



**MINISTERE DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA
PREVENTION DES RISQUES TECHNOLOGIQUES ET
NATURELS MAJEURS**

**SERVICE DE LA RECHERCHE, DES ETUDES ET DU
TRAITEMENT DE L'INFORMATION SUR L'ENVIRONNEMENT**

**14 Boulevard du Général Leclerc
92524 NEUILLY-SUR-SEINE CEDEX**

Echanges de métaux entre eau et sédiments de rivière

Cas du lot

**C. Mouvet
C. Baligan
D. Defoix
A. Bourg**

**Septembre 1992
R 35795**

**BRGM
SERVICE GEOLOGIQUE NATIONAL
Département Géochimie
BP 6009 - 45060 ORLEANS CEDEX 2 - France - Tél. : (33) 38.64.34.34**

PREAMBULE

Ce rapport présente les résultats d'une étude financée par le Ministère de l'Environnement (subvention n° 237 01 90 40018, subvention n° 90019) complété par une dotation équivalente de fonds propres de la Direction Scientifique du BRGM, programme EG45, Micropolluants Métalliques.

RESUME

Les échanges de Fe, Mn, Zn, Cd et Pb entre sédiments contaminés et eaux de rivière ont été évalués par des mesures sur le terrain et par des expériences au laboratoire.

Des plaques à dialyse ("peepers") ont été insérées dans les sédiments du Lot, contaminés en Zn, Cd et Pb. La composition des eaux interstitielles évolue en fonction de la profondeur : le Fe et le Mn augmentent, les sulfates, phosphates, pH et Eh diminuent. Pour le Zn et le Cd, on observe un maximum de concentration quelques cm sous l'interface eau-sédiment. L'influence combinée du pH, des conditions oxydoréductrices et de la dégradation de la matière organique explique ces gradients contrastés.

Des expériences, au laboratoire, de resuspension de sédiments du Lot dans différentes conditions de pH et Eh montrent que les concentrations en Fe, Mn et Zn solubilisées dépendent principalement du pH et des conditions oxydoréductrices. Une solubilisation rapide pendant la première demi-heure d'agitation est suivie d'une décroissance presque aussi importante durant 120 h. Le carbone organique dissous semble jouer un rôle important dans le maintien du Pb en solution. Les risques de remobilisation importante de métaux lourds lors d'une remise en suspension de sédiments contaminés semblent faibles dans les conditions étudiées (gamme de pH, Eh et durée de l'expérience).

TABLE DES MATIERES

PREAMBULE

RESUME

1. INTRODUCTION	1
2. MATERIEL ET METHODES	2
2.1. Terrain	2
2.2. Laboratoire	2
3. RESULTATS.....	5
3.1. Eaux interstitielles au sein des sédiments en place	5
3.2. Remises en suspension des sédiments en laboratoire à différents pH	5
4. DISCUSSION.....	10
4.1. Travaux de terrain.....	10
4.2. Etudes de laboratoire.....	12
5. CONCLUSIONS	16
6. REMERCIEMENTS	17
7. BIBLIOGRAPHIE.....	18
LISTE DES TABLEAUX	20
LISTE DES FIGURES.....	21

1. INTRODUCTION

Dans les études des systèmes aquatiques pollués par les métaux, les sédiments sont très étudiés vu l'importance de leur rôle dans le fonctionnement de l'écosystème et leur potentialité comme indicateurs de la pollution métallique. Les problèmes éventuels de relargage des métaux associés à des sédiments contaminés remis en suspension (lors de crues, de dragages ou de vidanges de barrages) ou soumis à des variations physico-chimiques de la colonne d'eau (variations journalières de pH et O₂ dissous en milieu eutrophisé, déversement accidentel d'eau acide...) nécessitent toutefois une meilleure connaissance des mécanismes impliqués dans les échanges de métaux entre sédiment et eau, que celle-ci soit interstitielle ou qu'il s'agisse de la colonne d'eau.

L'étude des eaux interstitielles fait appel principalement à deux méthodologies, les membranes à dialyse ou "peepers" (Hesslein, 1976 ; Carignan, 1984) et la centrifugation (Carignan et al., 1985), les avantages spécifiques des membranes à dialyse par rapport à la centrifugation ayant été clairement établis (Carignan et al., 1985). Le risque potentiel induit par la remise en suspension de sédiments contaminés peut également être abordé par des manipulations de laboratoire. Les associations des métaux avec les sédiments peuvent notamment être étudiées par des techniques chimiques d'extractions séquentielles (Tessier et al., 1979). Ces techniques présentent cependant plusieurs inconvénients: définition purement opérationnelle des différentes fractions et manque de spécificité des attaques effectuées (Nirel et Morel, 1990 ; Tessier et Campbell, 1991), redistributions des éléments traces lors de la séquence d'extraction (Ajoyi et Vanloon, 1989 ; Belzile et al., 1989). D'autres expériences simples de laboratoire, où on suit les concentrations métalliques dissoutes et des paramètres clés du système, permettent également une certaine quantification des échanges sédiments-eau.

Nous avons couplé d'une part des études de terrain portant sur les eaux interstitielles du sédiment en place et d'autre part des remises en suspension au laboratoire dans des conditions contrastées de pH et de potentiel d'oxydo-réduction. Les sédiments choisis, dans le Lot, sont intéressants à plusieurs égards. Ils ont été soumis à une pollution historique très importante par le cadmium et le zinc (Say, 1978) et à des épisodes de pollutions accidentelles majeures (Mouvet et al., 1991), et le problème de leur remise en suspension peut se poser à plus ou moins long terme (Latouche et al., 1989).

Notre objectif est donc de quantifier les échanges sédiment/eau des éléments Fe, Mn, Cd, Pb et Zn à partir de sédiments contaminés afin d'une part d'évaluer le risque pour l'environnement que constitue la contamination métallique de ces sédiments et d'autre part de mettre en évidence les mécanismes géochimiques principaux intervenant dans ces échanges de métaux entre sédiments et eau.

2. MATERIEL ET METHODES

2.1. TERRAIN

Le site d'étude est situé sur le Lot à Bouillac rive gauche (en aval du Riou-Mort), dans une partie lente de 2 mètres de profondeur correspondant au canal de fuite de la chaussée située à Bouillac. L'étude des eaux interstitielles s'est effectuée par la méthode des "peepers" (plaque à dialyse), constitués exclusivement de plexiglass (Fig. 1). Ces peepers sont préparés au laboratoire sous atmosphère inerte. La membrane de porosité 0,45 μm (Gelman) est lavée par de l'acide acétique 1N pendant 24 heures pour éliminer les résidus éventuels d'ammoniaque ou de métaux. Elle est ensuite rincée dans de l'eau MilliQ et placée sur les alvéoles remplies d'eau MilliQ dont on élimine toute trace d'oxygène par bullage d'azote pendant 24 heures. Le 25 septembre 1990, deux peepers d'une longueur totale de 26 cm avec 30 alvéoles dont l'entraxe est de 5 mm ont été implantés par plongée à 1 mètre l'un de l'autre. Après 30 jours d'équilibration, les prélèvements au sein des alvéoles se font en éliminant tout contact avec l'air. Les échantillons sont conditionnés dans des tubes en plastique, ceux destinés aux anions contenant le volume d'HCl suprapur nécessaire pour l'obtention d'un pH inférieur à 2. Au laboratoire, les SO_4 et Cl sont mesurés par chromatographie ionique (Dionex 4500 I), les PO_4 par colorimétrie et les cations par ICP/MS. Le pH est mesuré dans l'heure qui suit le prélèvement grâce à une microélectrode permettant la mesure à l'abri de l'air sur un volume de l'ordre de 2 ml.

Pour les études de remise en suspension en laboratoire, une carotte de sédiments de 24 cm a été prélevée en juillet 1991 par carottage manuel. Cette carotte a été sectionnée sur place en 3 tronçons de 8 cm, glissés dans les boîtes en plastique sous flux d'azote et ramenés au laboratoire dans une glacière à 4°C avant d'être stockés 2 jours dans un frigo à 4°C.

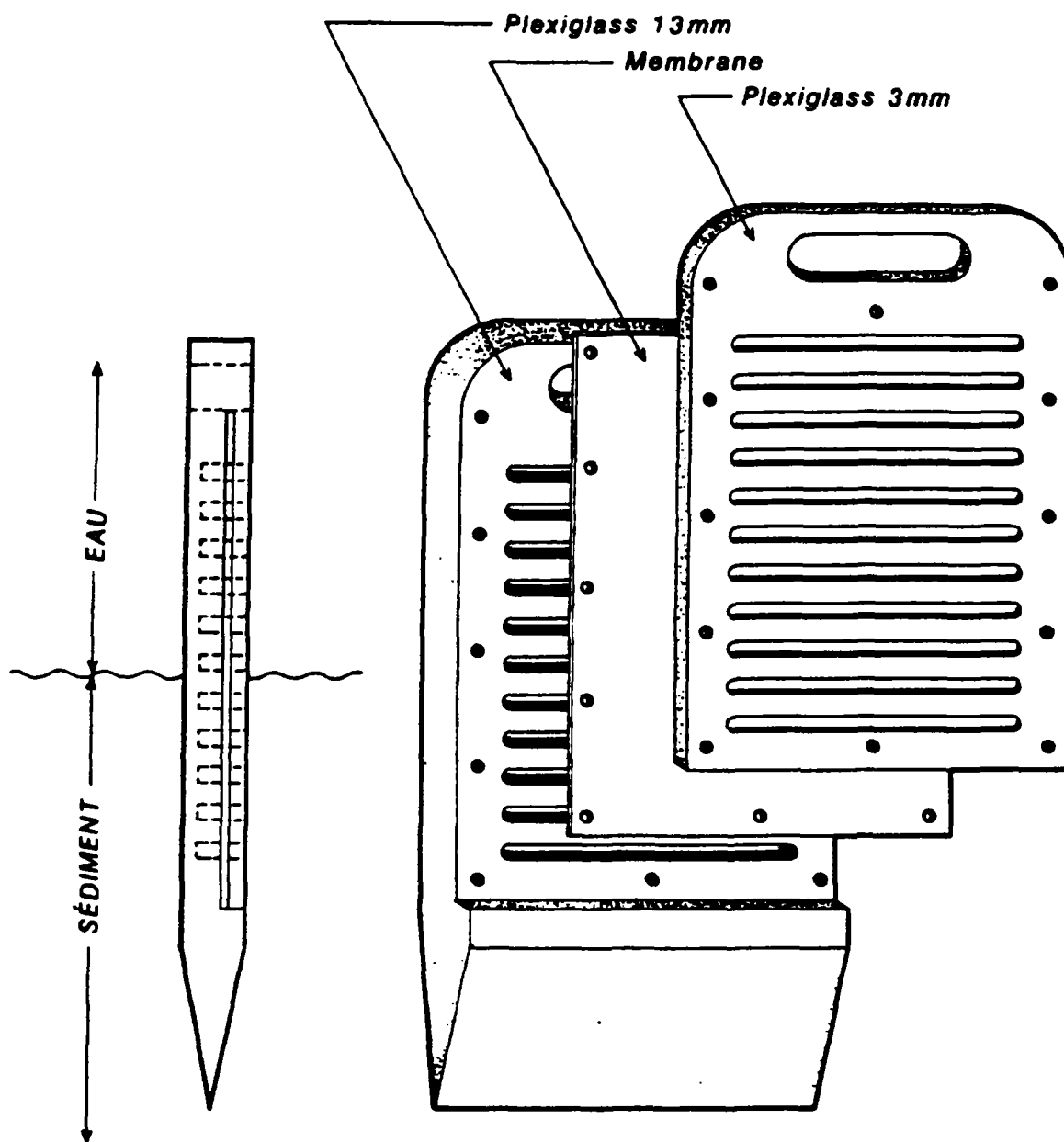
2.2. LABORATOIRE

Les remises en suspension ont été faites à partir de la section la plus superficielle de la carotte (0 à 8 cm) dont une analyse chimique complète a été effectuée par ICP. Le sédiment humide est passé sur un tamis nylon de 1 mm (Robbe et al., 1983) puis homogénéisé manuellement avant son utilisation. Le rapport solide/liquide retenu est de 0,4 g sec de sédiment pour 20 g d'eau (2 %). L'eau utilisée pour les remises en suspension est une eau reconstituée à partir d'eau MilliQ avec ajout des sels nécessaires à l'obtention d'une composition analogue à celle du Lot dans la zone considérée (Tableau 1).

Tableau 1 : Composition de l'eau utilisée pour les expériences de remise en suspension des sédiments en laboratoire (toutes les valeurs sont données en mg/l, sauf le pH)

pH	HCO	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO4	Fe, Mn, Zn, Pb
7,4	89,0	21,	6,5	10,	1,8	7,6	5,1	< 0,005

Figure 1 : Dispositif de plaque à dialyse utilisé pour l'étude des eaux interstitielles des sédiments en place.



En plus de l'eau du Lot reconstituée à un pH initial de 7,40, des remises en suspension ont été réalisées dans cette même eau, acidifiée par des ajouts variables de HNO₃. Pour obtenir des pH voisins de 6 et 5 pendant les premières heures, l'effet tampon des sédiments nécessite un pH initial de 2,85 et de 2,60 respectivement. Ces pH très acides gardent toutefois une valeur réelle pour le site d'étude, puisque des mesures effectuées dans la nappe aux alentours du crassier de Viviez, source principale de la pollution métallique du Lot, font état de pH de 3,5 (Biscaldi, 1987 ; Ricard et al., 1987). Au-delà des 4 premières heures, la neutralisation par les sédiments de l'acide ajouté entraîne une remontée du pH jusqu'à la neutralité.

Deux modes de remise en suspension ont été utilisés. Le premier consiste en une batterie de 6 réacteurs thermostatés à 25°C, chaque condition de pH étant dupliquée dans 2 réacteurs indépendants. Ces réacteurs sont munis d'un couvercle percé de plusieurs ouvertures permettant notamment le contact de la solution avec l'air ambiant (0,0345 % CO₂ et 21 % O₂). Le second mode de remise en suspension utilise des tubes en verre de 35 ml bouchés placés sur un tambour rotatif à 60 tours/minute (NewBrunswick TC-7). Chaque condition expérimentale est doublée dans deux séries de tubes indépendantes. Deux différences principales sont à noter par rapport aux réacteurs. D'une part les tubes étant bouchés, la réoxygénation de l'eau n'est possible qu'avec le faible volume d'air (15 ml) résiduel à l'intérieur du tube (contrairement aux réacteurs en contact constant avec l'atmosphère). D'autre part, chaque temps de prélèvement correspond à un tube alors qu'un même réacteur sert pour tous les temps de prélèvement.

La durée totale de l'expérience est de 120 heures, avec 6 temps de prélèvement répartis à 0, 0,5, 1, 4, 24, 48 et 120 heures. Les prélèvements de 6 ml du mélange eau-sédiment sont filtrés sur membrane en nitrate de cellulose de 0,45 µm de diamètre de pore. Les eaux filtrées sont conservées à 4°C, avec ajout de HNO₃ supra-pur jusqu'à pH 2 pour les tubes destinés à l'analyse des cations. Le pH et le Eh sont mesurés par sonde à chaque temps de prélèvement dans chaque réacteur ou tube. Les cations ont été analysés par spectrométrie d'absorption atomique ; Ca, Mg, Fe, Mn et Zn en flamme, Pb en four. Les anions Cl et SO₄ ont été mesurés par chromatographie ionique (Dionex 4500 I), le COD par oxydation couplée U.V. - persulfate et détection infra-rouge (Recomat Astro 2001).

Pour aider à l'interprétation des résultats, des diagrammes Eh-pH seront utilisés dans la discussion. Ils sont tracés à partir d'un logiciel mis au point au BRGM pour cette étude et basé sur les équations d'équilibre tirées de la littérature (Brookins, 1988 ; Drever, 1988 ; Garrels et Christ, 1967 ; Michard, 1988).

3. RESULTATS

3.1. EAUX INTERSTITIELLES AU SEIN DES SEDIMENTS EN PLACE

L'évolution dans la profondeur des sédiments est illustrée -figure 2a- pour le pH et le Eh -figure 2b- pour Na, Cl, PO₄ et SO₄, -figure 2c- pour Fe, Mn, Cd et Pb.

3.2. REMISES EN SUSPENSION DES SEDIMENTS EN LABORATOIRE A DIFFERENTS PH

La composition chimique du sédiment utilisé est donnée au tableau 2.

L'évolution en fonction du temps des paramètres mesurés dans les réacteurs ou dans les tubes est représentée aux figures 3 à 5. Toutes ces figures sont scindées en 2 parties, de 0 à 1 heure d'une part, de 4 à 120 heures d'autre part, de manière à visualiser les changements rapides et l'évolution à plus long terme.

Tableau 2 : Composition chimique de la fraction de sédiment < 1 mm utilisée pour les remises en suspension

pH	HCO	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO4	Fe, Mn, Zn, Pb
7,4	89,0	21,	6,5	10,	1,8	7,6	5,1	< 0,005

Fig. 2a : pH et Eh

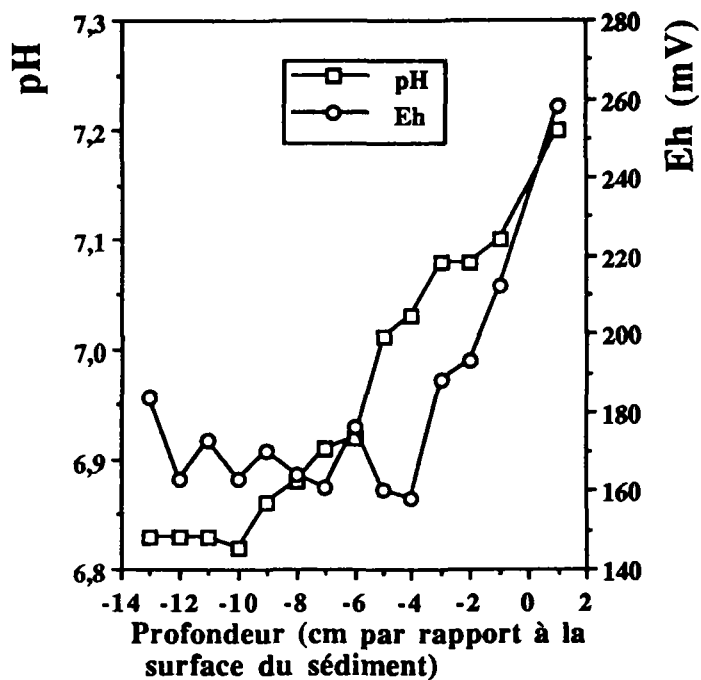


Fig. 2b : [Na] x 0,5 (μM) ; [Cl] x 0,5 (μM)
[PO₄] x 5 (μM) ; [SO₄] (μM)

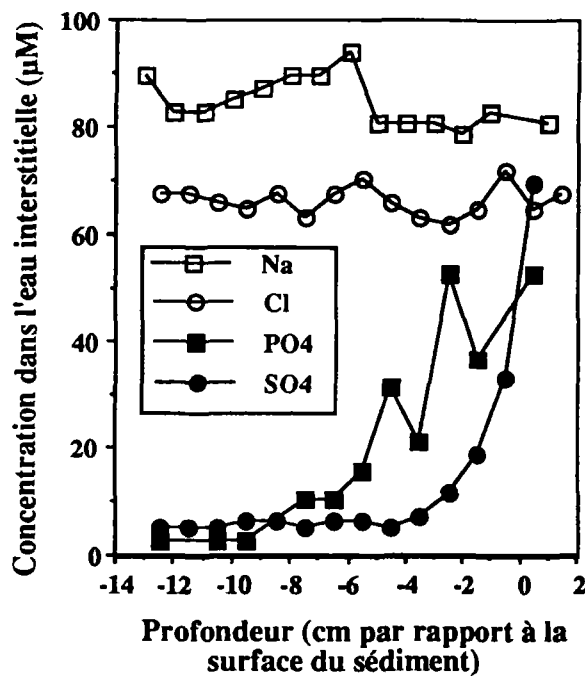


Fig. 2c : [Fe] x 0,1 (μM) ; [Mn] x 0,5 (μM)
[Cd] (nM), [Zn] x 10 (μM)

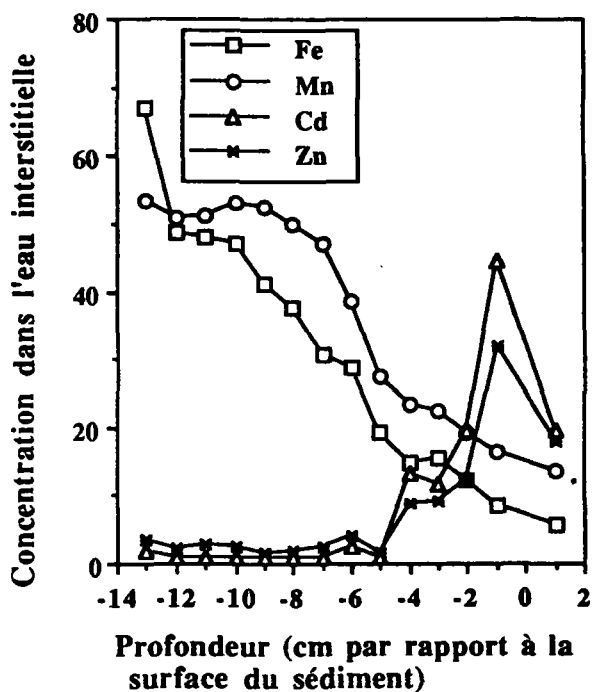


Figure 2 : Evolution de divers paramètres de l'eau interstitielle en fonction de la profondeur dans le sédiment.

Fig. 3a : pH dans les réacteurs

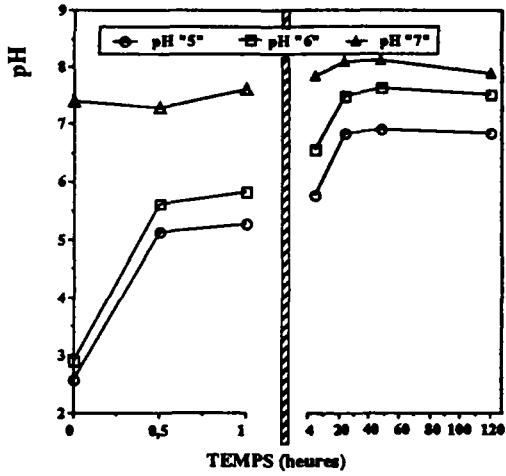


Fig. 3b : Eh dans les réacteurs

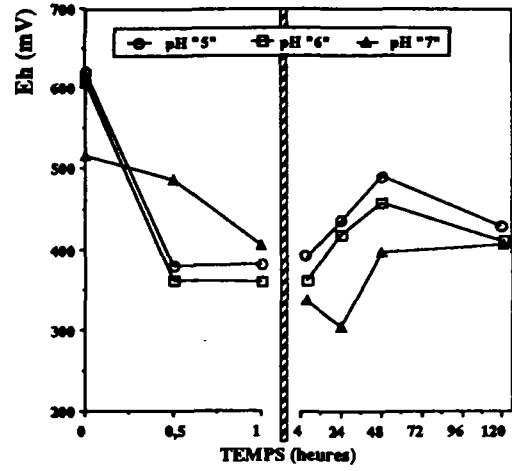


Fig. 3c : pH dans les tubes

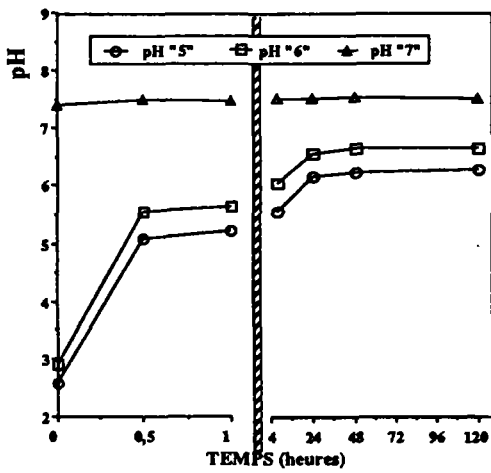


Fig. 3d : Eh dans les tubes

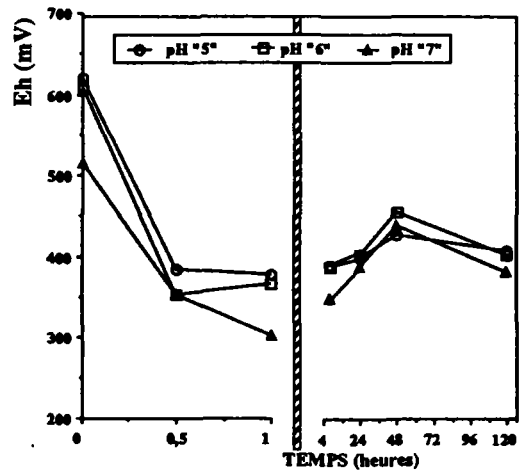


Figure 3 : Evolution du pH et du Eh dans l'eau du Lot reconstituée en fonction de la durée de remise en suspension des sédiments.

Fig. 4a : Fe

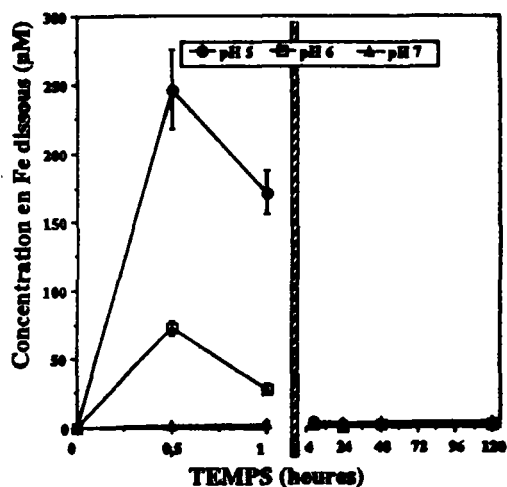


Fig. 4b : Mn

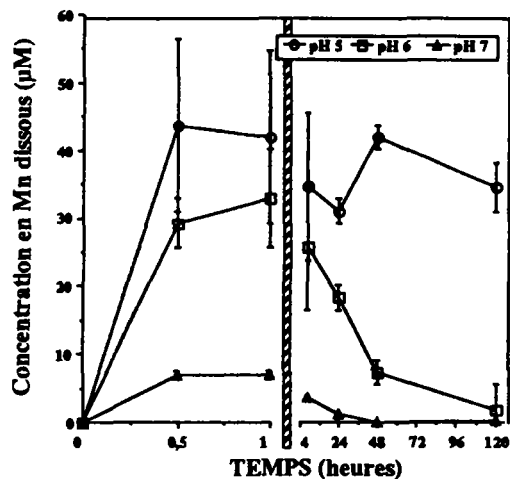


Fig. 4c : Pb

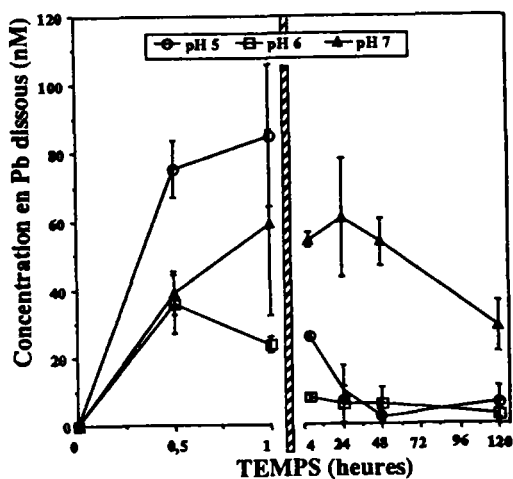


Fig. 4d : Zn

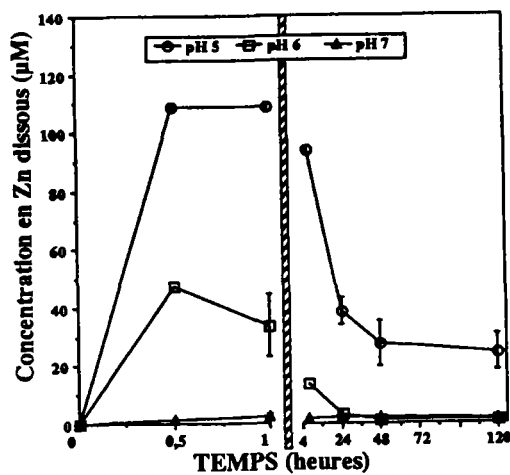


Figure 4 : Evolution dans les réacteurs des concentrations en métaux dissous dans l'eau du Lot reconstituée en fonction de la durée de remise en suspension des sédiments à différents pH.

Fig. 5a : Fe

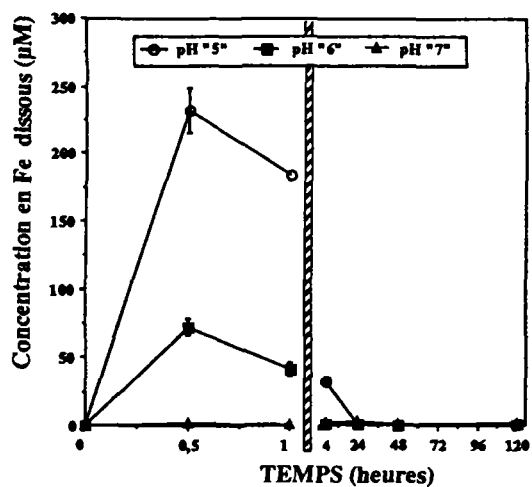


Fig 5b : Mn

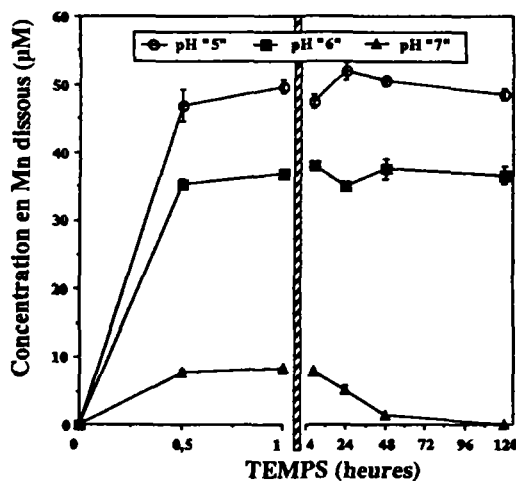


Fig. 5c : Pb

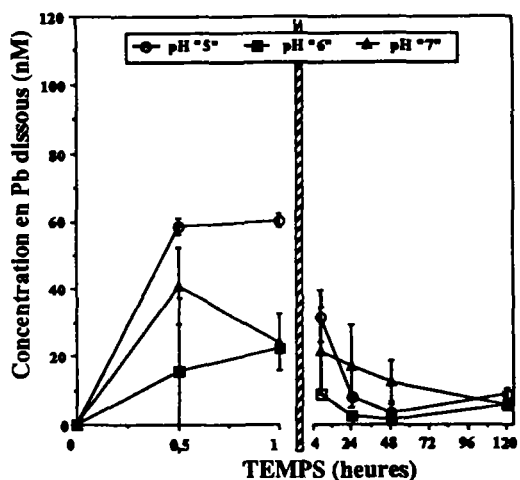


Fig. 5d : Zn

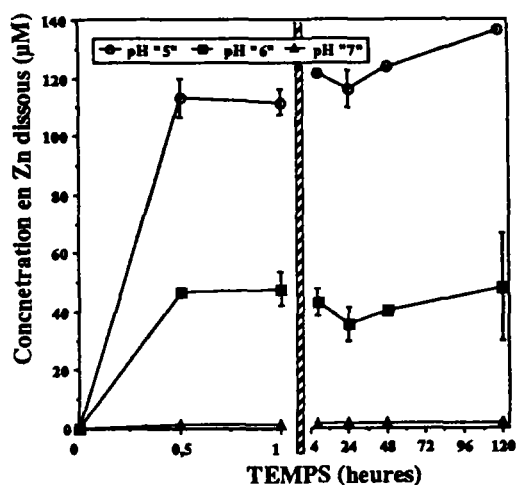


Figure 5 : Evolution dans les tubes des concentrations en métaux dissous dans l'eau du Lot reconstituée en fonction de la durée de remise en suspension des sédiments à différents pH.

4. DISCUSSION

4.1. TRAVAUX DE TERRAIN

La diminution du pH des eaux interstitielles en fonction de la profondeur a été fréquemment observée dans d'autres systèmes naturels (Boers et De Bles, 1991 ; Buddensiek et al., 1990). Cette acidification est attribuable à l'oxydation de la matière organique couplée à la réduction d'accepteurs d'électrons comme les sulfates ou les oxydes de Fe et Mn (Gaillard et al., 1987).

La réduction chimique d'oxydes associés à la phase solide est la cause la plus probable de l'augmentation des concentrations en Fe et en Mn en fonction de la profondeur. La réduction microbienne de Fe(III) en Fe(II) n'est thermodynamiquement probable qu'après l'épuisement de l'oxygène dissous et des nitrates, générateurs pour les microorganismes d'un plus grand gain d'énergie que la réduction du fer (Löfgren et Boström, 1989). Le flux diffusif de Fe à partir de la profondeur des sédiments semble d'ailleurs être un phénomène commun à beaucoup de systèmes aquatiques (Gubala et al., 1990).

Le maximum de concentrations en Zn et Cd (fig. 2-c) à 1 cm sous l'interface sédiment-eau n'est pas un artefact lors du prélèvement ou de l'analyse car le même type de profil a été observé dans le second peeper implanté, prélevé et analysé indépendamment (fig. 6). D'autre part, des observations analogues ont été rapportées pour Cu, Pb, Cr et Mn (Gaillard et al., 1986) et pour Fe (Löfgren et Boström, 1989; Watson et Frickers, 1990). Dans le cas du fer, une explication avancée est la rapidité de la cinétique d'oxydation de ce métal qui, couplée à des apports d'oxygène depuis la colonne d'eau et au flux de Fe à partir de la profondeur, peut entraîner un maximum en fer dissous à quelques millimètres de l'interface sédiment-eau (Löfgren et Boström, 1989 ; Gubala et al., 1990). Pour Cu, Pb, Cr et Mn, l'oxydation à faible profondeur de la matière organique des particules qui sédimentent peut s'accompagner d'une libération importante d'éléments traces (Gaillard et al., 1986). Le même phénomène peut expliquer nos observations, puisque les matières en suspension du Lot (Latouche et al., 1989) sont à la fois riches en Cd (0,61 mM/kg), Zn (38,0 mM/kg) et carbone organique (4,4 %).

Les flux diffusifs du Fe et Mn d'une part et du Cd et Zn d'autre part, traduisent la prédominance de deux phénomènes différents. Pour le Fe et le Mn, les flux sont clairement orientés du sédiment vers l'eau, et aucune zone particulière d'enrichissement ou d'appauvrissement n'est mise en évidence. Pour le Cd et le Zn, on observe un double flux, vers la profondeur et vers la surface, avec un maximum à faible profondeur traduisant probablement la libération de ces éléments à partir des matières en suspension les plus récemment sédimentées.

Les diagrammes pH-Eh prenant en compte les espèces hydroxylées, carbonatées et, pour Cd et Zn, sulfurées, montrent que la diminution du pH et du Eh mesurée entraîne bien un déplacement vers Fe(II) à partir de Fe(OH)₃ en fonction de la profondeur du sédiment. Par contre, l'évolution dans les premiers centimètres des diagrammes pH-Eh du Cd et du Zn ne correspond pas du tout aux observations in situ. Ceci renforce l'hypothèse d'association du Cd et Zn avec des ligands autres que hydroxyles, carbonates ou sulfures, en l'occurrence la libération de ces éléments à partir de la matière organique.

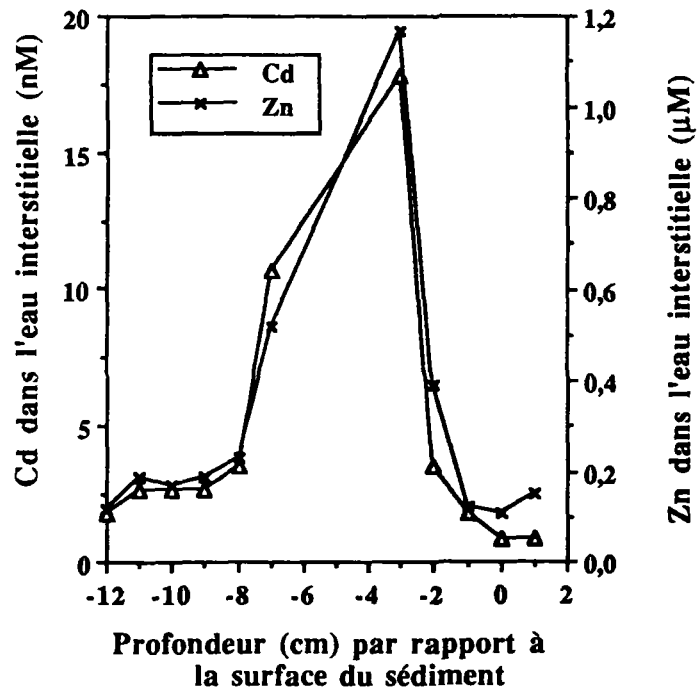


Figure 6 : Evolution du Cd et du Zn de l'eau interstitielle du second peeper en fonction de la profondeur dans le sédiment.

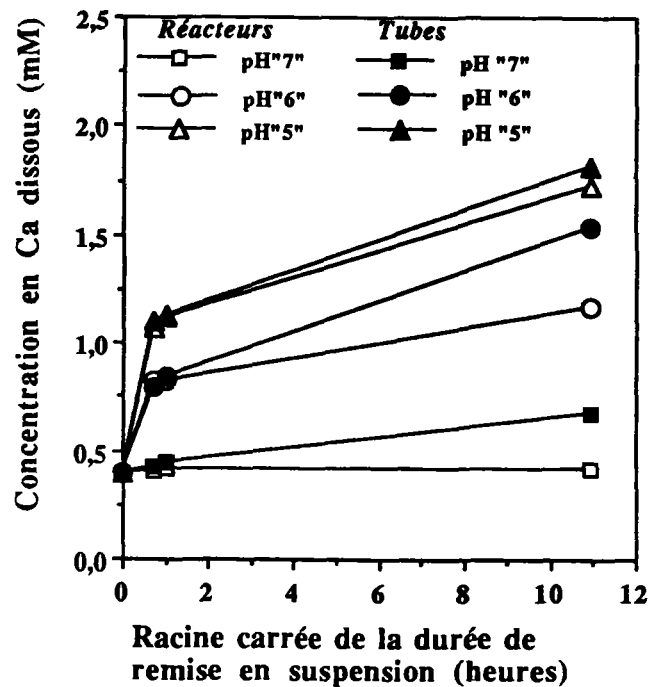


Figure 7 : Evolution dans les réacteurs et les tubes de concentrations en Ca dissous en fonction de la durée de remise en suspension des sédiments à différents pH.

4.2. ETUDES DE LABORATOIRE

Trois conditions de pH avaient été recréées. Celle à pH "7" devait correspondre à une remise en suspension purement physique dans une eau dont le pH corresponde à celui du Lot. Les valeurs observées, 7,4 - 8,0, montrent que les systèmes expérimentaux utilisés ont bien permis d'éviter des modifications importantes du pH malgré le fort rapport solide/liquide utilisé. Les deux autres conditions acides, pH "5" et pH "6", ont suivi une évolution beaucoup plus marquée en fonction du temps. La phase initiale de pH très acide est de courte durée. Elle est nécessaire à l'obtention après mélange des pH souhaités. Au-delà de la 4^{ème} heure, l'effet tampon du sédiment vis-à-vis de l'acidité introduite au départ dans la phase aqueuse entraîne une remontée du pH, nettement plus limitée dans les tubes que dans les réacteurs. Cette moindre remontée du pH dans les tubes peut s'expliquer par l'absence d'échanges gazeux avec l'atmosphère, contrairement aux réacteurs. En effet, le calcium dissous augmente significativement dans les tubes et les réacteurs (figure 7), ce qui traduit très probablement la dissolution de la calcite des sédiments (cf. tableau 2) suite à la forte acidification initiale du milieu. Le CO₂ résultant a pu s'échapper des réacteurs ouverts à l'atmosphère mais pas des tubes fermés, entraînant ainsi un maintien de conditions plus acides dans les tubes.

La diminution du potentiel redox traduit le caractère réducteur du sédiment utilisé, avec une consommation d'oxygène importante. L'effet combiné de l'agitation et des échanges avec l'air explique la remontée ultérieure du Eh, cette réoxygénation étant plus importante et plus rapide dans les réacteurs dont le contact avec l'atmosphère est nettement plus important que dans les tubes.

L'évolution des concentrations en éléments métalliques dissous (Figs. 4 et 5) peut s'expliquer par la prise en compte simultanée des variations de pH et Eh. Pour tous les éléments, les concentrations dissoutes sont d'autant plus élevées que le pH est faible et diminuent très rapidement après 0,5 heure avec la remontée du pH et du Eh. La seule exception est le Pb (figs. 4c et 5c), dont les concentrations dissoutes les plus élevées après 48 et 120 heures s'observent au pH le plus élevé.

Les diagrammes pH-Eh confirment l'importance de ces deux paramètres dans l'évolution des concentrations en métaux dissous. Pour le fer (fig. 8), c'est bien dès la première demi-heure que la conjugaison des valeurs de pH et Eh entraîne le Fe(II) dissous vers la forme insoluble Fe(OH)₃ dont l'importance ne fait ensuite qu'augmenter. Pour le manganèse également (figure 9), les diagrammes pH-Eh permettent de comprendre l'évolution des concentrations dissoutes observées et notamment le maintien de valeurs plus élevées dans les tubes (fig. 5b) que dans les réacteurs (fig.4b). Dès que le pH atteint des valeurs de l'ordre de 7,5 avec des potentiels redox de 400mV, la forme Mn(II) dissoute disparaît au profit de formes insolubles, MnOOH ou Mn₃O₄. C'est le cas des réacteurs pH "7" dès la 4^{ème} heure, pH "6" après 24 heures et pH "5" après 48 heures. Dans les tubes par contre, le pH étant resté plus bas que dans les réacteurs, le Mn reste sous forme dissoute pendant toute la remise en suspension, sauf à pH "7" où le seuil de solubilité est dépassé à partir de la 24^e heure suite à la remontée du Eh (cf. fig.3b). L'évolution des diagrammes pH-Eh du zinc (figure 10) est globalement analogue à celle du Mn.

L'évolution particulière du plomb dissous, dont les plus fortes concentrations sont observées à pH "7", peut être liée au rôle de la matière organique dissoute. En effet, la solubilité des métaux lors de désorptions à partir de sédiments en suspension peut diminuer avec les pH acides suite à la coagulation de colloïdes liant le métal aux acides humiques ou fulviques (Jackson et Skipper, 1978), cet effet étant particulièrement marqué pour le Pb, dont le rayon ionique est largement supérieur à celui du Fe, du Mn ou du Zn. Un comportement semblable a été observé pour le Cu, un autre métal qui présente aussi de fortes affinités avec la matière organique (Bourg, 1983).

Fig. 8a : Réacteurs pH "7"

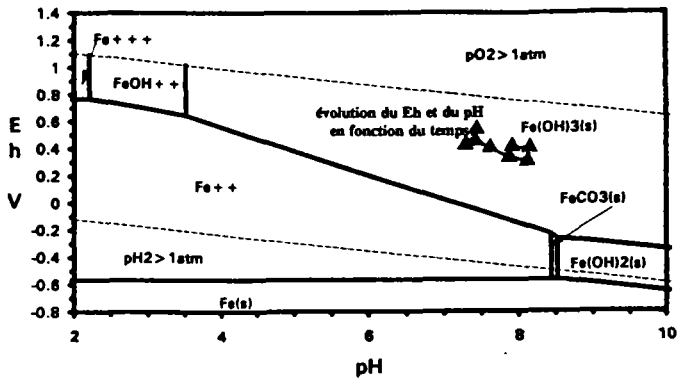


Fig. 8d : Tubes pH "7"

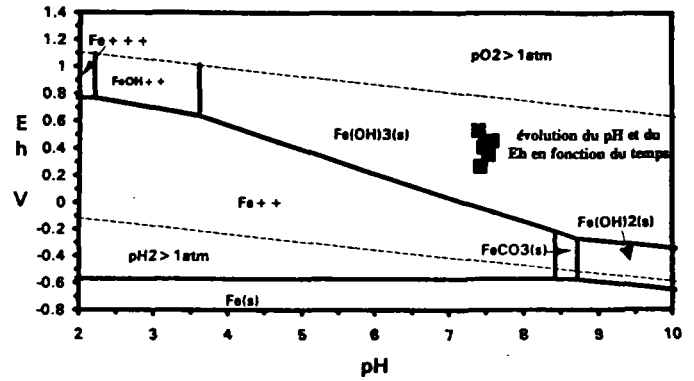


Fig. 8b : Réacteurs pH "6"

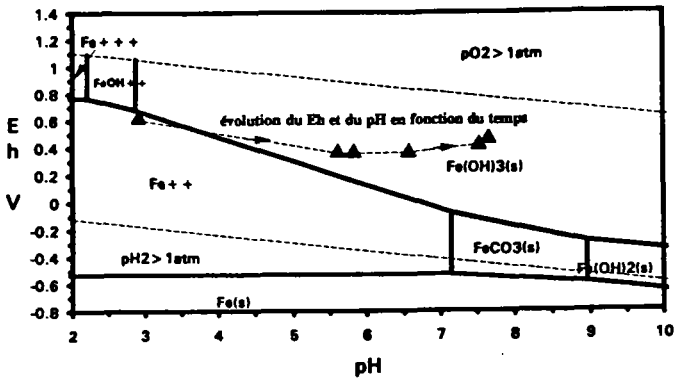


Fig. 8e : Tubes pH "6"

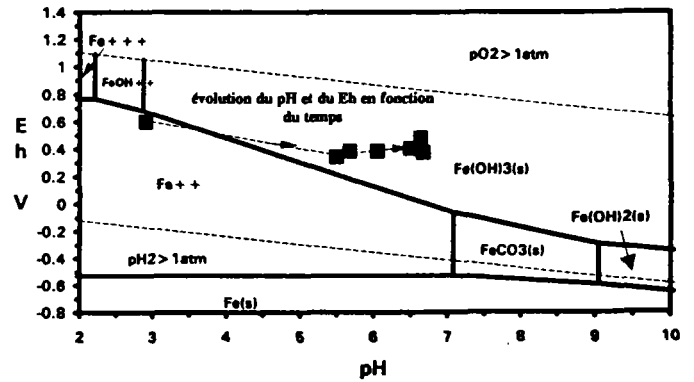


Fig. 8c : Réacteurs pH "5"

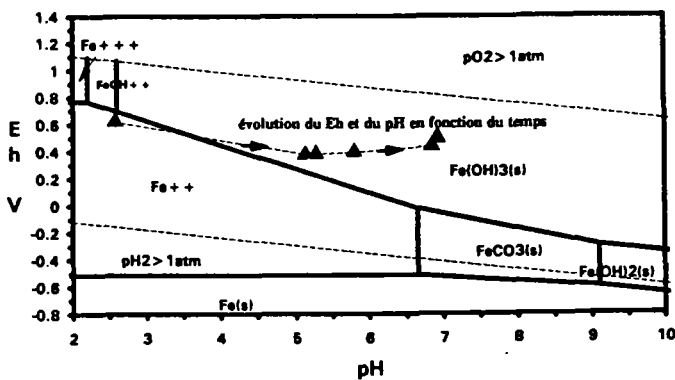


Fig. 8f : Tubes pH "5"

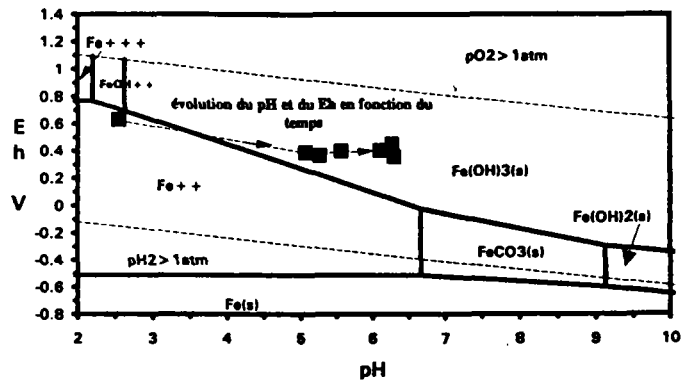


Figure 8 : Diagramme Eh-pH du Fe dans les tubes et les réacteurs aux différents moments de la remise en suspension des sédiments.

Fig. 9a : Réacteurs Mn pH "7"

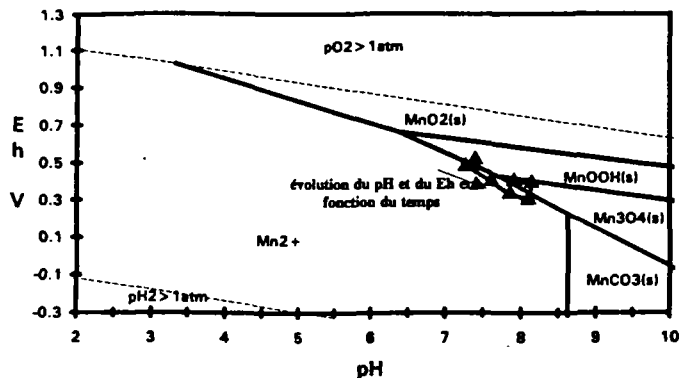


Fig. 9d : Tubes Mn pH "7"

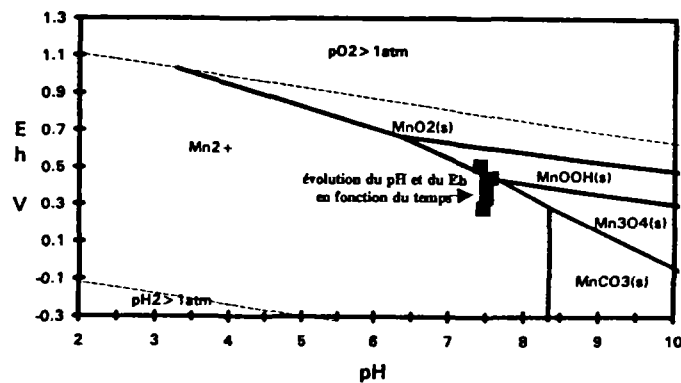


Fig. 9b : Réacteurs Mn pH "6"

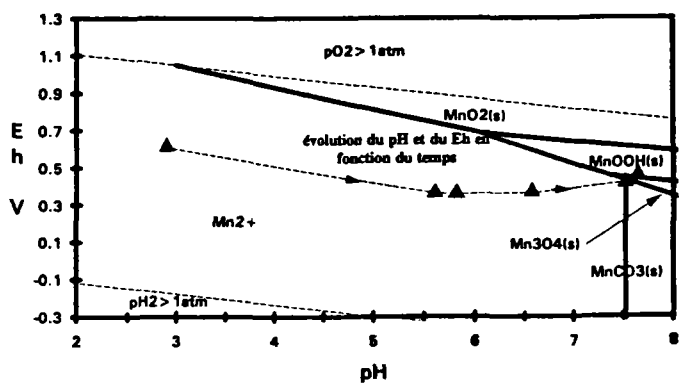


Fig. 9e : Tubes Mn pH "6"

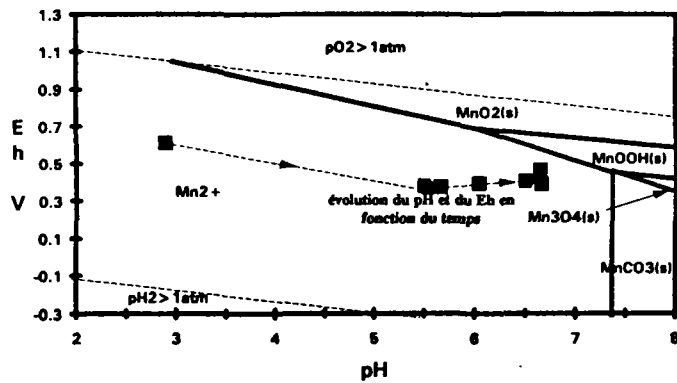


Fig. 9c : Réacteurs Mn pH "5"

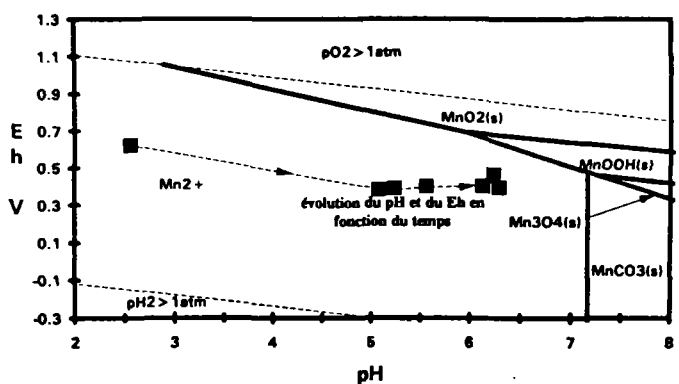


Fig. 9f : Tubes Mn pH "5"

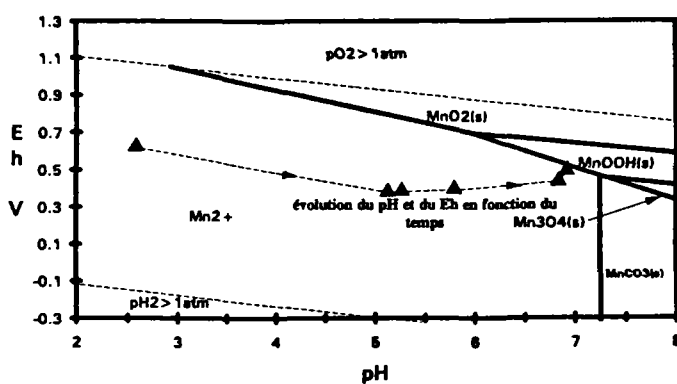


Figure 9 : Diagramme Eh-pH du Mn dans les tubes et les réacteurs aux différents moments de la remise en suspension des sédiments

Fig. 10a : Réacteurs Zn pH "7"

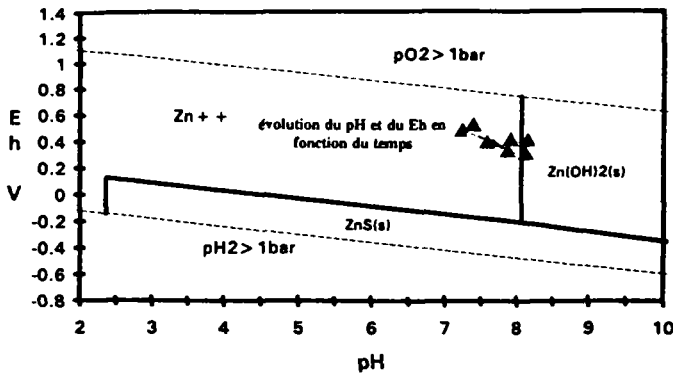


Fig. 10d : Tubes Zn pH "7"

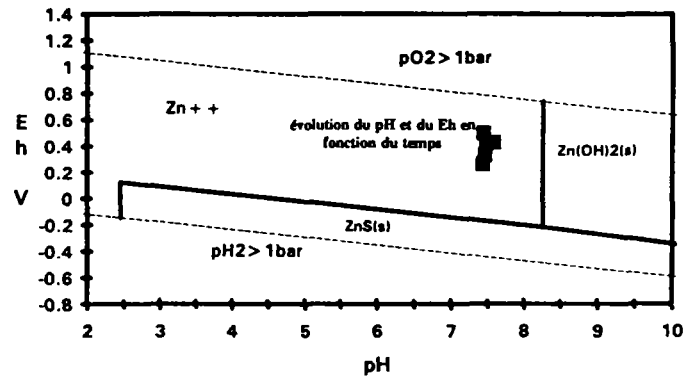


Fig. 10b : Réacteurs Zn pH "6"

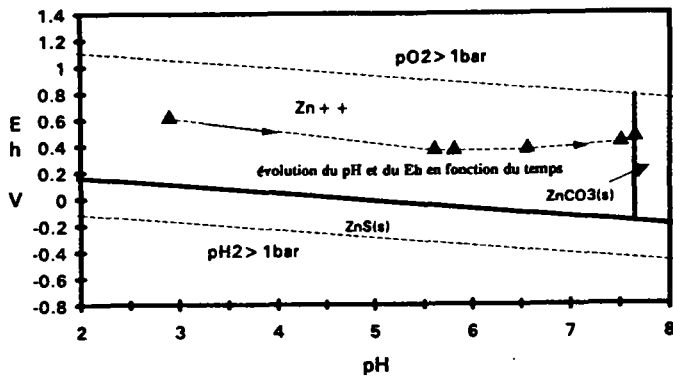


Fig. 10e : Tubes Zn pH "6"

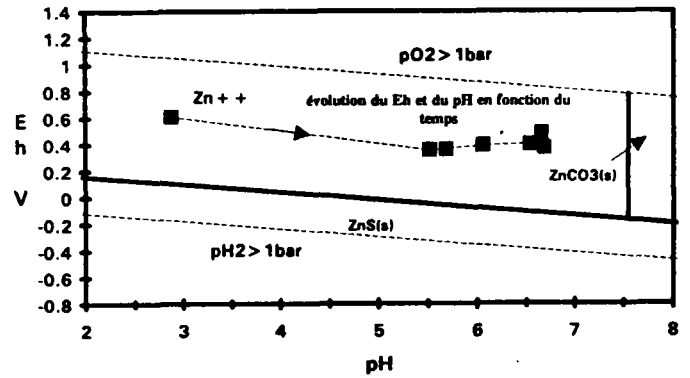


Fig. 10c : Réacteurs Zn pH "5"

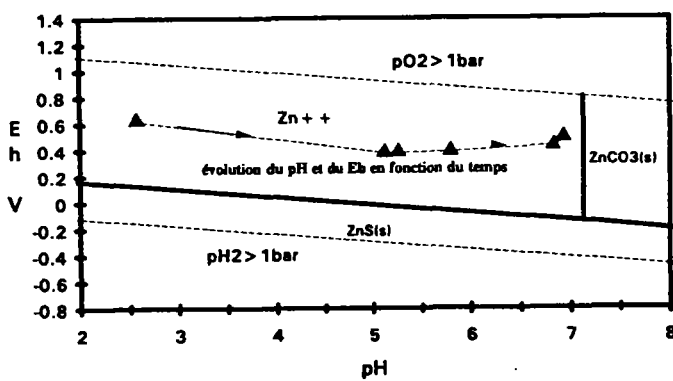


Fig. 10f : Tubes Zn pH "5"

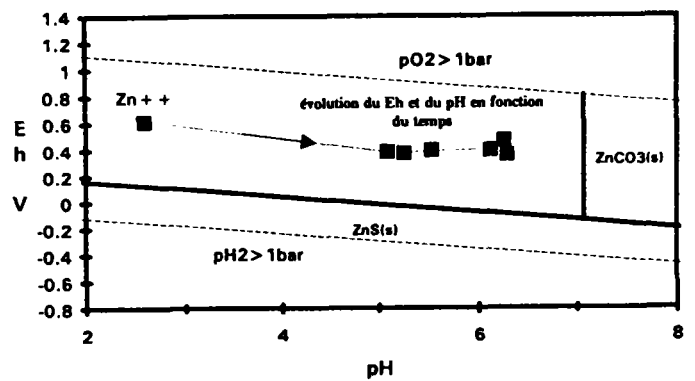


Figure 10 : Diagramme Eh-pH du Zn dans les tubes et les réacteurs aux différents moments de la remise en suspension des sédiments.

5. CONCLUSIONS

Les résultats des plaques à dialyse montrent que les sédiments contaminés en place peuvent être la source de flux métalliques vers les eaux de surface mais également vers la profondeur du sédiment, en dehors de toute évolution brutale induite du milieu. Dans un système comme le Lot, où des prélèvements importants d'eau souterraine destinée à l'eau potable sont effectués à proximité des berges, l'existence de ces flux montre l'importance du rôle protecteur joué par les dépôts sédimentaires eux-mêmes. Les mécanismes contrôlant le transfert à partir des sédiments varient suivant l'élément chimique considéré. Pour Fe et Mn, les phénomènes d'oxydo-réduction semblent prépondérants. Pour Cd et Zn, la dégradation de la fraction organique des matières en suspension récemment déposées joue un rôle important. Toutefois, l'existence de flux métalliques depuis le sédiment vers la colonne d'eau indique qu'une partie du métal associé aux matières en suspension qui sédimentent peut repasser dans la colonne d'eau. Dans ce cas, les sédiments du fond ne jouent donc pas le rôle d'un piège irréversible pour le Cd et le Zn mais se comportent plutôt comme une zone potentielle de transit, n'induisant en fait qu'un retard dans le transport de ces métaux.

Les remises en suspension en laboratoire montrent, à partir du sédiment utilisé et dans les conditions expérimentales reconstituées, un risque très limité d'apparition d'éléments toxiques en solution. Dans le cas du Fe, du Mn et du Zn, leur passage en solution peut être quantitativement important mais les phénomènes de précipitation et d'oxydo-réduction, couplés à la possible réadsorption sur les suspensions, entraînent leur rapide disparition de la phase dissoute. Seul le maintien d'un pH légèrement acide et d'un potentiel redox voisin de 400 mV permet le maintien en solution du Mn et du Zn libérés à partir des sédiments remis en suspension dans un milieu acide. Pour le plomb, un certain enrichissement de la phase dissoute peut être observé mais la faiblesse des concentrations observées, quelques dizaines de nanomoles, présente un risque toxicologique mineur.

6. REMERCIEMENTS

Le travail présenté résulte d'un financement du SRETIE du Ministère de l'Environnement (opération n° 237 01 90 40018, subvention n° 90019) complété par une dotation équivalente de fonds propres de la Direction Scientifique du BRGM, programme EG45, Micropolluants métalliques.

7. BIBLIOGRAPHIE

AJAYI S.O. et VANLOON, G.W., 1989 - Studies on redistribution during the analytical fractionation of metals in sediments. *The Science of the Total environment*, 87/88, 171-187.

BELZILE N., LECOMTE P. et TESSIER A., 1989 - Testing readsorption of the trace element during partial extraction of bottom sediment. *Environmental Science and Technology*, 23, 1015-1023.

BOERS P. et DE BLES F., 1991 - Ion concentrations in interstitial water as indicators for phosphorus release processes and reactions. *Water Research*, 25 (5), 591-598.

BISCALDI R., 1987 - Pollution du Lot par le crassier de la Sté Vieille Montagne, S.A. à Viviez (Aveyron). Synthèse bibliographique préliminaire. Rapport 87 SGN 369 MPY. BRGM, Avenue Pierre-Georges Latécoère, 31400 Toulouse.

BOURG A., 1983 - Role of fresh water/sea water mixing on trace metal adsorption phenomena. In "Trace Metals in Sea Water", C.S. WONG, E. BOYLE, K. BRULAND, J. BURTON et E. GOLDBERG, eds., Plenum Press, 195-208.

BROOKINS D.G., 1988 - Eh-pH diagrams for geochemistry. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 176 p.

BUDDENSIEK V., ENGEL H., FLEISCHAUER-ROSSING S., OLBRICH S. et WACHTLER K., 1990 - Studies on the chemistry of interstitial water taken from defined horizons in the fine sediments of bivalve habitats in several northern German Lowland waters. I: Sampling techniques. *Arch. Hydrobiol.*, 119 (1), 55-64.

CARIGNAN R., RAPIN F. et TESSIER A., 1985 - Sediment porewater sampling for metal analysis : A comparison of techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 2493-2497.

CARIGNAN R., 1984 - Interstitial water sampling by dialysis : Methodological notes. *Limnol. Oceanogr.*, 29, 667-670.

DREVER J.I., 1988 - The geochemistry of natural waters. Prentice Hall, New Jersey 2, 432 p.

GAILLARD J.F., SARAZIN G., PAUWELS H., PHILIPPE L., LAVERGNE D. et BLAKE G., 1987 - Interstitial water and sediment chemistries of lake Aiguebelette (Savoie, France). *Chemical Geology*, 63, 73-74.

GAILLARD J.F., JEANDEL C., MICHARD G., NICOLAS E. et RENARD D., 1986 - Interstitial water chemistry of Villefranche Bay Sediments : Trace metals diagenesis. *Marine Chemistry*, 18, 233-247.

GARRELS R.M. et CHRIST C.L., 1967 - Equilibres des minéraux et de leurs solutions aqueuses. Gauthier-Villars, 335 p.

GUBALA C.P., ENGSTROM D.R. et WHITE J.R., 1990 - Effects of iron cycling on ²¹⁰Pb dating of sediments in an Adirondack Lake, USA. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 47 (9), 1821-1829.

HESSLEIN R.H., 1976 - An in situ sampler for close interval pore water studies. *Limnology and Oceanography*, 21, 6, 912-914.

JACKSON K.S. et SKIPPEN G.B., 1978 - Geochemical dispersion of heavy metals via organic complexing : a laboratory study of copper, lead, zinc, and nickel behaviour at a simulated sediment-water boundary. *Journal of Geochemical Exploration*, 10, 117-138.

LATOUCHE C., JOUANNEAU J.M. et PHILIPPS I., 1989 - Etude de la distribution du cadmium dans les bassins de la Dordogne, de la Garonne et du Lot. Rapport de convention E/19/87, Agence de l'Eau Adour-Garonne, 70 p.

LOFGREN S. et BOSTROM B., 1989 - Interstitial water concentrations of phosphorus, iron and manganese in a shallow, eutrophic swedish lake - Implications for phosphorus cycling. *Water Research* 23(9), 1115-1125.

MICHARD G. 1989 - Equilibres chimiques dans les eaux naturelles. Editions Publisud, 357 p.

MOUVET C., MORHAIN E., SUTTER C., et COUTURIEUX N., 1992 - Aquatic mosses for the detection and follow-up of accidental discharges in surface waters. *Water Air and Soil Pollution*, sous presse.

NIREL P.M.V. et MOREL F.M.M., 1990 - Pitfalls of sequential extractions. *Water Research*, 24, 8, 1055-1056.

RICARD J., MOREAU F. et GRECH B., 1987 - Etude hydrogéologique et hydrochimique de la plaine alluviale du Riou Viou et de l'Enne, Viviez (12). Rapport 87 SGN 424 MPY. BRGM, Avenue Pierre Georges Latécoère, 31400 Toulouse.

ROBBE D., 1981 - Pollution métallique du milieu naturel. Guide méthodologique de leur étude à partir des sédiments. LCPC rapport N° 104, 83 p.

ROBBE D., DIVET L. et MARCHANDISE P., 1983 - Influence du tamisage sur les teneurs en éléments métalliques observés dans les sédiments. *Environmental Technology Letters*, vol. 4, 27-34.

SAY P., 1978 - Le Riou-Mort, affluent du Lot pollué par les métaux lourds. 1 - Etude préliminaire de la chimie et des algues benthiques. *Annales de Limnologie*, 14, 113-131.

TESSIER A., CAMPBELL P.G.C. et BISSON M., 1979 - Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51 (7), 844-851.

TESSIER A., et CAMPBELL P.G.C., 1991 - Comment on "Pitfalls of sequential extraction", *Water Research*, 25, 1, 115-117.

WATSON P.G., et FRICKERS T.E., 1990 - A multilevel, in situ pore-water sampler for use in intertidal sediments and laboratory microcosms. *Limnology and Oceanography*, 35 (6), 1381-1389.

WINGER P.V. et LASIER P.J., 1991 - A vacuum-operated pore-water extractor for estuarine and freshwater sediments. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 21, 321-324.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Composition de l'eau utilisée pour les expériences de remise suspension des sédiments en laboratoire (toutes les valeurs sont données en mg/l, sauf le pH).....	2
Tableau 2 : Composition chimique de la fraction de sédiment < 1 mm utilisé pour les remises en suspension	5

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Dispositif de plaque à dialyse utilisé pour l'étude des eaux interstitielles des sédiments en place	3
Figure 2 : Evolution de divers paramètres de l'eau interstitielle en fonction de la profondeur dans le sédiment	6
Figure 3 : Evolution du pH et du Eh dans l'eau du Lot reconstituée en fonction de la durée de remise en suspension des sédiments	7
Figure 4 : Evolution dans les réacteurs des concentrations en métaux dissous dans l'eau du Lot reconstituée en fonction de la durée de remise en suspension des sédiments à différents pH.....	8
Figure 5 : Evolution dans les tubes des concentrations en métaux dissous dans l'eau du Lot reconstituée en fonction de la durée de remise en suspension des sédiments à différents pH	9
Figure 6 : Evolution du Cd et du Zn de l'eau interstitielle du second peeper en fonction de la profondeur dans le sédiment	11
Figure 7 : Evolution dans les réacteurs et les tubes de concentrations en Ca dissous en fonction de la durée de remise en suspension des sédiments à différents pH	11
Figure 8 : Diagramme Eh-pH du Fe dans les tubes et les réacteurs aux différents moments de la remise en suspension des sédiments.....	13
Figure 9 : Diagramme Eh-pH du Mn dans les tubes et les réacteurs aux différents moments de la remise en suspension des sédiments.....	14
Figure 10 : Diagramme Eh-pH du Zn dans les tubes et les réacteurs aux différents moments de la remise en suspension des sédiments	15