où elles peuvent provenir du dépôt d'apatites détritiques ou biologiques ou bien de la néoformation biotique ou abiotique dans le sédiment. En revanche, la formation de la vivianite peut être directement reliée au développement de conditions anoxiques permettant la réduction microbienne anaérobie des formes solides de Fe(III) en Fe²⁺ aqueux. Dans la Seine, ces conditions anaérobies se développent quasi exclusivement dans le sédiment, ce qui implique que la vivianite est néoformée dans le sédiment.

Plus généralement, dans les sédiments anoxiques, la dissolution réductrice des oxyhydroxydes de fer porteurs de phosphates adsorbés ainsi que la minéralisation de matières organiques riches en phosphates, génèrent un flux de phosphate dissous vers les eaux porales, que nous observons. La libération de P par les sédiments au cours de la diagenèse précoce a été reconnue comme un contrôle important sur la qualité de l'eau dans les systèmes d'eau douce (Taylor et al., 2003, 2008). La ferri-réduction libère Fe²⁺, ce qui peut permettre d'atteindre la sursaturation par rapport à la vivianite qui peut alors se former lors de la diagenèse précoce (Taylor et al., 2003, 2008), voire dans la colonne d'eau lorsque celle-ci est très riche en fer et phosphate comme dans le lac Pavin (Cosmidis et al., 2014). La précipitation de la vivianite peut se faire directement à partir de la solution interstitielle dans des sédiments non sulfurés et anoxiques (Rothe et al. 2014). Ces auteurs ont proposé que la vivianite puisse jouer un rôle écologique dans les systèmes aquatiques. En effet, la vivianite peut représenter un réservoir important de phosphore dans les sédiments et pourrait contribuer à réduire les phénomènes d'eutrophisation. Cependant, la vivianite peut également être l'objet d'une dissolution importante, par exemple si des sédiments peu profonds passent d'un état anoxique à un état oxic. Dans une étude sur le lac Groß-Glienicke, la formation de vivianite a été favorisée grâce à l'ajout artificiel de fer et elle contient maintenant 20% du phosphore total dans les couches de sédiments déposés depuis que ces ajouts ont été réalisés. Le rôle de la vivianite dans la rétention à long terme de P dans les sédiments a été démontré au cours de cette étude et aurait permis au lac de passer de son état eutrophe à son état mésotrophe actuel (Rothe et al., 2014).

7 Conclusions et perspectives

Ces premiers résultats ont permis d'identifier des phases porteuses importantes du phosphore dans des

sédiments de la Seine, en amont et en aval de la station d'épuration d'Achères (Seine-Aval). L'apatite est présente partout tandis que la vivianite précipite lorsque les oxydes de Fe(III) sont réduits en Fe(II) soluble et libèrent le phosphate adsorbé. Ces conditions sont rencontrées en profondeur dans le sédiment à l'amont de la station, tandis qu'elles sont observées juste sous l'interface eau-sédiment, à l'aval de la station. En outre, à l'aval de la STEP, la sulfato-réduction est observée en profondeur dans le sédiment et favorise la formation de sulfures de fer, notamment la pyrite, aux dépens de la vivianite. Les facteurs compositionnels et physicochimiques contrôlant ces réactions restent à élucider et nécessiteront notamment de disposer de l'ensemble des analyses élémentaires des échantillons de sédiments, qui sont en cours d'acquisition.

En outre, d'autres formes chimiques du phosphore sont très probablement présentes dans le sédiment, notamment des formes adsorbées et des formes organiques diluées, impossibles à détecter par MEB-EDX. Les proportions de ces autres formes par rapport aux formes cristallines identifiées restent inconnues. C'est pourquoi une des perspectives de ce travail consistera à mettre en œuvre des outils de fluorescence X sur rayonnement synchrotron pour cartographier à micro-échelle les formes diluées du phosphore et tenter d'en identifier l'environnement moléculaire par spectroscopie d'absorption des rayons X en détection de fluorescence. Un projet d'expérience a été déposé dans ce sens en septembre 2016 auprès de Soleil pour la ligne LUCIA. A terme, seule une description complète de la spéciation du phosphore permettra d'envisager une modélisation géochimique réaliste des phases contrôlant la solubilité du phosphore dans les eaux porales du sédiment.

8 Références

- Anderson DM, Glibert PM, Burkholder JM (2002) Harmful algal blooms and eutrophication: Nutrient sources, composition, and consequences. *Estuaries* 25, 704-726.
- Andrieux F., & Aminot A. (1997). A two-year survey of phosphorus speciation in the sediments of the Bay of Seine (France). *Continental Shelf Research*, 17(10), 1229-1245.
- Andrieux-Loyer F, Aminot A. (2001) Phosphorus forms related to sediment grain size and geochemical characteristics in French coastal areas. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 52, 617-629.
- Billen, G ; Garnier, J ; Ficht, A ; Cun, C (2001) Modeling the response of water quality in the Seine river estuary to human activity in its watershed over the last 50 years. *Estuaries* 24, 977-993.
- Cosmidis J., Benzerara K., Morin G., Busigny V., Lebeau O., Jezequel D., Noël V., Dublet G., & Othmane G. (2014). Biomineralization of iron-phosphates in the water column of Lake Pavin (Massif Central, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126, 78-96.
- Garnier J, Nemery J, Billen G et al. (2005) Nutrient dynamics and control of eutrophication in the Marne River system: modelling the role of exchangeable phosphorus. *Journal of Hydrology* 304, 397-412.
- Hisinger P. (2001) Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review. *Plant and Soil* 237, 173-195.
- Martin N. (2016) Spéciation du phosphore dans les sédiments de la Seine. Rapport Stage Master 1 – IMPMC – IPGP – PIREN Seine.
- Nemery J. and Garnier J. (2016) Biogeochemistry : the fate of phosphorous. *Nature Geoscience* 9, 343-344.
- Nemery J., & Garnier J. (2007). Origin and fate of phosphorus in the Seine watershed (France): Agricultural and hydrographic P budgets. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 112(G3).
- Powers S.M., et al. (2016) Long-term accumulation and transport of anthropogenic phosphorus in three river basins. *Nature Geoscience* 9, 353-356.
- Rothe M., Frederichs T., Eder M., Kleeberg A., & Hupfer M. (2014). Evidence for vivianite formation and its contribution to long-term phosphorus retention in a recent lake sediment: a novel analytical approach. *Biogeosciences*, 11(18), 5169-5180.
- Taylor K. G., Boyd N. A., & Boulton S. (2003). Sediments, porewaters and diagenesis in an urban water body, Salford, UK: impacts of remediation. *Hydrological processes*, 17(10), 2049-2061.

- Taylor K. G., Hudson-Edwards K. A., Bennett A. J., & Vishnyakov V. (2008). Early diagenetic vivianite [$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] in a contaminated freshwater sediment and insights into zinc uptake: A μ -EXAFS, μ -XANES and Raman study. *Applied Geochemistry*, 23(6), 1623-1633.
- Thouvenot, M ;Billen, G ; Garnier, J (2007) Modelling nutrient exchange at the sediment-water interface of river systems. *Journal of Hydrology* 341, 55-78.
- Vilmin L., Aissa-Grouz N., Garnier J., Billen G., Mouchel J-M, Poulin M., Flipo N. (2015) Impact of hydro-sedimentary processes on the dynamics of soluble reactive phosphorus in the Seine River. *Biogeochemistry* 122, 229-251.