N° d'ordre 40914

THESE
Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

De
L'Université Lille1- Sciences et Technologies
Ecole Doctorale des Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement
U.F.R. de chimie

Spécialité : Optique, Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

Présentée par

Mariam HAMZEH

Dynamique, comportement et toxicité des éléments traces métalliques à l'interface eau-sédiment dans l'estuaire de la Seine

Jean-Claude FISCHER - Professeur Université Lille1	Président
Jalal HALWANI - Professeur Université Libanaise	Rapporteur
Ahmed ADDOU - Professeur Université de Mostaganem	Rapporteur
Jérôme CACHOT - Professeur Université Bordeaux 1	Examinateur
Baghdad OUDDANE - Professeur Université Lille1	Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens avant tout à adresser mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse le professeur Baghdad Ouddane qui a assumé la lourde tache de me diriger durant mon séjour en France, toujours prêt à partager son savoir et ses qualités de scientifique. Je tiens à le remercier très amicalement pour sa confiance et ses encouragements. Sans son soutien et ses conseils pendant ces années, je ne serais peut-être jamais arrivée à ce stade. Merci pour la grande liberté qu'il m'a accordé dans mes recherches. Les années passées dans le laboratoire ont été une grande chance pour moi, j'ai eu la possibilité d'apprendre non seulement les valeurs indispensables pour mener un travail de recherche, mais également la vraie définition du professionnalisme et de l'engagement.

J'adresse mes sincères remerciements à M. Fischer, Professeur émérite à l'université Lille1 qui m'a fait l'honneur d'accepter de participer au jury de cette thèse et de le présider.

Mes sincères remerciements vont à M. Jalal Halwani pour son soutien scientifique et moral et pour le temps qu'il a consacré depuis la fin de mes études universitaires. Je le remercie de m'avoir fourni d'excellents conseils logistiques et scientifiques. Je remercie vivement le professeur Ahmed Addou d'être rapporteur et pour le temps qu'il a consacré pour juger avec rigueur le manuscrit de thèse.

Je tiens aussi à exprimer mes plus vifs remerciements au Professeur Jérôme Cachot, Coordinateur du projet ToxSeine, pour son accueil et pour l'opportunité qu'il m'a offert pour effectuer les analyses de toxicité dans son laboratoire à l'Université de Bordeaux. Je le remercie aussi pour sa participation au jury, d'avoir accepté d'examiner mon mémoire et pour les nombreuses suggestions pour la correction de mon manuscrit.

Les fructueuses collaborations, avec les autres équipes de recherche intervenant dans le Programme de Recherche Seine-Aval, ont été essentielles à l'élaboration de cette thèse. Je tiens à remercier les acteurs du programme Seine-Aval IV et particulièrement les membres du projet TOXSEINE : Jérôme Cachot, Ludovic Vicquelin, Christelle Clérandeau, Joëlle Forget-Leray, Julien Deloffre. Plus particulièrement à Christelle de LCPC de Bordeaux pour ses aides dans mes analyses Microtox.

Je remercie toute l'Equipe Chimie Marine de m'avoir chaleureusement accueilli pendant ces trois ans. Je commence ainsi par remercier très sincèrement le « **Chef** » Michel Wartel, Professeur émérite, pour ses aides dans la correction de mon manuscrit. Je le remercie pour ses conseils scientifiques et ses qualités humaines qui en font de lui une personne que j'estime profondément. Ses conseils scientifiques toujours parfaits, sa gentillesse permanente et son insatiable envie de communiquer « *alors …ca marche la manip !!!* ».

Je tiens tout particulièrement à remercier Dr. Gabriel Billon de m'avoir fait bénéficier de ses connaissances scientifiques et techniques. Merci également à Dr. Abdel Boughriet pour ses conseils scientifiques et sa gentillesse.

Un grand merci à Christine Grare, notre guide au laboratoire et pour sa gentillesse, merci surtout à Romain pour son aide technique précieuse en analyses par ICP-AES, toujours prêt à m'aider. Un grand merci à David l'Ingénieur de Recheches au laboratoire pour son aide dans les analyses à l'ICP-MS.

Merci aux camarades de laboratoire que j'ai eu la chance de les rencontrer pendant ces trois ans, sans eux tout aurait été nettement plus fade : Sopheak (Maître de conférences) un grand Merci pour ta présence, merci pour les belles soirées et les nems spéciaux que tu prépares et pour la confiance que tu m'as accordée … on a bien crié à Asterix « *tu va sincèrement me manquer!!!...* » (Bonne chance dans ta vie professionnelle et personnelle).

Docteur Beatriz, j'ai été très heureuse de partager avec toi dans le bureau, toujours prête à m'entendre, merci pour ton amitié, ton soutien et tes précieux conseils dans les moments difficiles (*laisses toujours le chauffage allumé : ben oui il fait froid*).

Je remercie aussi vivement M. Ludovic Lesven (Maître de conférences) merci pour l'ambiance familial dans le bureau, ta bonne humeur et pour toutes les conversations scientifiques. Je pense également à Adeline (actuellement Maître de conférences à l'université de Limoges) qui a partagé avec moi le bureau pendant deux ans, merci pour les nombreuses discussions scientifiques et pour ton aide.

Avec beaucoup de sincérité aussi, je voudrais remercier les docteurs : Saint-Charles, Milada, et les doctorants : Kader merci pour ton aide, ta patience et tes explications en statistique, bon courage pour la suite, docteur !!! Merci également à Mirna et son aide en anglais pour les articles, encore merci à Pierre-Jean, Oscar, Emilie, Farah et Racha, bon courage pour la fin de la thèse.

Merci à tous pour votre gentillesses et pour toutes les activités hors-labo (ciné, gym, badminton, Disney, Asterix…) et les pots délicieux.

Je n'oublie pas Laurence Cousin, la secrétaire de notre laboratoire merci pour avoir fait le nécessaire pour la gestion de mes nombreuses missions de prélèvements, de congrès… et aussi merci pour ta gentillesse journalière. Merci aussi à Sita l'ancienne secrétaire du labo (j'oublierai jamais le jus de gingembre).

Je remercie très chaleureusement avec toute sincérité Catherine Ouddane merci pour le soutien moral, son support et ses précieux conseils m'ont toujours redonné le courage dans les moments difficiles. Un grand merci pour ta présence ton soutien et ta gentillesse. Un grand merci à Ahmed Semmoud pour ses critiques et ses blagues.

Je remercie l'ensemble des chercheurs de l'école doctorale SMRE avec qui j'ai eu l'occasion de travailler dans le cadre de l'association adocSMRE et dans le cadre des sorties pour la chimie (chimie itinérante et A la chimie), notamment Vincent, Stéphanie, Nazek, Bea, Mattias, Alex…

Mes plus profonds remerciements vont à mes amies : Leila, Ola, Racha, Diala pour m'avoir fait partager leur joie de vivre malgré les moments difficiles c'était des moments extraordinaires avec vous, merci mes fidèles amies pour votre soutien quotidien, merci du fond du cœur pour votre présence. Je n'oublie jamais que vous m'avez tendu la main un jour avec espoir. Je vous souhaite à toutes une fin de thèse avec succès et une vie pleine de bonheur avec beaucoup d'amour…. Très très grand grand merci.

Merci aussi à Marianne et bonne continuation pour ta thèse. Rania un grand merci pour ton soutien durant ces années.

A ne pas oublier tous mes amis libanais à Lille, merci à Marwan, Alain, Najate, Layal, Nazek, Khaled, Simona, Rayan, Hussein, Mirvat, Amani et Carole : bon chance dans les études et dans la vie. Un grand merci aussi à Hind, Assia et Ibtissam.

Cette thèse n'aurait jamais réussi sans le soutien de mes professeurs à l'université libanaise merci à vous tous Moemen Baroudi, Fouad Daboussi et Azam Rifi et Monzer Hamze.

je n'oublierais jamais toutes les personnes rencontrées au cours de ces trois années à la résidence Triolo et qui m'ont apporté énormément de joie, d'amitié, de la confiance et beaucoup de courage. Mes copines algériennes : Leila (une copine pour toujours : fini le stress…), Amal (merci pour tout), Karima, Nawal,….). Le groupe latino (Séléné, Daniel, Ricardo, Hugo, Oscar, Francisco….) un grand merci pour vous.

Je remercie mes amis au pays (Hoda, Marwa, Amar, Rawya et Rola…) merci pour leur confiance, pour leur encouragement et pour les belles vacances d'été au Liban.

Un grand merci également à toutes mes copines Hadeel, Nawal, Wissal, Dania, Soumaya, Amira, Batoul, Ola, Alaa, Dina, Nada, Nour… loin géographiquement mais qui ont contribués à leur manière à ma réussite, merci de m'avoir encouragé lors des moments dures et supporter ma folie tous les jours.

Pour finir, je remercie du fond du cœur mes parents, ma famille et ma grand-mère qui m'ont apporté l'amour et le soutien illimité pendant tout le long de ma thèse et de ma vie. C'est eux, qui m'ont toujours encouragé dans tout ce que j'ai fais. Un dernier grand Merci à ma sœur Iman et mes frères pour leur grande affection et leur soutien constant grâce à leur présence j'ai pu affronter les difficultés.

Fini la thèse !!!!.....

Sommaire

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale……..19

Chapitre I. Histoire de la contamination métallique dans l'estuaire de la Seine.....27

I.1. Sources des éléments traces métalliques dans l'estuaire de la Seine.....28

I.1.1. Sources anthropiques.....29

I.1.2. Liste des éléments traces métalliques 31

I.2. ETM dans le compartiment sédimentaire : Cycle biogéochimique, distribution et devenir.....33

I.2.1. La diagenèse précoce 34

I.3. Chimie aux interfaces : la partition des ETM entre les phases dissoute et particulaire 38

I.3.1. Les phases porteuses 38

I.3.2. La mobilité des métaux dans le système aquatique et les facteurs associés 40

I.4. Risque écologique due à la présence des ETM : biodisponibilté et toxicité 47

I.4.1. Effets toxiques des métaux.....47

I.4.2. Risque lié aux sédiments contaminés par les métaux.....49

I.4.3. Les bioessais utilisés.....50

I.5. Conclusion.....51

Chapitre II. Présentation du Site d'étude : estuaire de la seine 55

II. 1. Contexte et cadre de l'étude 55

II. 2. L'estuaire : situation géographique et climatique.....57

II.3. Origines des sédiments dans la seine (apports).....59

II.4. Localisation et descriptions des sites de prélèvement.....62

II.4.1. Poses 62
II.4.2. Oissel 64
II.4.3. La Bouille 65
II.4.4. Rouen : un port depuis toujours.....65
II.4.5. Duclair 68
II.4.6. Caudebec.....68
II.4.7. Quillebeuf 69
II.4.8. Vasière Nord 70
II.4.9. La Risle 71
II.5. Conclusion 73

Chapitre III. Evaluation de la qualité de contamination métallique des carottes sédimentaires et du risque de mobilité des métaux contenus. 77

III.1. Méthodologie et protocoles analytiques d'études des sédiments 78
III.1.1 Techniques de prélèvement et d'échantillonnage des carottes sédimentaires.....78
III.1.2. Découpage des carottes sédimentaires.....80
III.1.3. Caractérisation de la phase solide sédimentaire.....82
III.1.3.1.Granulométrie.....**82**
III.1.3.2. Carbone.....**83**
III.1.3.3. Détermination des teneurs totales en éléments majeurs et traces **83**
III.1.3.4. Détermination du mercure total dans la phase solide.....**83**
III.1.3.5. Fraction réactive des métaux.....**84**
III.1.3.5. Sulfures fraichement précipités AVS.....**85**
III.1.3.7. Bioessais : Le test Microtox®.....**86**
III.2. Caractérisation de la carotte : Darse de Docks à Rouen.....89
III.2.1. Granulométrie.....89
III.2.2. Etat de la contamination métallique de la carotte.....90
III.2.2.1. Répartition vertical des éléments traces métalliques.....**91**
III.2.2.3. Indice de géoaccumulation **93**
III.2.2.4. Traitement statistiques des données **96**
III.2.2.4. Etude de la disponibilité des métaux et l'état de la toxicité des sédiments.....**97**
III.3. Caractérisation de la carotte «la Risle».....103
III.3.1. Caractéristiques physico-chimiques et granulométrie des sédiments 103
III.3.2. Etude de la distribution verticale des concentrations en métaux traces : 105

III.3.3. la disponibilité des ETM dans la carotte de la Risle 108
III.4. Conclusion 110

Chapitre IV. ETM dans les sédiments superficiels de l'estuaire de la Seine.....113

IV.1. Sédiments superficiels : prélèvement et protocole d'étude 113
IV.1. 1. Echantillonnage et transport des sédiments 113
IV.1. 2. Caractéristiques physico-chimiques des sédiments 115
IV.2. Distribution de la contamination métallique dans l'estuaire 117
IV.2.1. Répartition spatiale des métaux traces.....117
IV.2.2. Evaluation de la qualité chimique des sédiments 125
IV.2.3. Traitement statistique : Interaction physico-chimiques du sédiment et concentrations en contaminants 129
IV.2.4. Variations saisonnières 131
IV.3. Evaluation des risques potentiels au niveau de l'estuaire 132
IV.3.1. La disponibilité des métaux : fraction réactive et AVS 132
IV.3.2. Potentiel toxique des sédiments.....136
IV.3.3. Interaction entre réponses des bioessais et caractéristiques des sédiments....138
IV.3.4 Cartographie des niveaux de danger dans l'estuaire de Seine.....139
IV.4. Conclusion.....142

Chapitre V. Mobilité des métaux traces associés aux sédiments et impact sur la qualité chimique et toxicologique du milieu. 145

V.1. Formulation du problème.....146
V.2. Etude expérimentale des interactions des ETM : eau- sédiments.....147
V.2.1. Extraction séquentielle 148
V.2.2. Méthode et protocole expérimentales d'étude de phénomènes de remise en suspension 150
V.2.3. Protocole des expériences d'adsorption.....153
V.3. Evaluation cinétique de la mobilité et du comportement des ETM et risques liés.....155
V.3.1. Fractionnement des métaux traces par extraction séquentielle 155
V.3.2. Impact de remise en suspension des sédiments de Poses sur les caractéristiques chimique et la qualité biologique de l'eau 159
V.3.3. Impact de remise en suspension des sédiments au niveau de Oissel 174
V.3.4. Impact de remise en suspension des sédiments au niveau de la Risle 181

V.4. Adsorption des métaux sur la phase solide.....183
V.4.1. Généralités bibliographiques.....183
V.4.2. Résultats expérimentaux et modèles d'adsorption non linéaire 184
V.5. Conclusion.....193

Conclusion générale……..197

Références bibliographiques……..……201

Annexes ……215

Résumé

Dynamique, comportement et toxicité des éléments traces métalliques à l'interface eau-sédiment dans l'estuaire de la Seine

Ce travail s'inscrit dans le cadre du programme Seine-Aval IV projet TOXSEINE et porte sur l'étude de la dynamique, le comportement et la toxicité des éléments traces métalliques (ETM) à l'interface eau-sédiment dans l'estuaire de la Seine. Cette étude a été menée sur différents sites de Poses à l'amont jusqu'à l'embouchure (Vasière Nord). Elle a permis de mettre en évidence une contamination relativement importante des sédiments par des composés métalliques principalement le mercure, le cuivre, le plomb, le cadmium, le zinc et le nickel, en particulier sur les sites de l'amont. Une autre partie du travail a été consacré à l'étude de la disponibilité et la toxicité de ces métaux, en utilisant des bioessais (test microtox) et par la détermination des indices de toxicité. Les éléments traces métalliques accumulés au niveau des sédiments représentent une source de contamination et une menace potentielle pour l'écosystème aquatique, en particulier en cas de remise en suspension sous l'effet de la marée, le trafic maritime ou aux activités de dragage. Pour ces raisons la mobilité des ETM a été étudiée en tenant en compte les phénomènes d'adsorption, de désorption et la cinétique de relargage des métaux. Les résultats indiquent une labilité importante des métaux Cadmium, Plomb et Cuivre avec une bonne corrélation entre le niveau de contamination chimique et la réponse biologique. Le relargage de métaux a été aussi mis en évidence lors d'un suivi sur le terrain, au moment de la montée de la marée au niveau du site de Oissel. La remobilisation des sédiments lors de la marée a conduit à un relargage important de Cd, Pb, Cu, Zn et Ni dans l'eau.

Mots clés : sédiment, estuaire, Seine, remise en suspension, mobilité des éléments traces métalliques, bioessais.

Dynamic, behavior and toxicity of trace metals in the sediment-water interface in the Seine estuary

The present work is a part of TOXSEINE project included in "Seine-aval IV Program". The main focal points of the research are: study of the behavior and the toxicity of trace metals at water-sediment interface of the Seine estuary. Our work is conducted on different sites along the estuary reaching the mudflat of the river. The following study has revealed high levels of metal contamination in Seine sediment especially with Hg, Cd, Cu, Pb, Zn particularly in the upstream river. Other part of the work is devoted for the study of the disponibility and toxicity of metals by calculation of toxicity index and the use of bioessay (Microtox test). The accumulated trace metals in sediment represent a source of pollution and a potential threat to aquatic ecosystem especially during their release due to sediment resuspension caused by tide effect, traffic boat and dredging activities. For these reasons, the mobility of ETM is studied taking into consideration: adsorption phenomena, desorption, kinetics of metal release. The results have indicated an important lability of metals (Cd, Pb, Cu) and positive correlation between the chemical contamination and the biological response.

Key words: sediment, estuary, Seine, resuspension, mobility of trace metals, bioessay.

Liste des figures

Chapitre I.

Figure I.1. Les apports au niveau de l'estuaire de la Seine (GIP Seine-Aval- 2009 – Source des données : Lachambre et Fisson, 2007). 28
Figure I.2. Séquence des réactions successives au cours de la diagénèse précoce 35
Figure I.3 les interactions du métal à l'interface eau-sédiment 377
Figure I.4 . les principaux phénomènes possibles à l'interface 41
Figure I.5 . Principales réactions chimiques et biochimiques intervenant dans le piégeage des métaux lors de processus de remise en suspension et d'oxydation de sédiments, d'après (Calmano et al., 1994) 45

Chapitre II.

Figure II.1. Localisation de l'estuaire 57
Figure II.2. Carte du bassin versant intra-estuarien de la Seine (Piren Seine) 59
Figure II.3. Les apports en particules au niveau de l'estuaire de la Seine (selon Guézennec, 1999). 60
Figure II.4. La zone géographique de l'estuaire de la Seine concernée et les sites répartis de Poses jusqu'à la Vasière Nord (✰ : sédiment de surface, ❍ : carotte sédimentaire) 62
Figure II.5. Localisation et vue depuis le point de prélèvement sur Poses 63
Figure II.6. Localisation du point de prélèvement sur Oissel 64
Figure II.7. *Localisation et vues depuis le point de prélèvement sur La Bouille* 65
Figure II.8. Localisation du site « Darse de docks » à Rouen 66
Figure II.9. Les activités à Rouen selon le Registre Français des émissions des polluants 67
Figure II.10. Localisation du site d'étude au Darse des docks à Rouen 67
Figure II.11. Localisation du site de prélèvement à Duclair 68
Figure II.12. Site de prélèvement à Caudebec 69
Figure 13. Localisation du site d'étude à Quillebeuf 70
Figure II.14. Localisation du site de prélèvement au niveau du pont de Normandie (Vasière Nord).... 71
Figure II.15. Prélèvement et carottage au niveau de la Risle……. ……...72

Chapitre III.

Figure III.1. Localisation de la zone de prélèvement de la carotte TOXSEINE (Vrel, 2009). 79
Figure III.2. Photographie de la campagne de carottage RHAPSODIS (photo : P. Lesueur, M2C*)*. 80
Figure III.3. Schéma du dispositif de découpe des carottes sédimentaires 81
Figure III.4. Appareil de mesure de Microtox 87
Figure II.5. Diagramme ternaire de la distribution des fractions granulométriques de la Carotte (Cachot et al., 2012) 90
Figure III.6 Evolution des teneurs en éléments traces (µg/g) en fonction de la profondeur (cm) dans la carotte prélevée dans le bassin des Docks du port de Rouen. 92
Figure III.7. Représentations des variables (les concentrations en métaux dans la carotte) selon les axes F1 et F2. 97

Figure III.8. Evolution des sulfures volatiles AVS (mmol/kg S), SEM (mmol/kg) et de l'indice de toxicité sédiments de la carotte prélevé dans le bassin de Docks du port de Rouen 99
Figure III.9. Evolution de l'indice de toxicité sédiments de la carotte prélevé dans le bassin de Docks du port de Rouen 100
Figure III.10. Corrélation entre les valeurs de pourcentage d'inhibition et la quantité en SEM 102
Figure III.11. Distribution granulométrique des sédiments de la carotte de la Risle 104
Figure III.12. Profils du pH, du potentiel d'oxydoréduction (en mV) le long de la carotte prélevée au niveau de la Risle 104
Figure III.13. Concentrations en métaux en µg/g dans les sédiments de la carotte 106
Figure III.14. Relation entre les teneurs en métaux dans les sédiments de la carotte « Risle » 107
Figure III.15. Valeurs des AVS et SEM en mmol/kg dans les sédiments de la carotte 108
Figure III.16. Profil du logarithme de l'indice de toxicité en fonction de la profondeur de la carotte... 109

Chapitre IV.

Figure IV.1. Distribution granulométrique des échantillons de surface de l'estuaire de la Seine 116
Figure IV.2. Ratio C/N dans les sédiments de surface (Cachot et al., 2012)..... 116
Figure IV.3. Répartition des concentrations en mercure en mg/kg dans les différents sites 119
Figure IV.4. Evolution de la concentration en Cadmium en µg/g de sédiments dans les différents sites et sur les quatre saisons..... 120
Figure IV.5. Evolution de la concentration en Plomb en µg/g de sédiments dans les différents sites et sur les quatre saisons..... 121
Figure IV.6. Evolution de la concentration en Cuivre en µg/g de sédiments dans les différents sites et sur les quatre saisons..... 122
Figure IV.7. Evolution de la concentration en Chrome en µg/g de sédiments dans les différents sites et sur les quatre saisons..... 1233
Figure IV.8. Evolution de la concentration en Zinc en µg/g de sédiments dans les différents sites et sur les quatre saisons..... 124
Figure IV.9. Evolution de la concentration en Nickel en µg/g de sédiments dans les différents sites et sur les quatre saisons..... 125
Figure IV.10. Analyse en composante principale des métaux dans les sédiments 130
Figure IV.11. Corrélation entre le fer et les métaux traces..... 130
Figure IV.12. Métaux simultanément extraits avec HCl 1M pour les quatre saisons..... 1333
Figure IV.13. Les sulfures fraichement précipités pour les quatre saisons..... 134
Figure IV.14. Evolution du logarithme de l'indice de toxicité (IT) 135
Figure IV.15. Corrélation entre SEM (mmol/kg ; en abscisse), Microtox (% ; en ordonnées) 139

Chapitre V.

Figure V.1.Montage pour les expériences de remise en suspension 151
Figure V.2. Vasière de Oissel : Les sédiments profonds avant la montée de la marée (A), et la couverture après la marée (B)..... 153
Figure V.3. Répartitions (en %) des différentes métaux dans les quatre fractions sédimentaires pour les trois sites, A : Poses, B : Oissel, C : Risle. 156
Figure V.4. Pourcentage des métaux dans les deux fractions labiles (F1 : et F2) dans les trois sites159

Figure V.5. Evolution du pH, du potentiel, de potentiel d'oxydo-réduction en fonction du temps de remobilisation dans les quatre expériences 161
Figure V.6. Concentrations en métaux trouvés dans la phase dissoute après (I : une minute, II : 30 minutes, III : une heure et IV : un jour) d'agitation 162
Figure V.7. Evolution de la concentration des éléments traces dans l'essai de remobilisation en fonction du temps 164
Figure V.8. Cinétique de relargage des métaux traces (ppb) à deux vitesses (V faible et V forte) 166
Figure V.9. Concentration des métaux (µg/L) relargués dans la phase dissoute lors de deux cycles de remise en suspension..... 168
Figure V.10. Evolution de la répartition de métaux dans la phase sédimentaire de Poses avant et après 3 heures de resuspension 169
Figure V.11. Evolution de concentration en métaux lors de remise en suspension des sédiments de Poses en présence de l'EDTA..... 171
Figure V.12. Les pourcentages des métaux remobilisés en présence de l'EDTA 172
Figure V.13. Variation du pH et du potentiel redox (mV) en fonction du temps dans les deux expériences à forte et faible agitation..... 172
Figure V.14. Evolution de la concentration des éléments traces (µg/L) dans l'essai de remise en suspension de sédiment de Oissel en fonction du temps à deux vitesses d'agitation 17676
Figure V.15. Pourcentage de relargage des métaux à Poses et Oissel 177
Figure V.16. Evolution des concentrations en métaux (µg/L) dans l'eau de Seine en fonction du temps (min) lors de la marée montante (sédiments de surface)..... 178
Figure V.17. Evolution des concentrations en métaux (µg/L) dans l'eau de la Seine en fonction du temps (min) lors de la marée montante (sédiments de surface)..... 179
Figure V.18. Evolution des concentrations en métaux (µg/L) en fonction du temps par resuspension des sédiments de Risle. 181
Figure V.19. Evolution des concentrations en métaux (µg/L) en fonction du temps par resuspension des sédiments de Risle (deux cycles de resuspension). 182
Figure V.20. Evolution de la répartition de métaux dans la phase sédimentaire de Risle avant et après 3 heures de resuspension 183
Figure 21. Quantité de métaux fixés µg/L en fonction des différents rapports concentration sédiment/eau (Poses)..... 185
Figure V.22. Quantité de métaux fixés µg/L en fonction des différents rapports concentration sédiment/eau (Risle)..... 186
Figure 23. Suivi de la sorption des métaux traces µg/L sur les sédiments de Poses et Risle en fonction du temps 187
Figure V.24. Isothermes de fixation des métaux par les sédiments de Risle après 1 jour d'agitation 191
Figure V.25. Isothermes de fixation des métaux par les sédiments de Poses après 1 jour d'agitation 192

Liste des tableaux

Chapitre I.

Tableau I.1. Les principaux métaux étudiés 32

Chapitre III.

Tableau III.1.Tableau de paramètres opératoires 84
Tableau III.2. Comparaison des concentrations en métaux traces trouvés dans les sédiments de la Seine en µg/g avec des valeurs dans des autres sites variées..... 91
Tableau III.3. Valeurs de l'indice de géoaccumulation (Igeo) des sédiments de la carotte prélevée dans le bassin de Docks du port de Rouen 95
Tableau III.4. Résultats des essais de Microtox effectués sur les sédiments de la carotte 102
Tableau III.5. Evolution de l'indice de géoaccumulation dans les sédiments de la Risle 107

Chapitre IV.

Tableau IV.1. Conditions hydrodynamique des dates de prélèvement des sédiments de surface des campagnes TOXSEINE. 114
Tableau IV.2. Valeurs du facteur d'enrichissement (FE) dans les différents sites et sur les quatre campagnes 115
Tableau IV.3. Les conditions expérimentales du test Microtox 136
Tableau IV.4. Les résultats des essais de Microtox effectués sur les sédiments de la radiale…..... 137
Tableau IV.5. Tableau de corrélations existantes entre les métaux totaux et disponibles (SEM) et la réponse biologique……138
Tableau IV.6. Cotation des niveaux de danger associés à la contamination chimique des sédiments (Cachot et al., 2012)……140
Tableau IV.7. Distribution spatio-temporelle des niveaux de dangers des sédiments de l'estuaire de la Seine (Cachot et al., 2012)……..141

Chapitre V.

Tableau V.1. Tableau de procédure d'extraction séquentielle en quatre étapes (Rauret et al., 1999; Rauret et al., 2000) 149
Tableau V.2. Conditions expérimentales des essais de remise en suspension 151
Tableau V.3. Récapitulatif des paramètres expérimentaux pour les cinétiques de fixation 154
TableauV. 4. Constantes de complexation de l'EDTA et de différents éléments à pH 7 (Marchat, 2005) 172
Tableau V.5. Résultats des essais Microtox effectués dans des expériences de remise en suspension de sédiments de Poses 173
Tableau V.6. Variation du pH et du potentiel redox (mV) en fonction du temps dans les deux expériences à forte et faible agitation……175
Tableau V.7. Comparaison entre : Marée des sédiments de surface et expériences du labo ……....180

Liste des abréviations

ACP: Analyse en Composantes Principales, Principal Components Analysis

AFD: Analyse Factorielle Discriminante, Discriminant Factor Analysis

AVS: Acid Volatile Sulfides

BCR: Bureau des Communautés de Références, Office of the Communities of References

BSR: Bactéries Sulfato-Réductrices, Sulfato-Reducing bacteria

DCE : Directive Cadre sur l'Eau

EDTA: Ethylène Diamine Tétra Acétate, Ethylene Diamine Tetra Acetic acid

ETM: Elément Trace Métallique, Traces Metal Element

FE : Facteur d'Enrichissement

GPMR : Grand Port Maritime de Rouen

ICP-AES : Inductively-Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

ICP-MS: Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy

IT : Indice de Toxicite

MES: Matières En Suspension, Suspended Matter

MO: Matière Organique, Organic Matter

SEM : Simultaneously Extracted Metals

Introduction générale

Introduction Générale

Historiquement, les estuaires ont été le siège du développement d'une forte activité anthropique, économique et portuaire. Plusieurs études effectuées dans le cadre des programmes « Seine Aval », ont montré que depuis des siècles, l'estuaire de la Seine présente des niveaux élevés de contamination métallique. Les éléments métalliques issus d'une part de l'amont du Bassin et d'autre part en raison de l'importante concentration industrielle autour des villes de Rouen et du Havre (raffinage, pétrochimie..) ont pour origine le lessivage des sols agricoles, les rejets industriels, la lixiviation des déchets stockés en décharge, etc. Ces éléments transportés par la Seine peuvent se déposer et s'accumuler dans les sédiments où ils se retrouvent sous différentes formes (libres, labiles ou complexés, associés aux particules …) et deviennent particulièrement toxiques s'ils sont biodisponibles. En effet le compartiment sédimentaire ne peut être considéré comme un simple puits où sont stockés les contaminants, il peut se comporter comme une source endogène de contamination.

Les processus naturels au niveau de l'estuaire tels que les marées, le trafic maritime et les activités de dragages peuvent être responsables de la remise en suspension des sédiments vers la colonne d'eau. La modification des paramètres physicochimiques du milieu environnant (pH, concentration de l'oxygène, salinité…) et les processus biologiques aussi peuvent influencer la mobilité et la biodisponibilité des métaux. Après leur passage vers l'eau, les éléments traces métalliques (ETM) déjà liés aux particules sédimentaires peuvent devenir biodisponibles, assimilables par les organismes et induire des effets toxiques.

Ce travail de thèse a été mené dans le cadre d'un programme national Seine aval IV. Plus précisément c'est le projet de recherche TOXSEINE qui vise principalement à analyser la toxicité globale et identifier les composés toxiques à risque dans l'estuaire de Seine. Le cadre général de cette étude se propose de déterminer la nature et la quantité de éléments traces métalliques stockés dans les sédiments de l'estuaire, la toxicité globale associée ainsi que la capacité de remobilisation de ces métaux.

Compte tenu du caractère complexe du milieu estuarien considéré et des réactions pouvant s'établir dans le milieu, ce travail a été réalisé sur l'ensemble de l'estuaire depuis le barrage de Poses jusqu'à la vasière nord. L'étude réalisée a ainsi porté sur la connaissance de la pollution par les éléments traces métalliques et la variabilité spatio-temporelle au niveau de l'estuaire puis sur le comportement de ces éléments dans le milieu face aux variations environnementales.

Ce mémoire s'organise en cinq parties.

Tout d'abord, l'analyse bibliographique dans le **premier chapitre**, sera consacrée à :

- l'évaluation des principaux apports en éléments traces métalliques à l'estuaire de la Seine,
- la partition des ETM entre phase dissoute et particulaire
- l'étude des facteurs qui peuvent influencer leur mobilité et leur toxicité
- risques écologiques dus à leur présence

Dans le **deuxième chapitre**, on présente une description détaillée des caractéristiques géographiques et climatiques de l'estuaire de la Seine. Puis on donne un aperçu bibliographique des origines des sédiments de ce fleuve. Par suite on continue par une description des sites choisis pour notre étude allant de Poses jusqu'à la Vasière Nord en mettant l'accent principalement sur leur situation environnementale et leur dynamique sédimentaire.

Dans **le troisième chapitre**, on s'intéresse dans un premier temps à expliquer en détail les différentes méthodes de prélèvement et l'ensemble des techniques analytiques utilisées en vue de la caractérisation de deux carottes sédimentaires une prélevée au niveau de la darse des docks à Rouen et l'autre au niveau de la Risle. On poursuit par l'exposé des résultats des analyses chimiques de ces deux carottes sédimentaires puis par l'évaluation de la mobilité des métaux et de la toxicité induite en utilisant des bioessais. Ensuite on décrira les interactions existantes entre le compartiment sédimentaire et les métaux polluants.

Le **quatrième chapitre** sera consacré à l'étude réalisée sur les sédiments de surface prélevés au niveau de sept sites le long de l'estuaire. Tout d'abord, on abordera les techniques d'échantillonnage et d'analyses utilisées. Dans la seconde partie du chapitre, on dresse une évaluation de la qualité chimique, ainsi que des variations saisonnières et

ensuite de la toxicité potentielle des sédiments vis-à-vis de la contamination par les métaux grâce à l'utilisation de différentes valeurs guides sédimentaires. Le dosage des éléments traces métalliques disponibles, la forme volatile de soufre et les tests de toxicité dans la phase solide nous amènera à entreprendre des calculs statistiques de corrélation entre ces paramètres chimiques et biologiques.

La suite de ce travail regroupée au sein du **cinquième chapitre**, consiste à évaluer le comportement et la mobilité des métaux par plusieurs méthodes ainsi qu'à estimer la capacité des matrices solides à accumuler les contaminants. Les informations sur les principales phases porteuses des éléments traces métalliques dans les sédiments de Poses, Oissel et La Risle ont été apportées grâce à des extractions séquentielles. Ensuite dans ce chapitre, on s'intéressera à étudier l'impact de remobilisation des sédiments contaminés. Pour se faire, on a élaboré alors un protocole expérimental pour simuler en laboratoire les remises en suspension de sédiments dans de l'eau naturelle et pour étudier leurs impacts en effectuant des tests Microtox. Ce chapitre se conclura par des expériences d'adsorption conduites pour évaluer la capacité des particules à piéger les métaux.

Enfin, tous les résultats sont repris et récapitulés avec leurs interprétations synthétisées dans une conclusion générale.

Chapitre I

Histoire de la contamination métallique dans l'estuaire de la Seine

Chapitre I

I. Histoire de la contamination métallique dans l'estuaire de la Seine

Depuis l'antiquité et jusqu'à nos jours, les éléments traces métalliques comme le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le zinc (Zn), sont largement disséminés dans l'environnement. Ce sont également des composants naturels de l'écorce terrestre qui peuvent rejoindre l'hydrosphère et la géosphère lors d'épisodes de volcanisme ou d'incendies de forêts. Le bassin de la Seine est exposé depuis longtemps à des pressions démographiques industrielles et urbaines importantes. Les métaux et leurs dérivés font partie des micropolluants les plus étudiés et sont suivis depuis les années 1970 au niveau de la Seine. La grande partie des métaux présents dans la Seine provient de l'amont du bassin. Les apports atmosphériques (érosion du sol et activités anthropiques) et le lessivage des sols constituent les sources importantes de ces métaux :

- Le zinc provenant de la couverture des toits de région Parisienne,
- La beauté des verts d'arsenic conduit à leur utilisation dans les teintures
- les sources liées aux transports, la combustion des énergies fossiles (additifs dans différents produits de moteur et de carrosserie).
- Ces métaux sont également utilisés dans l'agriculture, les matériaux de construction, jusqu'à nos vêtements et produits ménagers ainsi que dans de nombreux médicaments et cosmétiques qui contiennent aussi des métaux (Kevin et al., 2008;Luoma and Rainbow, 2008; Thévenot D, 2009)

Plusieurs études ont été effectuées au niveau de l'estuaire depuis 1990 dans le cadre des programmes multi-displinaires : Piren-Seine et Seine-Aval avec un ensemble d'observation, mesures, expérimentations et analyses concernant ces ETM. Ces études détaillent l'histoire des contaminants métalliques dans l'estuaire, leurs sources et leur devenir au niveau du bassin, leurs comportements environnementaux et le niveau de contamination de l'eau, des sédiments et la de chaîne trophique. Les processus naturels tels que les marées, le trafic maritime et les activités telles que le dragage d'entretien influencent directement la mobilité et la biodisponibilité des métaux en permettant la remise en suspension des sédiments. Des

métaux relargués dans l'eau avec les particules sédimentaires sont biodisponibles et donc assimilables par les organismes et susceptibles d'induire des effets toxiques.

Dans ce premier chapitre on va détailler dans un premier temps les apports essentiels en éléments traces métalliques au niveau de l'estuaire puis on va présenter le comportement de ces éléments au niveau des sédiments et la partition entre la phase dissoute et particulaire. A la fin de ce chapitre on va expliquer les facteurs qui peuvent agir sur la mobilité et même la toxicité de ces éléments traces métalliques et les risques écologiques dus à la présence de ces ETM.

I.1. Sources des éléments traces métalliques dans l'estuaire de la Seine

Les métaux présents dans l'estuaire de la Seine proviennent essentiellement des apports amont (bassin Parisien) (Figure I.1). En recevant les eaux drainant un bassin très industrialisé, urbanisé avec une activité agricole remarquable. Les sources internes à l'estuaire sont des apports indirects par ruissellement (retombées atmosphériques, agriculture,…) et des rejets directs (industries, Station d'épuration urbaine,…).

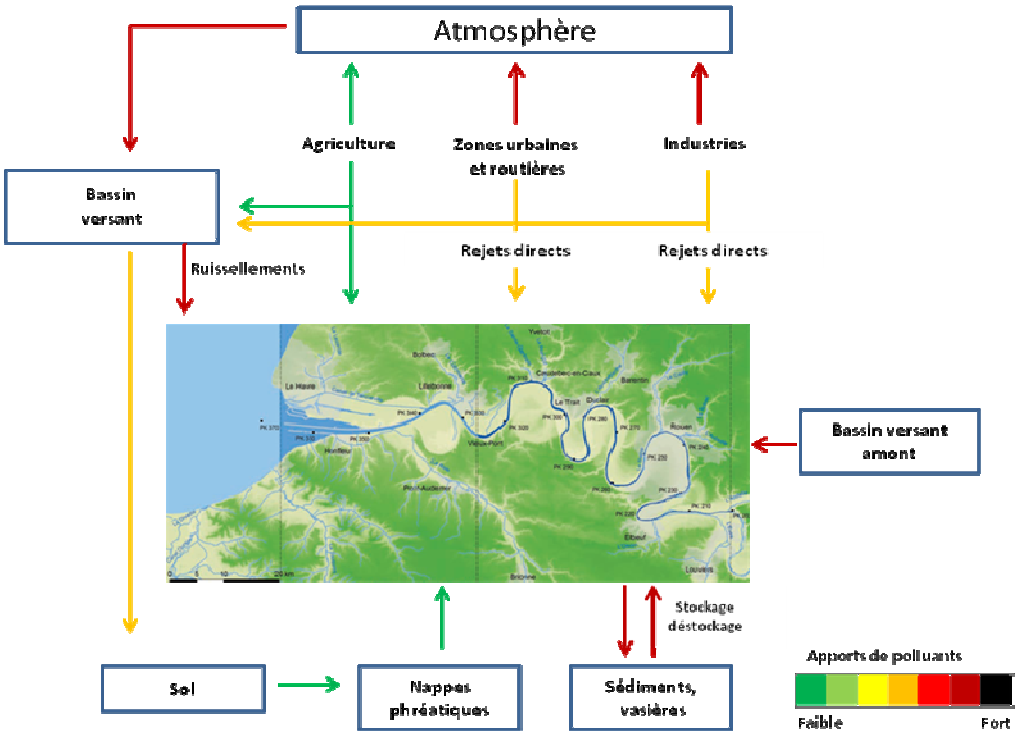


Figure I.1. Les apports au niveau de l'estuaire de la Seine (GIP Seine-Aval- 2009 – Source des données : Lachambre et Fisson, 2007).

La présence des ETM dans les retombées atmosphériques résulte de processus naturels (érosion des sols, volcanisme,…) et surtout anthropiques (combustion de carburants,

production de métaux, incinération d'ordures ménagères). La surface des rivières ne représentant que 0,5 % de la surface du bassin, la majeure partie des micropolluants ainsi émis par l'intermédiaire des dépôts atmosphériques, se dépose sur les sols. Ils s'y accumulent et contribuent ainsi à la contamination des particules érodées rejetées en rivières par l'intermédiaire des eaux de ruissellement (Thévenot et al., 2002).

Les retombées atmosphériques sur le bassin versant de la Seine ont été estimées à partir de campagnes ponctuelles réalisées en milieu urbain et rural. Le flux total est calculé en considérant que 6 % de la surface du bassin est occupée par des zones urbaines et 94 % par des zones rurales.

- Le mercure par exemple a comme source primaire dans les eaux fluviales, les émissions atmosphériques qui atteignent le milieu aquatique principalement *via* les précipitations.

A l'échelle de notre bassin estuarien les retombées atmosphériques de mercure peuvent ainsi être estimées à 80 kg/an environ (Thévenot et al., 2007).

- En ce qui concerne le cadmium les apports atmosphériques directs sur la surface de l'estuaire sont par ailleurs estimés à 16 kg par an en 2001 (Motelay-Massei A., 2002), et 400 kg de Cd sur le bassin versant estuarien en 2002.

I.1.1. Sources anthropiques

Les utilisations des métaux sont multiples et très diversifiées, les additifs contenant du plomb dans les carburants, le Nickel et le Cadmium des batteries d'accumulateurs, le zinc des gouttières et le cuivre dans le transport du courant électrique. Durant toutes les phases d'élaboration et de recyclage de ces produits ces métaux peuvent être rejetés indirectement ou directement dans l'eau de la Seine par les industries.

La part anthropique des apports de mercure à l'environnement est estimée à plus de 50 % du total. Elle est principalement due à l'exploitation des minerais, à la combustion des produits fossiles, aux rejets industriels et à l'incinération des déchets (Tissier et al., 2005). Les rejets directs identifiés sont plutôt industriels et urbaines ou mixtes aussi des rejets de STEP qui représentent environ 8 % du flux total et qui s'élève à 69 kg/an (IREP.INERIS, 2009)

Selon le registre français des émissions polluantes (IREP.INERIS, 2009) les stations d'épuration (du Havre) ont rejeté 35 kg du Cd et 9.8 kg du mercure en 2009 directement dans la Seine. Le rejet en 2009 en plomb était 154 kg essentiellement par les industries de traitement de déchets. Le nickel avec 868 kg comme rejets direct dans l'eau de la seine provient essentiellement des industries chimique et parachimique et aussi des industries de fabrication du papier et carton.

L'origine principale du zinc à Poses d'après le Service de Navigation de la Seine SNS 2006 est :

- les sources urbaines (65% des apports totaux : érosion des toitures, trafic routier, incinération des ordures ménagère,…).

- les sources industrielles qui ont été évaluées à 20 % (production et utilisation du zinc en galvanoplastie, dans les piles électriques, les pigments,…), épandages agricoles (le zinc est ajouté à l'alimentation des animaux (Bisson et al., 2005).

- certaines peintures antisalissures. Selon l'IREP 2009 l'apport direct en zinc dans l'eau de la Seine a été estimé en 2009 à 7344 kg et 16860 kg rejetés d'une façon indirecte dans l'eau provenant essentiellement des établissements chimie et parachimie et les stations d'épuration urbaine qui rejettent environ 3000 kg de Zinc dans la Seine.

- les apports en cuivre sont liés principalement aux industries et au traitement de déchets et ont été estimés en 2009 à 3533 kg (IREP.INERIS, 2009)

Comme dans de nombreux environnements estuariens, la majeure partie des contaminants métalliques est apportée à l'estuaire de la Seine par l'amont (Poses) sous forme particulaire : 94 % environ de plomb et 90 % de cadmium rejoignent l'estuaire adsorbés par des particules en suspension (Lachambre and Fisson, 2007; Chiffoleau et al., 1994), et demeurent insensibles à la désorption lors du mélange avec l'eau salée (Thouvenin et al., 2004). Le zinc arrive essentiellement sous forme particulaire à Poses (86 %), et ressort de l'estuaire à environ 70 % sous forme dissoute.

Dans les écosystèmes lacustres, par exemple, les métaux accumulés dans les couches superficielles du sédiment peuvent représenter plus de 90 % de la teneur métallique totale estimée pour l'ensemble des compartiments abiotiques et biotiques (Tessier and Campbell, 1988 ; Luoma, 1983). Le compartiment sédimentaire est un milieu complexe qui peut conserver dans ses couches successives toute l'histoire chimique d'une région.

I.1.2. Liste des éléments traces métalliques

Les métaux sont pour certains indispensables au métabolisme des êtres vivants à l'état de traces (c'est le cas du chrome, cuivre, fer, nickel, zinc) et tous deviennent toxiques au-delà d'une certaine concentration. D'autres métaux, tels le cadmium, le mercure et le plomb, sont toxiques (Bisson et al., 2005). Par exemple le cadmium n'a aucun rôle métabolique connu et ne semble pas biologiquement essentiel ou bénéfique au métabolisme des êtres vivants. Il se range par contre parmi les métaux les plus toxiques (Tableau I.1)

Ces métaux sont bioaccumulés par les organismes aquatiques et aboutissent à des effets biologiques indésirables (Chiffoleau et al., 2001). En plus du risque liés aux métaux, leur nature non-biodégradable permet leur accumulation dans les différents compartiments de l'environnement, d'où l'importance des études menées pour comprendre le comportement de ces métaux dans l'environnement et d'en déduire leur toxicité.

Etant donnée la contamination par ces éléments à risque direct via l'ingestion de particules contaminées par les organismes aquatiques filtreurs (Reeders et al., 1989) des concentrations en Cd supérieures à la norme UE dans les bulots et coquilles Saint Jacques ont été mesurées entre 2000 et 2004 (Lachambre and Fisson, 2007). L'estuaire de la Seine comme tous les grands estuaires est particulièrement concerné par la mise en œuvre des directives européennes et de la directive cadre sur l'eau (DCE). L'application des textes européens et nationaux (Système d'Evaluation de la Qualité de l'eau (SEQ-Eau) et des lois concernant la gestion de l'eau et la protection de l'environnement contribuent à l'évaluation de la qualité physico-chimique et biologique des cours d'eau. L'incidence de cette qualité sur les potentialités biologiques et l'aptitude aux usages potentiels de l'eau sont utilisées par les organismes décideurs pour le bon aménagement du territoire et l'urbanisme au niveau de l'estuaire. Les réglementations nationales et internationales en matière de protection environnementale (DCE) devraient permettre d'atteindre en 2015 un bon état des différents milieux aquatiques sur tout le territoire européen en assurant toujours la biodiversité par la conservation des habitats naturels ainsi que de la faune et de la flore sauvages sur le territoire européen.

Sources anthropiques	Principales formes (dans les sédiments)	Toxicité et risque liés
	Le plomb	
Extraction, traitement minerais, métallurgie, sidérurgie, Combustion de charbon, de carburants, Ruissellement sur les toitures, chaussées	Carbonate, sulfate ou sulfure	Bioaccumulartion et biocencentration variables Très toxique pour l'homme et pour la flore et la faune aquatique
	Le cadmium	
Industrie chimique et électrique, Raffinage des métaux non ferreux, Métallurgie, Traitement des surfaces métalliques, Combustion de charbon et des produits pétroliers, Batteries électriques	Sous forme oxyde chlorure, sulfure	Substance génotoxique à effets cancérogènes Bioaccumulable ; dénué d'utilité biologique
	Le Nickel	
Aciers inoxydables et alliages, Catalyseur chimique, fabrication des pigments pour métaux et céramiques, Batteries, circuits électriques, Fonderie de plomb	Minerais sulfurés associés au fer et au cuivre	Assez peu bioaccumulable Substance toxique, cancérogène cause d'allergie
	Le Chrome	
Fabrication de l'acier, traitement de surface, industrie textile, céramique, verrerie, photographie, catalyseur	Formes réduites trivalente et oxydée hexavalente	Bioaccumulation moyenne, Cr(VI) cancérogène par inhalation
	Le mercure	
Emission des centrales thermiques au charbon, batteries, tubes fluorescents, industrie chimique du chlore, combustibles fossiles, incinération des déchets	Présents sous forme de sels inorganiques et composés organiques	Bioaccumulable, Toxicité élevée notamment les dérivés méthylés
	Le Zinc	
Piles électriques, Imprimerie, teintures et pigments, insecticides, usure des pneumatiques, Origine agricole, Raffinage	Ion hydraté Zinc, complexé par les ligands organiques, Oxydes de Zinc	Bioaccumulation modérée, Toxicité variable selon la forme chimique
	Le cuivre	
Industrie électrique, Métallurgie, photographie, traitement de surface, tannerie, industrie textile, insecticides et fongicide	Nombreux composés	Toxicité variable selon la forme chimique (Cu^+ le plus toxique)

Tableau I.1. Les principaux métaux étudiés et leurs effets toxiques

Alors que seules les concentrations des métaux dissous dans le milieu aquatique sont limitées par la DCE (Directive Cadre Eau), la phase particulaire a un rôle important concernant la géochimie des métaux dans la colonne d'eau. La phase particulaire est à la

fois une source et un puits des métaux pour la phase dissoute (Kalnejais et al., 2010). De plus, ces métaux particulaires posent également des risques directs via l'ingestion de particules contaminées par les organismes aquatiques filtreurs (Reeders et al., 1989).

Nous avons rassemblé ci-dessous les caractéristiques de plusieurs éléments traces, guidés par leur appartenance à la liste de la directive cadre sur eau et les fortes concentrations rencontrées dans les organismes vivants de l'estuaire et de Baie de Seine. Ces contaminants présentent un facteur d'enrichissement et un indice de contamination importants dans l'estuaire. (Meybeck M., 2007 ;Cachot et al., 2006 ; Chiffoleau et al., 2001).

I.2. ETM dans le compartiment sédimentaire : Cycle biogéochimique, distribution et devenir

Le Bassin de la Seine plus ou moins urbanisés selon les régions est en grande partie couvert par les surfaces imperméables des infrastructures urbaines. La plupart de métaux émis dans ce bassin se trouvent donc ainsi transportés rapidement vers la rivière par ruissellement. Ces métaux arrivant à l'estuaire sont soit sous forme dissoute mais avec tendance à s'adsorber à la surface des particules en suspension soit liés à des particules (débris minéraux, organiques et poussières) qui finissent par se décanter au fond et s'accumuler les sédiments. Ces sédiments sont donc formés de matériaux de natures diverses et variées, ils proviennent :

- soit des apports extra-estuariens sous forme de matières en suspension (MES) apportées par les rivières ou par les activités humaines et donc constitués de composés minéraux et organiques (bactéries, végétaux terrestres, et microorganismes du sol...),

- soit par des apports intra-estuariens dus à l'érosion du bassin par l'eau et le vent (ces apports ont été évalués en se rapportant au taux d'érosion au barrage de Poses à la surface du bassin versant, au voisinage de 100 000 tonnes (Guézennec et al., 1999).

- soit des apports particulaires fournis par le trafic fluvial, difficiles à quantifier mais néanmoins conséquents (Guézennec et al., 1999). Ils sont constitués de poussières générées lors du chargement et déchargement des bateaux (céréales, charbon,...).

Après être passé de la colonne d'eau aux sédiments, milieu de propriétés différentes, les métaux traces, essentiellement liés aux particules et ayant une affinité pour d' autres composés comme la matière organique, subissent des modifications importantes.

I.2.1. La diagenèse précoce

I.2.1.1. Les activités biologiques

Les sédiments jouent le rôle d'un réacteur biogéochimique dans lequel intervient une grande variété de mécanismes sous le nom « diagenèse précoce ». La diagenèse englobe donc, tous les processus chimiques et mécaniques qui affectent un dépôt sédimentaire après sa formation. Les processus diagenètiques sont variés et complexes : ils vont de la compaction du sédiment qui est un phénomène physique caractérisé par la diminution du volume initial par expulsion de l'eau interstitielle, à sa cimentation qui est le passage du sédiment à la roche en passant par toutes les phases de dissolution, recristallisation ou de remplacement de certains minéraux.

D'un point de vue chimique, le moteur principal de la diagenèse précoce est la dégradation de la matière organique à laquelle la flore bactérienne contribue activement. En effet, la matière organique dans les sédiments subit une dégradation progressive à travers des réactions d'oxydoréduction contrôlées par l'activité bactérienne (Figure I.2). Il en résulte une oxydation de la matière organique dont le produit final est le dioxyde de carbone. Chaque étape fait intervenir un donneur d'électron (le réducteur, ici le carbone organique) qui sera oxydé et un accepteur d'électron (l'oxydant) qui sera réduit. La figure montre les différentes séquences d'oxydoréduction, différentes espèces vont alors successivement jouer le rôle d'oxydant : l'oxygène dissous, les nitrates, les hydroxydes de fer et de manganèse et finalement les sulfates.

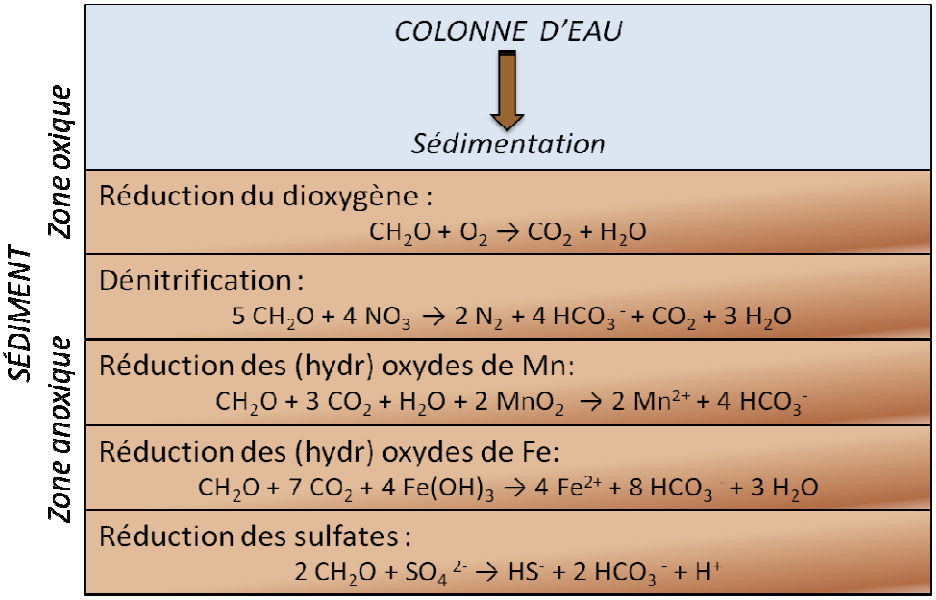


Figure I.2. Séquence des réactions successives au cours de la diagenèse précoce

Cycle des sulfures

La présence de sulfures au niveau des sédiments est déterminante par la biodisponibilité des contaminants chimiques. Ce phénomène de piégeage des contaminants métalliques est essentiellement dû à l'activité des communautés microbiennes sulfurogènes. Les ions sulfures proviennent de la dégradation bactérienne (bactéries sulfato-reductrices) des sulfates présents dans la colonne d'eau en milieu anoxique (DiToro et al., 1990) (Ankley et al., 1994) (Hansen et al., 1996.) (Sibley et al., 1996) (DeWitt et al., 1996). Cette réduction des sulfates joue un rôle primordial dans le piégeage des métaux divalents (Cd, Ni, Zn, Cu, Pb). Les principaux sulfures sont le mono-sulfure de fer (FeS), appelé greigite et le bisulfure de fer (la pyrite).

Dans les sédiments les sulfures se divisent en 3 catégories, en fonction des techniques utilisées pour les quantifier :

1 – La fraction la plus mobile, « Acid Volatils Sulfides » (AVS) sont les formes mal cristallisées et instables des sulfures de certains métaux de transition et sont facilement réoxydables. Parmi ces composés, on distingue notamment FeS amorphe, Fe_3S_4, $FeS_{(1-x)}$ mais également PbS, CdS, ZnS…(Cooper and Morse, 1998 ; Rickard and Morse, 2005), ces composés sont extraits par attaque acide à froid (Billon, 2001). AVS est défini comme un

paramètre représentant la concentration des différentes formes chimiques à base de soufre (S^{2-},FeS, $FeHS^+$, Fe_3S_4, MeS, etc.).

$$2CH_2O + SO_4^{2-} \rightarrow HS^- + 2HCO_3^- + H^+ \quad \textit{(Equation 1)}$$

2 - La plus résistante, la pyrite de fer est plus réfractaire et n'est pas soluble lors de l'extraction des AVS.

3 - Les sulfures organiques associés à la matière organique.

Les sulfures des métaux divalents tels que le Cd, Cu, Cr, Pb, Ni ou Zn sont caractérisés par des produits de solubilité plus faibles que celui du sulfure de fer . La formation de sulfures métalliques dans les sédiments anoxiques est traduite par l'équation 2 (DiToro et al., 1990) :

$$Me^{2+} + FeS_{(s)} \rightarrow Fe^{2+} + MeS_{(s)} \quad \textit{(Equation 2)}$$

Les sulfures présents dans l'eau interstitielle peuvent précipiter avec les ions Fe^{2+} si le sulfure de fer est plus insoluble (équation 3). Les ions ferreux sont formés dans l'eau interstitielle suite à la réduction des oxydes de fer.

$$Fe^{2+} + HS^- \rightarrow FeS_{(s)} + H^+ \quad \textit{(Equation 3)}$$

I.2.1.2. La bioturbation

La bioturbation regroupe toutes les perturbations de sédiments induites par l'activité biologique. Ces activités de la faune benthique sont liées aux déplacements et aux besoins nutritifs et respiratoires : creusement de galeries et de terriers, remaniement, fouissage et ingestion de sédiment (Duport, 2006). Cette activité biologique influe sur l'équilibre biogéochimique de la matrice sédimentaire par oxygénation des sédiments, changement du potentiel oxydo-réduction et donc sur la remobilisation de certains métaux sédimentaires (Eggleton et al., 2004).

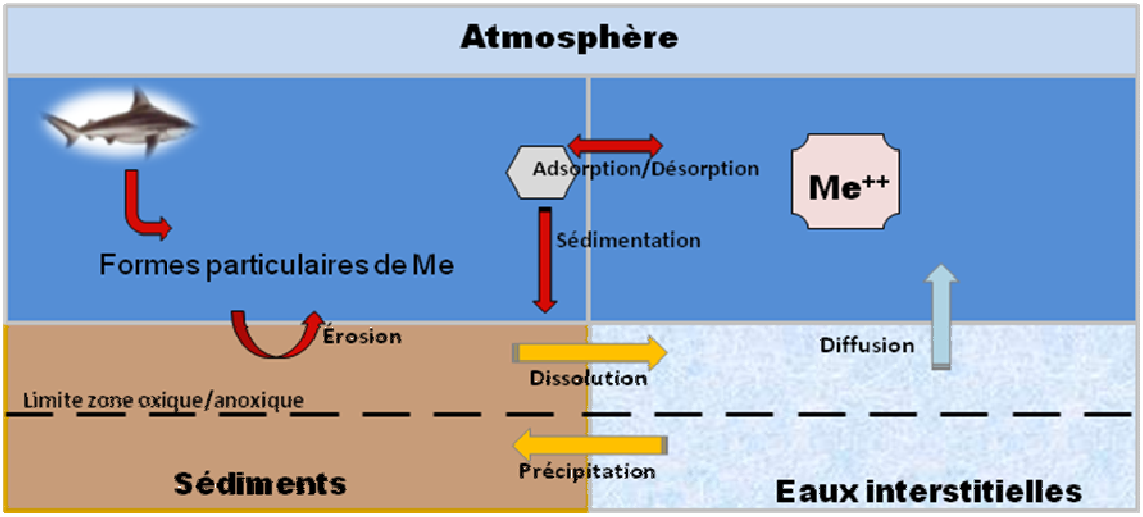


Figure I.3 Les interactions du métal à l'interface eau-sédiment

I.2.1.3 Les transformations chimiques des phases minérales

Précipitation : Ce processus correspond à la cristallisation de solides à partir d'une solution aqueuse. Le développement des cristaux formés suppose l'apport d'ions en solution ainsi que des réactions de surface (adsorption, nucléation) dont résulte l'incorporation d'éléments dans le réseau cristallin.

Dans les sédiments, les réactions de précipitation sont nombreuses et concernent un grand nombre de minéraux antigéniques comme les carbonates (calcite, dolomite), les silicates, les minéraux argileux et les minéraux ferrifères (carbonates tel que la siderite, oxydes tels que l'hématite ou les sulfures comme la pyrite). A ces réactions il faut ajouter les réactions de co-précipitation ou d'adsorption de certains métaux traces (Pb, Cd, Cu, Zn…).

Dissolution : Ce processus contribue à la modification de la composition minéralogique des sédiments. Les phases carbonatées et sulfurées sont particulièrement concernées par ce phénomène de dissolution.

Recristallisation : ce terme désigne une réorganisation de la structure cristalline sans modification de composition chimique qui fait évoluer le minéral vers une structure plus stable.

I.3. Chimie aux interfaces : la partition des ETM entre la phase dissoute et particulaire

I.3.1. Les phases porteuses

La matrice de la phase particulaire peut consister en de nombreuses particules organiques et inorganiques appelées phases porteuses (Quantin, 2001). Ces particules proviennent de l'altération des roches ou du lessivage du sol et peuvent également se former dans les rivières.

a) *Les argiles* : selon leurs définitions minéralogiques, proviennent de l'altération de la roche lors du lessivage du sol. Ce sont des particules fines ayant une taille moins de 2µm structurées en feuillet présentant donc une importante surface spécifique. (El Bilali et al., 2002; Louriño-Cabana, 2010)

Cette surface chargée fait de l'argile un « donneur » de surfaces pour l'adsorption, la co-précipitation et la floculation de matières organiques et minérales secondaires.

Les liaisons électrostatiques ainsi que les liaisons covalentes peuvent se former entre les ions métalliques et les particules argileuses au seuil de la structure en feuillet d'où une rétention de ces éléments vis-à-vis de l'environnent externe.

b) *La matière organique* : représente une faible proportion du sédiment mais joue un rôle important dans son écosystème. C'est un mélange complexe et hétérogène de macromolécules aliphatiques et aromatiques parmi lesquelles on peut identifier les acides humiques et fulviques, les polysaccharides et les protéines. Ces molécules produites par les microorganismes proviennent de l'érosion et du lessivage du bassin ou directement par des activités anthropiques (Charriau, 2009).La matière organique se caractérise par une capacité d'échange cationique plus élevée que celle d'une argile (François, 2004) avec une surface spécifique très importante (> 800m²/g).

Cette capacité de rétention des polluants métalliques par complexation et adsorption est toujours dépendante de la potentialité de cette matière à mobiliser ces métaux (Collins et al., 2003)

Du point de vue de l'interaction, l'affinité des métaux vis-à-vis de la matière organique varie en fonction des conditions physico-chimiques du milieu, la mobilité augmente si cette relation intègre la matière organique soluble tels que les acides fluviques et humiques (Charriau, 2009). La formation de complexes argiles avec un

revêtement de matière organique diminue également la capacité complexant des groupes fonctionnels et réduit l'efficacité de l'adsorption.

c) *Les (hydro)-oxydes métalliques*, principalement les oxydes de Fe, Mn et Al. Ils précipitent sous formes amorphes ou cristallisées comme par exemple la goethite, l'hématite et la manganite. Au sein de ces structures cristallines, le fer peut être substitué par différents cations métallique come Al, Ni, Co, et Zn (Billon et al., 2002). Ces phases sont des porteuses importantes pour les métaux à cause de leur charge de surface négative et la grande capacité d'adsorption à un pH naturel. Il a été montré que les changements saisonniers du potentiel redox et du pH peuvent affecter leur stabilité et permettre la remobilisation des métaux qui sont liés.

d) Les sulfures : Les sulfures sont générés par des processus biologiques suite à la dégradation bactérienne de la matière organique en milieu anoxique ou de la réduction des sulfates. Ces sulfures jouent un rôle important dans le piégeage des métaux divalent en contrôlant la distribution des métaux entre les phases solides et liquides.

Quelques métaux comme le nickel et le cobalt pourraient être incorporés dans les pyrites, tandis que d'autres métaux comme Zn, Pb, et Cd se substitueraient au fer, qui donne une forme plus stable de sulfure de métaux (Hochella et al., 2005). L'affinité des métaux traces pour les ions sulfures peut être classée de façon croissante de la manière suivante Ni< Zn<Cd <Pb< Cu< Hg (DiToro et al., 1990).

Selon la technique d'extraction des sédiments les sulfures métalliques se divisent en deux catégories : les AVS qui sont peu stables et réactifs formés principalement de FeS amorphes et du PbS, CdS (Cooper and Morse, 1998), et les CRS phases plus réfractaires formées de FeS_2 et le soufre élémentaire (Billon, 2001)

Les précipités de sulfures-ETM ne sont pas toujours stables et définitifs par exemple dans les conditions oxiques les formes sulfurés peuvent libérer les métaux déjà piégés (Chester, 1990).

e) *Carbonates* : le carbonate de calcium $CaCO_3$ (sous forme de calcite) est le plus abondant dans le milieu aquatique. Les métaux traces peuvent se complexer à la

surface de la calcite et éventuellement co-précipiter dans la structure minéralogique (Elzinga et al., 2006). La surface dynamique de la calcite facilite en outre la diffusion des métaux vers des couches plus profondes (Boughriet et al., 1992)

Il existe d'autres phases dans la matrice particulaire, notamment des particules de silices (souvent du quartz) et des aluminosilicates non-argileux, principalement du feldspath et de l'albite. Néanmoins, ces matrices particulaires ne sont pas significatives comme phases porteuses (Horowitz, 1991). Elles peuvent être une phase sur laquelle des dépôts de surface se forment et avec lesquels les métaux vont ensuite s'associer (Ayrault et al., 2008).

Néanmoins, les métaux ne restent pas figés dans un compartiment dissous/particulaire en effet, ils s'échangent entre les deux phases. Dans des conditions physico-chimiques favorables du milieu, les métaux dissous, ayant une affinité élevée pour les matières particulaires, peuvent interagir et seront donc piégés dans la phase particulaire. Cela diminue leur biodisponibilité, inversement, les métaux particulaires peuvent être relargués vers la phase dissoute, devenant ainsi plus mobiles.

Afin de pouvoir identifier la distribution des métaux parmi les différentes phases solides et déterminer les nombreuses espèces concourant à la concentration totale d'un élément trace, plusieurs techniques de spéciation ont été développées. Dans la phase aqueuse, les différentes méthodes généralement utilisées sont électrochimiques, physico-chimiques, la séparation physique par la taille (Batley, 1990), ainsi que l'application de modèles mathématiques. Dans la phase particulaire on utilise principalement des techniques de séparation physique (tamisage, gravité de sédimentation, centrifugation différentielle), de microanalyses non destructives et des méthodes d'extractions sélectives, par différents types d'attaque, la méthode de Tessier et al., (1979). Cette dernière méthode qui a été reprise par Rauret et al., (2000) est une des plus recommandées, elle permet de différencier les métaux associés aux carbonates, aux hydroxydes de fer et de manganèse, à la matière organique et à la matrice minérale du sédiment.

I.3.2. La mobilité des métaux dans le système aquatique et les facteurs associés

La mobilité et la disponibilité des ETM dépendent en grande partie de leur spéciation (Du Laing et al., 2009). Ure and Davidson C.M.,(2002) définissent la spéciation comme la « description des différentes espèces, formes ou phases sous laquelle un élément est présent ». Elle fait la distinction entre les différentes formes physico-chimiques du métal

dans le milieu. Par exemple, les formes dissoutes qui regroupent les différents complexes minéraux et organiques, les formes colloïdales et particulaires où le métal est associé aux formes comme les oxydes et les carbonates.

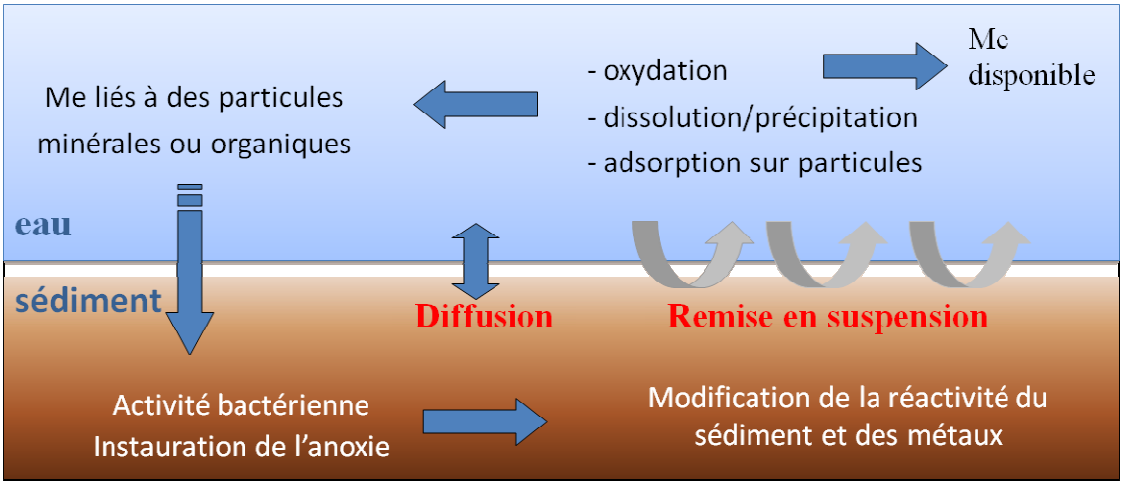


Figure I.4 . Les principaux phénomènes possibles à l'interface eau-sédiment

Dans la phase aqueuse (colonne d'eau et eau interstitielle), les métaux peuvent se trouver soit sous forme d'ions libres hydratés, cette fraction labile est facilement disponible donc dangereuse pour les organismes aquatiques ; soit complexés par des ligands inorganiques ou organiques dissous (comme des peptides). Ils peuvent également être associés à une phase colloïdale inorganique (Fe_2O_3) ou organique comme les acides humiques ou bien liés à la matière en suspension.

A l'interface métal/particule de nombreux processus comme la sorption / désorption, la précipitation / dissolution, la complexation / décomplexation contrôlent le devenir des ETM dans les milieux aquatique et sédimentaire. Ces échanges entre les formes colloïdales et particulaires et dissoutes (ionique ou adsorbé) et vise versa sont complexes et influencés par de nombreux facteurs environnementaux, biotiques ou abiotiques, d'origine naturelle ou anthropique. Tous ces facteurs vont conditionner la mobilité des éléments traces métalliques (Eggleton et al., 2004). La sorption des métaux dépendra de trois grands paramètres qui sont : la nature des métaux étudiés, les caractéristiques de la surface des phases solides avec lesquelles les métaux s'associent, et également les conditions physico-chimiques du milieu. On parlera donc de la salinité, du pH, du potentiel redox et de la teneur en carbone organique du sédiment.

I.3.2.1. Le pH

Le pH est un paramètre majeur de la physico-chimie des ETM. Sa valeur résulte des équilibres acido-basiques du système comme le pouvoir tampon (équilibre CO_3^{2-} / HCO_3^-) (Bonnet, 2000) et les activités biologiques. La réduction des sulfates en sulfure entraîne une augmentation de pH alors que la dénitrification (réduction des nitrates en azote) entraîne sa diminution. Outre la diagenèse précoce due, entre autres, à la dégradation de la matière organique qui entraîne des variations du pH, les facteurs anthropiques dont les pluies acides, les rejets industriels et le drainage des sites miniers peuvent intervenir aussi (Quantin, 2001 ; Miller and Orbock Miller, 2007).

Ainsi, les réactions d'adsorption-désorption des ETM sont contrôlées par la variation du pH. Une diminution du pH augmente la solubilité des précipités tels que les sulfures et les carbonates (Quantin, 2001; Miller and Orbock Miller, 2007 ; Du-Laing et al., 2009) en raison d'une augmentation de la compétition entre les métaux et les ions hydrogène vis-à-vis des sites d'adsorption ; ceci se traduit par un relargage des métaux sous la forme hydratée.

L'alternance précipitation/dissolution des ETM entre la phase solide et la colonne d'eau correspond à une réaction qui dépend notamment du pH, de la solubilité et de la concentration des métaux traces (Quantin, 2001) (Priadi, 2010).

I.3.2.2. Variation du potentiel d'oxydo-réduction Eh

L'évolution des conditions oxydo-réductrices dans la colonne d'eau peut être le résultat de nombreux phénomènes naturels (les changements saisonniers, la dégradation de la matière organique par les bactéries lors de la diagenèse précoce, la photosynthèse) et également des activités anthropiques (eutrophisation, pluies acides). Cette évolution implique notamment les éléments biogènes tels que C, N, H, S, Fe et Mn et également d'autres métaux.

Les conditions d'oxydoréduction peuvent alors jouer sur la spéciation des métaux en ayant une influence importante sur les phases porteuses des ETM tels que les oxydes et oxyhydroxydes de Fe et de Mn (Davranche and Bollinger, 2001), ces phases sont solubles dans des conditions réductrices et par suite les ETM associés. Une oxydation des sulfures tels les AVS (Geffard, 2001) en milieu oxique entraîne la libération des ETM associés vers la phase dissoute. Dans des conditions d'anoxie, la réduction des sulfates en sulfures

provoque des précipitations et/ou co-précipitations avec les métaux Cd, Pb, Zn sous des formes sulfures insolubles.

I.3.2.3. Les réactions de complexation et salinité du milieu : $Me^{+} + L^{n-} = MeL^{2-n}$

Ces réactions homogènes contrôlent la spéciation du métal sous forme dissoute. Les ligands peuvent être minéraux (OH-, Cl-, SO_4^{2-}, HS-) ou organique (acide humiques et fluviques, oxalates…). La formation de complexes, leur stabilité et le maintien des métaux en solution sont contrôlés par la constante de complexation et la concentration des ligands (Ouddane et al., 2004).

Des variations de salinité importantes sont rencontrées dans les sédiments soumis à l'influence marine ou en cas d'apports anthropiques. Une augmentation de la salinité entraîne la remobilisation des métaux par compétition des ions magnésium et calcium vis-à-vis des autres métaux sur les sites de fixation (Förstner and Wittman, 1983). Les ETM libérés présentent une toxicité plus ou moins marquée, car ils vont former des chloro-complexes solubles qui sont plus (par exemple Cu) ou moins (cas de Cd) biodisponibles que les ions libres (Geffard, 2001; Abbasse, 2003).

I.3.2.4. Granulométrie

L'adsorption sur les particules dépend de la surface exposée et donc de la granulométrie du sédiment. Plus les particules sédimentaires sont petites et fines et plus la surface de contact avec le milieu est importante.

Les métaux s'adsorbent en particulier très facilement sur les argiles, très fines particules d'aluminosilicates, à cause d'une aire spécifique élevée. L'adsorption est favorisée lorsque les quantités en substances actives (matière organique, oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse) sont élevées. La capacité d'adsorption des particules de sable composées principalement de minéraux moins réactifs comme le quartz et le feldspath, en général faible, peut être exaltée si les grains de sable sont recouverts par les carbonates, et par de la matière organique (Horowitz and Loch, 1988).

I.3.2.5. Facteurs biotiques

Les organismes vivants (micro-organismes, végétaux, invertébrés) en milieu aquatique peuvent avoir un rôle direct ou indirect sur le partage du métal entre les phases dissoutes et particulaire. Les processus biologiques participent au contrôle des différents paramètres physico-chimiques (pH, potentiel rédox ..). Les organismes benthiques peuvent modifier la disponibilité des contaminants adsorbés aux particules en les redistribuant à travers les différentes couches des sédiments (Kure and Forbes, 1997), en modifiant leur équilibre par simple perturbation physique, en les biodégradant ou en les bioaccumulant (Förstner, 1989).

I.3.2.6 La remise en suspension des sédiments

Les sédiments de la Seine sont soumis aux cycles dépôt/érosion (phénomènes naturels) dus aux effets de la marée et la variabilité du débit de la Seine particulièrement dans les zones intertidales comme la Vasière Nord. Ils sont aussi remis en suspension par des activités humaines (dragage régulier du chenal pour maintenir une bonne navigabilité des bateaux ou aménagement). Le stock de matériel vaseux explique les fortes turbidités rencontrées en milieu estuarien, de 50 à 100 fois supérieures à celles observées dans le fleuve ou en baie de Seine (Dauvin et al., 2009).

Le flux et le reflux des eaux sous l'action de la marée provoquent des perturbations majeures posant des problèmes à différents niveaux, problèmes qui entraînent une diminution momentanée de la qualité de la colonne d'eau et un déplacement des sédiments avec risque de remobilisation de contaminants.

Une mise en suspension de sédiment a pour premier effet d'augmenter la turbidité (matières en suspension), les concentrations en éléments dissous (matière organique, ions ammonium..) et de diminuer la teneur en oxygène dissous dans la colonne d'eau (Garric et al., 1990). Les pontes de poissons, la faune et la flore benthiques peuvent être détruites ou perturbées par l'augmentation de la turbidité et le colmatage de la zone de dépôt (Toumazis, 1995).

Mobilisation des métaux due à une mise en suspension :

La mise en suspension des sédiments peut entraîner des changements du comportement de nombreux métaux (Eggleton et al., 2004) et donc modifier leur biodisponibilité soit directement par la modification de caractéristiques physico-chimiques, soit indirectement par

la reprise d'activités microbiennes. Il est ainsi possible de retrouver des substances en amont de leur point de rejet (Davranche and Bollinger, 2001)

Le relargage des métaux dépend principalement des caractéristiques géochimiques du sédiment. (Cantwell and Burgess, 2004) ont montré que des sédiments ayant des propriétés physiques et chimiques différentes et placées dans les mêmes conditions de resuspension peuvent conduire à des résultats différents. La réactivité des particules est un paramètre important influant sur la mobilité des métaux : elle est liée à la capacité d'échange cationique (CEC) et à la surface spécifique des particules ($m^2 .g^{-1}$). La CEC est fonction de l'importance et de la répartition des charges sur la structure des particules. Elle est aussi fonction des cations adsorbés (Na^+, K^+, Ca^{2+}, etc.).

Le processus de suspension/oxydation des sédiments ainsi que les transformations liées et les conséquences sur la partition solide/liquide du métal sont compliqués. La salinité, l'oxygène et le pH influent sur le relargage de métaux. (Calmano et al., 1994) (figure I.5) regroupent les principaux processus qui peuvent avoir lieu et qui vont influencer directement la mobilité des métaux.

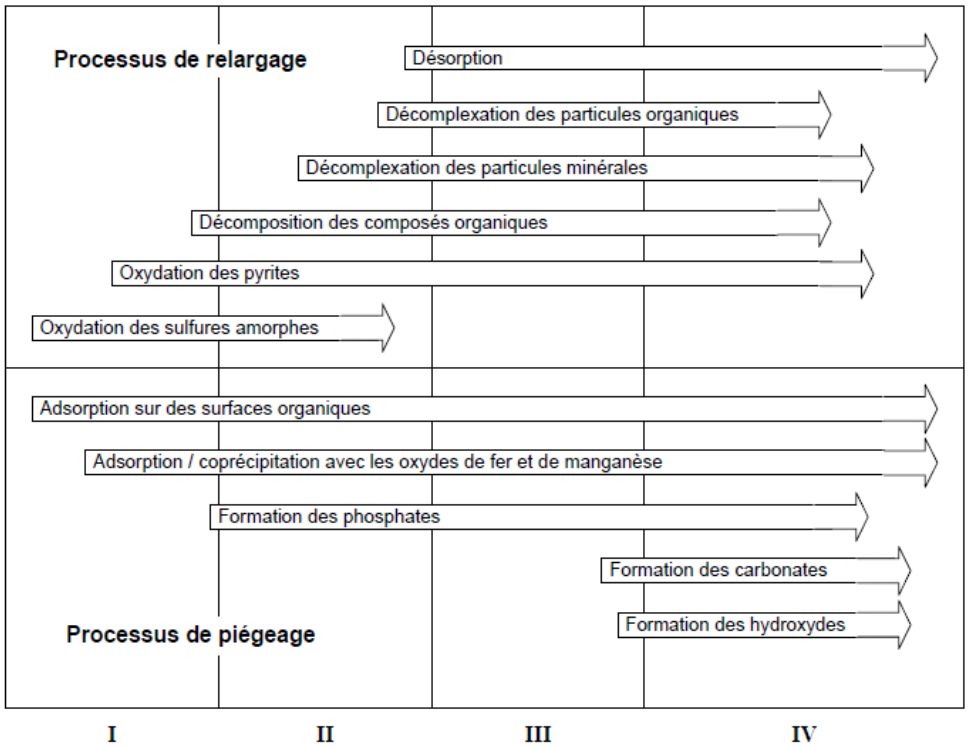


Figure I.5 . Principales réactions chimiques et biochimiques intervenant dans le piégeage des métaux lors de processus de remise en suspension et d'oxydation de sédiments, d'après (Calmano et al., 1994)

Le processus de relargage des ETM commence par la remise en suspension de sédiments qui conditionne les équilibres entre phases particulaire et dissoute. Durant la première étape, la mobilité des ETM est principalement contrôlée par des processus d'oxydation des sulfures amorphes (Förstner, 1989; Petersen et al., 1995). Les ETM qui étaient co-précipités ou adsorbés sur les sulfures tels que FeS et MnS peuvent être relargués du fait de leur relative solubilité dans des conditions oxiques (Hg, Pb et Cu plus rapidement que Zn). Cette solubilité peut être limitée par l'adsorption sur des surfaces organiques et l'adsorption/coprécipitation avec les oxydes de fer et de manganèse.

Dans la phase II l'oxydation des pyrites et la décomposition de la matière organique et des particules minérales s'amorcent, et la réadsorption devient plus importante. En effet, le fer et le manganèse se re-précipitent rapidement sous forme d'oxydes et d'hydroxydes et les phosphates issus de la dégradation de la matière organique ces composés forment de nouveaux sites d'adsorption pour les ETM (Saulnier and Mucci, 2000 ; Geffard, 2001).

Phase III : durant cette phase les processus de piégeage deviennent prépondérants, les éléments dissous lors de la resuspension ont de nouveau disparus de la solution. Enfin à la phase IV on peut atteindre un état d'équilibre (Calmano et al., 1994) ou on peut toujours continuer avec une redistribution des métaux et formation des nouvelles espèces selon la cinétique des réactions et selon le métal étudié.

Vu ces phénomènes, la quantification des éléments relargués est difficile à prévoir à cause des facteurs hydrodynamiques, sedimentologique et biologique qui influencent sur le devenir du métal (Kalnejais et al., 2010). Ces considérations ont conduit à de nombreuses études menées dans le laboratoire Cantwell and Burgess, (2004) simulant ces processus dans des conditions imposées. Ces études ont porté sur l'impact de cette remise en suspension sur les équilibres physico-chimiques du sédiment et la mobilité des ETM. En outre, Cossa and Ficht, (1999) ont trouvé lors d'une étude que l'érosion de la couche superficielle des sédiments en période de forte agitation aboutit à une remobilisation du mercure qu'il est difficile de chiffrer, néanmoins des essais de resuspension fait par Kalnejais et al., (2010) montre que 2 % de cuivre et 10 % de plomb totale sont relargués après quelques jours d'agitation avec un relargage de cadmium qui peut atteindre 9.9 mg/l après 36 jours de resuspension.

En ce qui concerne les sédiments anoxiques leur oxydation conduit à une augmentation de l'activité microbienne et à une diminution du pH sédimentaire, principalement à la suite de l'oxydation des sulfures (Petersen et al., 1997). Les ETM qui étaient co-précipités ou adsorbés sur les sulfures tels que FeS et MnS peuvent être relargués du fait de leur relative

solubilité dans des conditions oxiques (Hg, Pb et Cu plus rapidement que Zn). Cependant une augmentation de pH cause une oxidation rapide de Fe et Mn génère moins de métaux relargués vers la phase dissoute.

Les études faites sur des sédiments oxiques -c'est à dire régulièrement remis en suspension lors des marées montrent que le relargage des métaux apparaît comme négligeable (Saulnier and Mucci, 2000). van den Berg et al.,(2001) n'ont cependant pas observé d'augmentation remarquable des concentrations dissoutes en contaminants.

Ces composés métalliques relargués peuvent avoir un effet plus ou moins toxiques avec les modifications des conditions physico-chimiques (*ex :* pH, conditions rédox, force ionique) et microbiologiques des sédiments.

I.4. Risques écologiques dûs à la présence des ETM : biodisponibilté et toxicité

I.4.1. Effets toxiques des métaux

Dans la littérature plusieurs définitions de terme biodisponible ont été discutées. Pour que les métaux présents dans les différents compartiments de l'environnement aquatique exercent un effet sur les organismes, ils doivent être sous une forme chimique ayant la capacité d'atteindre les cibles biologiques. En d'autres termes, il est nécessaire qu'ils soient **biodisponibles :** un métal est biodisponible s'il est accumulé par les organismes (Gourlay, 2004) , pour d'autres il faut en plus qu'il soit susceptible d'induire un effet :

- Selon Newman and McIntosh, (1991), la biodisponibilité est définie comme la possibilité qu'un contaminant soit assimilé et/ou adsorbé sur un organisme vivant.
- Selon Campanella et al., (1995), un métal est considéré comme biodisponible quand il est assimilé par un organisme et peut entraîner un effet sur celui-ci.

Les effets biologiques associés aux métaux ne sont pas seulement liés à la concentration de l'ion métallique libre (Mn^{+}) mais aussi à celles de certaines formes complexées à des ligands inorganiques et organiques (Campanella et al., 1995). Les métaux repartis dans les divers compartiments : eau, sédiments et particules sont aussi biodisponibles et atteignent la chaîne tropique. Les voies d'expositions peuvent se faire soit par l'intermédiaire du sédiment, de l'eau interstitielle et de la colonne d'eau.

La contamination des organismes se fait par le passage des composés à travers la barrière corporelle (tégument) et les voies respiratoires, soit par l'ingestion de particules sédimentaires ou alimentaires contaminées (Power and Chapman, 1992). Parmi les effets multiples des métaux sur les organismes vivants deux types d'effets sont les plus menaçants vis-à-vis des organismes aquatiques (i) les **Effets cancérigènes** qui se traduisent par des mutations du matériel génétique et des tumeurs qui ont été observées sur des poissons de l'estuaire de Seine. Les études montrent que les métaux sont impliqués dans l'apparition de ces effets aussi bien que d'autres substances. (ii) les **Effets perturbateurs endocriniens** : Les altérations sont observées sur des poissons de l'estuaire de Seine, les substances responsables de ces effets agissent sur le système hormonal, provoquant la féminisation des mâles ou la masculinisation des femelles.

Dans l'estuaire de la Seine les métaux traces d'origine naturelle ou anthropiques sont considérés comme des contaminants bioaccumulables. En effet comme on l'a vu dans ce chapitre, l'estuaire reçoit les flux de contaminants résiduels générés sur l'ensemble du bassin ainsi que les rejets directs industriels (Thévenot et al., 2007). Alors les organismes vivant dans le système aquatique sont susceptibles de concentrer ces métaux dans leurs tissus par plusieurs processus tels la bioaccumulation, la bioconcentration, la bioamplification et la biotransformation.

A noter que les effets d'un toxique sur les organismes vivants dépendent de plusieurs facteurs. Au-delà des propriétés physico-chimiques, de la biodisponibilité des substances et du métabolisme de l'organisme concerné (un même toxique n'aura pas le même effet sur une larve ou un adulte de moule, sur un poisson et sur l'Homme, car leurs métabolismes sont différents), les effets d'une substance ne seront pas les mêmes selon la façon dont l'organisme est exposé à cette substance : la concentration, la durée, la fréquence et la voie d'exposition sont des paramètres importants qui jouent sur les effets des toxiques.

Des nombreux travaux concernant l'impact de l'activité anthropiques sur la distribution des métaux dans l'écosystème et l'effet de la présence de métaux sur la vie biologique dans l'estuaire de la Seine ont été réalisés dans le cadre des Programmes Seine-Aval 1, 2, 3 et Piren-Seine. Ces études ont permis d'établir que les niveaux de contaminants dans les différents maillons des réseaux trophiques sont d'une importance majeure et donc les métaux traces dans l'estuaire de la Seine peuvent atteindre un seuil toxique responsable de la modification de la biodiversité. Des fortes concentrations de plomb ont été trouvées chez les organismes benthiques à la base du réseau trophique (Miramand et al., 2001). Ce Pb surtout sous forme dissous est très réactif et peut s'adsorber aisément sur les surfaces des organismes marins présents. Une concentration de 0,5 µg/l de Pb dans l'eau signale un

retard de croissance chez le phytoplancton (Chiffoleau et al., 2001). Le méthylmercure, en très faible quantité dans l'eau (moins de 10 % du mercure dissous), se concentre fortement dans les organismes aquatiques, tout particulièrement chez les poissons carnivores (plus de 95 % du mercure total chez les bars). Dans les niveaux intermédiaires, comme le plancton, il constitue 20 à 30 % et chez la moule 40 à 80 % du mercure total (Cossa and Ficht, 1999).

Les concentrations maximales de zinc sont trouvées chez les invertébrés benthiques, et en particulier les bivalves (480 mg/kg de poids sec chez *Abra alba*) (Chiffoleau et al., 2001). Celles-ci concentrent le zinc dans les reins et la glande digestive. En tant que métal essentiel, il est très bien assimilé par la voie trophique (plus de 80 % du zinc ingéré), mais moins rapidement accumulé que les métaux toxiques. Il peut être considéré comme indéfiniment retenu dans l'organisme (Bustamante et al., 2006). Les concentrations en zinc diminuent le long de la chaîne trophique, il n'est donc pas biomagnifié. Les sels de zinc présenteraient la particularité d'être moins nocifs pour les organismes marins que pour ceux des eaux douces, en raison de l'action protectrice des ions calcium (Chiffoleau et al., 2001).

Des études faites par Miramand et al., (1999) montrent une contamination des premiers échelons du réseau trophique pélagique de l'estuaire de la Seine liée au comportement géochimique des métaux (Pb, Zn). Le cadmium dans l'estuaire se concentre dans certains organes des coquillages et les teneurs mesurées dans les bulots prélevés en baie de Seine sont problématiques (Miramand et al., 2003). Les études réalisées par Chiffoleau et al (2003) sur la coquille Saint Jacques montrent que le cadmium est bioconcentré par les organismes vivants dans l'estuaire, ce qui aboutit à un enrichissement en Cd du sédiment par le biais des pelotes fécales et des restes d'organismes. Les mollusques montrent la plus forte capacité à le bioaccumuler. Des concentrations en Cd supérieures à la norme UE en vigueur ont été révélées dans des prélèvements de bulots et coquilles Saint Jacques réalisées entre 2000 et 2004 dans l'estuaire et la baie de Seine (Chiffoleau *et al.*, 2001).

I.4.2. Risques liées aux sédiments contaminés par les métaux

L'écotoxicologie est la discipline qui évalue les effets des perturbations physiques et chimiques sur les êtres vivants, les voies de transfert des contaminants et leur action sur l'environnement (Truhaut R., 1977). Elle regroupe des études physico-chimiques, permettant de décrire le milieu étudié et de définir son niveau de contamination, ainsi que des études biologiques afin de déterminer la qualité du milieu. L'écotoxicologie peut intervenir à différents niveaux d'organisation biologique : moléculaire, subcellulaire et cellulaire,

tissulaire, de l'organisme, de la population et de l'écosystème. En ce qui concerne la toxicité des sédiments l'effet toxique vis-à-vis d'une espèce vivante est évaluée en laboratoire à l'aide de tests ou bio-essais sur diverses espèces vivantes représentatives de différents maillons de la chaîne trophique (bactéries, algues, poissons..). Les effets toxiques observés permettent de déterminer les concentrations caractéristiques : CE50 concentration produisant un effet sur 50% des individus. Pour aborder cette notion une approche biologique complémentaire à l'approche chimique sera exploitée pour évaluer la qualité des sédiments et pour mieux comprendre les effets et la toxicité de la pollution chimique sur la vie biologique dans l'estuaire.

Dans ce contexte le laboratoire de l'université de Bordeaux a développé deux nouveaux tests : embryo-larvaires poisson sur deux espèces, l'une de laboratoire (poisson Médaka japonais) et l'autre de terrain (Salmonidé) et un crustacé pour la mesure de la toxicité des polluants adsorbés sur les particules sédimentaires de l'estuaire de la Seine. On va tenter de trouver une corrélation entre les effets biologiques observés avec les teneurs biodisponibles en contaminants métalliques dans les sédiments par des calculs d'indices (PEC et PNEC) et (SEM/AVS) et les tests biologiques tels le Microtox.

I.4.3. Les bioessais utilisés

Sont des expérimentations en laboratoire reposant sur l'exposition d'organismes vivants, à un ou plusieurs paramètres (substances chimiques, rayonnements, etc.), pour lesquels des effets sont recherchés. Ces bioessais respectent un protocole expérimental précis (durée, température, salinité, photopériode, stade de développement, etc.). Ils peuvent être normalisés et intervenir pour l'établissement de valeurs toxicologiques de références (NQE, CL50, NOEC, etc..). Le choix des outils biologiques va dépendre de l'objectif de l'étude et de l'échelle d'observation

Microtox : Le test Microtox® est le plus rapide: il consiste à évaluer l'impact de la contamination sédimentaire sur l'activité physiologique des bactéries marines **(***Photobacterium phosphoreum, Vibrio fisheri…) (Pellegrini D et al., 1999)*. Cette activité est déterminée par la mesure de la luminescence de la bactérie qui diminue lorsque la toxicité augmente (Geffard, 2001). Ce test simple, livré en kit, est sensible, mais semble affecté par la granulométrie quand il est appliqué directement aux sédiments (Ringwood et al., 1997).

I.5. Conclusion

Du fait de sa position d'exutoire des eaux drainant un bassin fortement urbanisé et industrialisé, l'estuaire de la seine est le siège d'une contamination très importante par certains éléments traces métalliques. Ces contaminants parviennent à l'estuaire associés majoritairement aux particules et finissent par sédimenter.

Dans ce chapitre on a présenté une étude bibliographique où nous avons discuté les sources, les caractéristiques chimiques, la toxicité et le cycle biogéochimique des éléments trace métalliques dans l'estuaire de la Seine notamment dans les sédiments. Le sédiment constitue un siège de nombreuses réactions biogéochimiques qui vont influencer le devenir des éléments métalliques.

Plus particulièrement on a détaillé la répartition des ETM dans le compartiment sédimentaire ensuite la spéciation chimique et les facteurs agissant ainsi que le processus actif au niveau de l'estuaire qui est la resuspension des sédiments. Cette remise en suspension des sédiments contaminés entraîne une augmentation transitoire des contaminants dans la solution.

Dans la dernière partie de ce chapitre nous avons détaillé l'impact de ces ETM étudiés sur la vie aquatique (moules, poissons) au niveau de l'estuaire, des études d'écotoxicité ont été déjà faites en corrélation avec l'évaluation chimique du milieu. Des bioessais (tel le Microtox) ont été utilisés dans cette étude pour vérifier la toxicité probable des sédiments ayant des indices de contamination en métaux traces et des facteurs d'enrichissements élevés.

Pour notre étude, des prélèvements ont été faits le long de l'estuaire pour évaluer la contamination et étudier ces processus biogéochimiques à l'interface eau-sédiment. Ces études seront détaillées dans les chapitres suivants.

Chapitre II

Présentation du site d'étude : Estuaire de la Seine

Chapitre II

Présentation du Site d'étude : Estuaire de la seine

L'estuaire de la Seine par sa localisation à l'embouchure est un des bassins versants les plus peuplés d'Europe qui a été le siège depuis plusieurs années de multiples activités. Il joue un rôle très important de stockage et de régulation des apports du bassin versant essentiellement des polluants chimiques toxiques d'origine anthropique, en particulier les métaux. Une réelle prise de conscience des dégradations de l'estuaire a pris naissance au cours des années 1970-1980. Des programmes de recherche ont commencé à se développer pour étudier le fonctionnement de l'estuaire de la Seine au début des années 1990 avec le lancement du Programme Seine-Aval.

L'objectif des programmes était d'établir une évaluation de la contamination de l'estuaire, de la dynamique des contaminants métalliques ainsi que de leur comportement.

Dans la première partie de ce chapitre, nous rappellerons la problématique du projet de recherche pluridisciplinaire TOXSEINE auquel ce travail est consacré. Dans la deuxième partie nous présenterons une description de la situation géographique et climatique de l'estuaire de la Seine ainsi que de sa géomorphologie. Un bilan succinct d'après la littérature des activités et des apports des métaux au niveau du bassin et une description de l'origine des sédiments marins de l'estuaire sera donner. Enfin, nous présenterons les sites d'échantillonnage au niveau de l'estuaire.

II. 1. Contexte et cadre de l'étude

Pour comprendre le fonctionnement de l'écosystème de cet estuaire le programme de recherche scientifique Seine Aval a été initié en 1995 suite à un séminaire de lancement en 1993. Ce programme avait pour objectifs principaux : (i) fournir les connaissances nécessaires qui permettent d'étudier cet écosystème et d'évaluer l'état de lieu de l'estuaire (la contamination chimique, les perturbations naturelles…), (ii) développer des outils

nécessaires à une restauration de la qualité des eaux de la Seine et à une préservation de ce milieu naturel.

Ce programme a évolué vers la création du GIP Seine-Aval, donnant naissance à un programme de recherche finalisée en plusieurs phases dont le but était de structurer les démarches de recherche, et la diffusion des résultats afin de les rendre utilisables par l'ensemble des partenaires du GIP Seine-Aval mais aussi au-delà, pour l'ensemble des acteurs de l'estuaire de la Seine.

Dans le cadre de la phase 4 le programme Seine-Aval s'articule autour de trois axes de recherche avec pour chacun d'entre eux des objectifs différents :

- Démarche d'analyse du risque avec caractérisation du danger
- Etude de l'exposition et des voies de transfert à l'homme,
- Perception des risques par les usagers.

Avec le projet ToxSeine dans lequel ce travail est inscrit s'articule dans la phase 4 du programme Seine Aval. C'est un projet pluridisciplinaire, mobilisant quatre laboratoires avec pour but principal d'étudier les processus sédimentaires, chimiques et biologiques.

Les travaux des quatre partenaires (université de Bordeaux, université de Rouen, université du Havre, et université de Lille) engagés dans ce projet visent à (i) dresser une carte de la toxicité des sédiments en mettant en œuvre une approche multi-essais, (ii) identifier la quantité et le comportement des polluants toxiques stockés dans ces sédiments qui par leur persistance et leur biodisponibilité font peser un risque écotoxique sur les biocénoses aquatiques.

Plus spécialement, notre étude concerne l'aval de l'estuaire du barrage de Poses jusqu'à l'embouchure. Notre travail de recherche a pour objectifs :

- Caractériser la contamination métallique des sédiments de surface de l'estuaire
- Etudier la mobilité potentielle du Cd, Zn, Cu, Pb, Ni,et Hg en déterminant leur mode de fixation par voie chimique
- Evaluer les risques liés aux sédiments contaminés par des bio-essais (Microtox)
- Etudier les phénomènes de relargage et d'adsorption des éléments métalliques lors de la remise en suspension des sédiments en conditions contrôlées

II. 2. L'estuaire : situation géographique et climatique

L'estuaire de la Seine fait partie des estuaires Nord-Atlantiques, il est situé dans la partie nord-ouest des côtes françaises et débouche dans la Manche par la baie de Seine. Comme les autres estuaires dans le monde l'estuaire de la Seine est un milieu riche, complexe et dynamique (Garnier et al., 2006; Garnier et al., 2010)

La Seine doit son nom à la déesse romaine SEQUANA qui était adorée à la source du fleuve il ya plus de 2000 ans. Ce nom romain vient d'un mot celtique plus ancien SQUAN qui signifie semblable à un serpent ce qui convient parfaitement au cours sinueux de la Seine.

Elle prend sa source sur le plateau de Langres (Champagne-Ardenne) et s'écoule sur 776 km jusqu'à son embouchure normande (El Abida et al., 2010) (figure2.1). Elle draine un bassin versant de 79000 km², ou se concentrent 16 millions d'habitants. Nos travaux se sont focalisés sur l'exutoire de ce bassin versant correspondant aux 160 derniers kilomètres du fleuve, délimités par le barrage artificiel de Poses en amont, et la partie orientale de la baie de Seine en aval. Le bassin versant de l'estuaire s'étend sur une superficie d'environ 12 000 km^2 (situé à l'aval de Poses) avec une population de …millions d'habitants (Dauvin et al., 2006).

Figure II.1. Localisation de l'estuaire

Le régime océanique modéré caractérise l'estuaire avec des périodes hivernales à climat continental froid et sec. Dans la Manche, la marée est de type semi-diurne : la mer monte et descend deux fois par jour. Son amplitude (vives-eaux et mortes-eaux) varie au cours d'un mois lunaire avec une périodicité de 14.5 jours. Selon la classification on qualifie donc

l'estuaire de la Seine comme un estuaire macrotidal (>7m), voir mégatidal d'après (Dauvin et al., 2009) car le marnage au Havre peut atteindre 8 m en période de vives-eaux. Plus on remonte en amont et plus le marnage diminue. Du fait de l'influence de la marée, les courants dans l'estuaire ne sont pas dirigés dans la même direction (Guézennec, 1999).

Selon la figure on retient le découpage suivant :

- l'estuaire marin ou le bas estuaire qui s'étend de la limite Est de la baie de Seine à l'aval d'Honfleur (pk 365)
- l'estuaire moyen (de Vieux-Port à Honfleur) est la zone de mélange entre les eaux douces et les eaux marines, sa limite correspond à la limite de salinité.
- l'estuaire amont ou le haut estuaire, il n'est constitué que d'eau douce et marqué par la limite extrême de la marée dynamique. La limite de l'estuaire moyen est artificialisée par le barrage de Poses.

Cet estuaire accueille aujourd'hui d'importantes activités industrielles, portuaires, urbaines et agricoles du bassin versant qui ont fait de lui un réceptacle d'apports élevés en métaux (Meybeck et al., 2007). Dans sa partie aval, un pôle domine c'est la basse vallée de Rouen et de son agglomération (+ de 380 000 habitants au total) située à plus d'une centaine de kilomètres de Paris. L'estuaire abrite le plus grand complexe portuaire français : les ports autonomes du Havre et de Rouen. Le port autonome de Rouen (PAR) gère les infrastructures de l'agglomération rouennaise mais aussi différents sites en aval (Guézennec, 1999).

Pour maintenir et développer ses activités, des aménagements (endiguements, approfondissements, …) ont été effectués au cours du temps. A noter aussi que le lit de la Seine, en amont de Rouen, est relativement stable et de plus faible profondeur, qu'en aval.

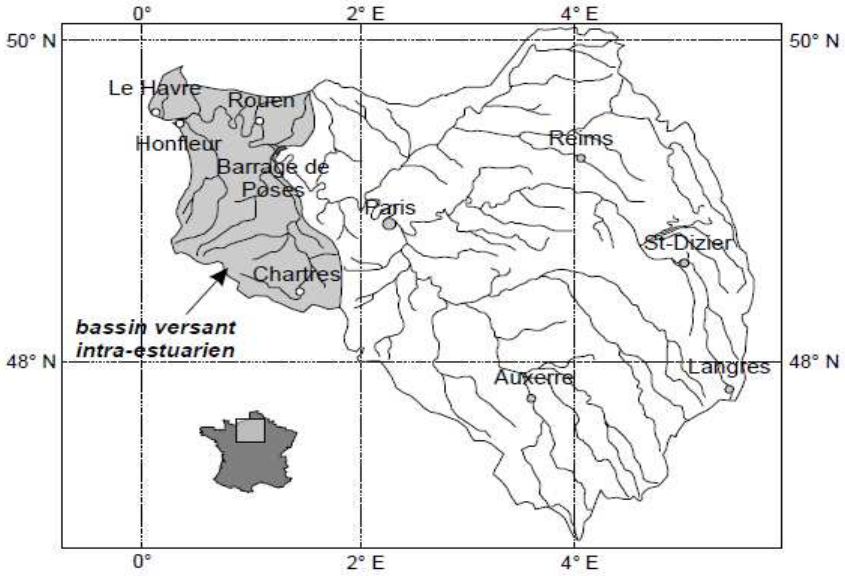


Figure II.2. Carte du bassin versant intra-estuarien de la Seine (Piren-Seine)

En plus des échanges commerciaux établis, l'estuaire possède des fonctionnalités biologiques et chimiques non négligeables : il sert de zone de nourricerie pour de nombreuses espèces de poissons, et régule les apports amont de contaminants chimiques et microbiologiques (Dauvin et al., 2009).

II.3. Origines des sédiments dans la seine (apports)

Le bassin sédimentaire de l'estuaire est principalement constitué de calcaire. Les analyses géochimiques et l'étude de la couverture sédimentaire des fonds de l'estuaire montrent un de fond très varié constitué de cailloutis, gravier, sable et surtout les particules fines. Ces particules sont caractérisées par un taux important de nutriment et une teneur en métaux élevée selon (Grosbois et al., 2006 ; Dubrulle-Brunaud C., 2007).

La phase solide dans l'estuaire de la Seine correspond à un stock sédimentaire plus ou moins âgé. Ces sédiments proviennent des matériaux fins apportés par la Seine fluviale. Le trafic du Port Autonome de Rouen engendre un certain nombre d'apports de matériel particulaire à la Seine sans qu'il soit toutefois possible de les quantifier. Ce stock de matériaux fins (silt et argiles) transite comme les matières en suspension, et est le résultat de l'érosion du bassin versant en amont du barrage de Poses (Figure II.3).

De plus, l'estuaire est caractérisé par un taux d'érosion mécanique très faible et d'un rapport charge particulaire/charge dissoute faible. D'après Dubrulle-Brunaud C., (2007) le bilan des différentes sources potentielles du matériel fin dans l'estuaire rend jusqu'alors difficile l'identification des différentes contributions dans la sédimentation fine actuelle. Ainsi, selon Meybec et al., (1998) l'étude du transfert des particules en suspension dans le domaine fluvial est difficile. Parmi les origines des particules sédimentaires de l'estuaire on peut citer : les particules fluviatiles du bassin versant situé en amont du barrage de Poses surtout en période de crue, l'érosion des berges de l'estuaire, les particules marines advectées depuis la Manche (Avoine et al., 1996). De plus, les particules estuariennes peuvent provenir des petits bassins versants intra-estuariens (Risle, Eure…). Ces apports sont estimés par Guézennec et al., (1999) à 30 000t par an, et constituent selon les données de la DIREN environ 12% des apports annuels en estuaire de la Seine. Guézennec et al., (1999) estiment en moyenne l'apport en MES au barrage de Poses entre 600 000 et 700 000 t par an, et 94% des apports de ce matériel particulaire proviennent du fleuve.

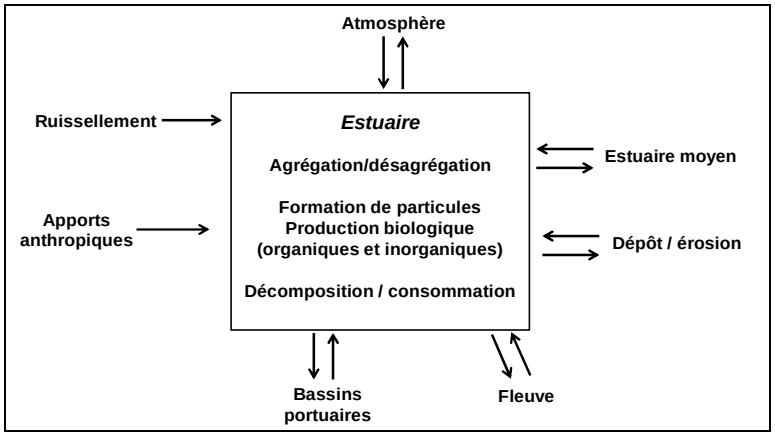


Figure II.3. *Les apports en particules au niveau de l'estuaire de la Seine (selon Guézennec, 1999)*

Toutefois cette diversité des apports fait que le matériel particulaire en suspension dans l'estuaire est hétérogène. Ces matériaux fins limoneux sont généralement associés à une fraction organique particulièrement importante provenant du lessivage des sols, d'une production biologique et des eaux residuaires (Guézennec, 1999). Toutefois ces particules organo-minérales constituent des supports de nombreux contaminants chimiques. Ce stock particulaire est remis en suspension par les courants de marée en fonction des conditions hydrodynamiques. Toutefois, la remontée de matériel particulaire ayant été en contact avec le milieu marin dans l'estuaire amont a été confirmée par l'utilisation de radiotraceurs. Ainsi des remontées de matériel particulaire depuis l'estuaire moyen jusque dans l'estuaire amont existent. Ces travaux ont été réalisés par l'Institut de Protection et Sûreté Nucléaire dans le cadre des études du Groupe Hydrosédimentaire du Programme de Recherche Scientifique

Seine-Aval à l'aide de deux marqueurs radioactifs le cobalt 60 (^{60}Co) et le césium 137 (^{137}Cs) (Boust et al., 1999; Guézennec et al., 1999). Les concentrations respectives de ces deux radionucléides, dans chacun des pôles du mélange, marin et fluviatile, offrent la possibilité d'études de la pénétration des particules marines dans l'estuaire.

L'ensemble de ces observations révèle des processus de transport et de sédimentation donc un comportement différent du matériel particulaire en suspension entre étiage et crue.

La population des particules en suspension dans l'estuaire de Seine est dominée pondéralement par des particules fines de diamètre inférieur à 63 µm. Le pourcentage de matériel particulaire fin en suspension est toujours supérieur à 80 %. Toutefois, comme le soulignent Reid and Frostick, (1994), les lits graveleux offrent des interstices entre les grains qui permettent au sédiment fin de se déposer lors des périodes de plus faibles courants. En crue, les courants sont plus importants et le remaniement des éléments du fond engendrent une remise en suspension des particules fines. Sur les rives de la Seine, les taux de particules issues de l'érosion des berges vont de 17 % à l'échelle de l'année (Couperthwaite et al., 1996) mais peuvent atteindre 64 % en période de crue (Bull, 1997)

Ces particules fines constituent le support des éléments traces métalliques. Ces éléments associés aux particules à 90 % (Cossa and Ficht, 1999) comme dans le cas du mercure rejoignent l'estuaire en provenance principalement de l'amont (apports de mercure estimés au niveau de Poses à 830kg pour l'année 1997 selon ….). Aux apports amont s'ajoutent les rejets directs (industriels et STEP), les sources internes (les apports par ruissellement, retombées atmosphériques…) (Dupont et al., 2001; Verney, 2006), et les vasières en cas de relargage important des stocks lors d'évènements paroxysmiques.

Jusqu'à récemment, seuls les apports du bassin versant amont de la Seine, mesurés à Poses, ont été pris en compte dans les bilans et modélisations des transferts des apports continentaux dans l'estuaire.

D'un point de vue hydrologique, les masses d'eau de la rivière provenant des apports amont du fleuve dépendent du débit au barrage de Poses , des apports des affluents le long de l'estuaire, des apports souterrains, notamment de l'aquifère de la craie et enfin des apports des eaux marines dans la partie aval. Les relations entre les différentes masses d'eau ne sont pas connues de façon suffisamment précise sur le plan quantitatif de même que leur variabilité sur le moyen ou le long terme (El Abida et al., 2010).

II.4. Localisation et descriptions des sites de prélèvement

La zone d'étude intra-estuarienne de ce travail de recherche a couvert l'ensemble de l'estuaire de Seine du barrage de Poses jusqu'à l'embouchure (la vasière Nord au niveau du pont de Normandie). C'est une zone d'interface continent/mer d'intérêts écologiques, économiques et sociaux majeurs. De part son positionnement d'interface, c'est également une zone dont la dynamique naturelle est complexe.

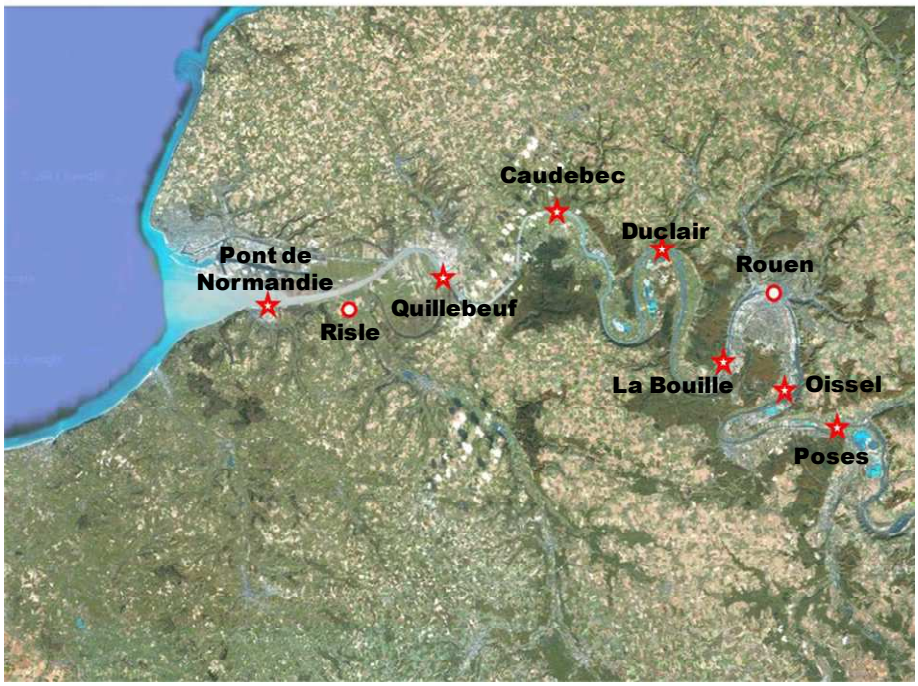


Figure II.4. La zone géographique de l'estuaire de la Seine concernée et les sites répartis de Poses jusqu'à la Vasière Nord (☆ : sédiment de surface, **O** : carotte sédimentaire)

Le choix des sites de prélèvements et d'étude est fait avec les partenaires scientifiques du Projet ToxSeine afin d'appréhender l'évolution de la pollution métallique selon des facteurs dynamiques différents : on commencera de l'amont vers l'aval par Poses, Oissel, Duclair, Rouen, La Bouille, Caudebec, Quillebeuf, La Risle et la Vasière Nord (figure II.4)

II.4.1. Poses

Le barrage de Poses est le premier barrage sur la Seine. Il constitue la limite artificielle des apports amont et la limite d'influence de la marée dynamique (Figure II.5). La marée peut se combiner au débit et à des phénomènes météorologiques pour occasionner des débordements. Le barrage constitue la limite amont de l'estuaire (situé en aval de 200 km de Paris). Ce site est considéré comme source potentielle de la pollution générée par les

différentes activités industrielles urbaines et agricoles provenant principalement de la région parisienne. Le régime hydraulique du barrage est dimensionné par rapport à la crue de 1910 et aux régimes hydrologiques de la Seine. La retenue normale amont atteint la côte de 8 m, contre 2,58 m pour la retenue normale aval. Les manoeuvres sont réalisées en automatique au moyen de vannes et de clapets. L'automate commande l'ouverture et la fermeture des vannes et des clapets, de manière à garantir un mouillage de 8m pour le bief (Gibet et Boillon, 2007).

Figure II.5. Localisation et vue depuis le point de prélèvement sur Poses

Etant donnée sa position en amont de l'estuaire, cet endroit a fait l'objet de nombreuses études depuis 1980 par la cellule de lutte contre la pollution du service de navigation de la Seine qui mesure chaque mois la concentration d'un certain nombre de métaux dans l'eau et les matières en suspension. Les études précédentes dans le cadre du programme Seine-Aval (Chiffoleau et al., 2001) montrent une pollution métallique dans la phase dissoute et la phase particulaire (flux total de 146 tonnes de Cuivre et 358 tonnes de zinc en 1997 à Poses).

Les études montrent que ce site est largement anthropisé avec des niveaux de concentration élevés en métaux. Cossa and Ficht, (1999) signalent dans le fascicule que dans les eaux de la Seine à Poses les flux bruts en mercure sont toujours élevés, les concentrations moyennes trouvées en 1999 sont de 1.70+-0.07 µg/g dans la fraction particulaire.

II.4.2. Oissel

Ce site est situé dans la partie fluviale de l'estuaire au PK 229 en amont de Rouen et composé uniquement d'eaux douces (Figure II.6). Il est soumis aux cycles de marée et à l'action des courants associés devenant alors le siège d'une érosion progressive par remise en suspension des sédiments déposés lors de la crue (Guézennec, 1999). Le suivi topographique de cette vasière reflète un comportement particulier et original. En période hivernale et de crue, l'accroissement du niveau des eaux permet l'immersion totale de l'ensemble de la vasière pendant plusieurs semaines, voir plusieurs mois.

Figure II.6.Localisation du point de prélèvement sur Oissel

Ce site dans les périodes où il est découvert a fait l'objet d'un suivi topographique et qualitatif des sédiments déposés. Il existe en effet une phase de recouvrement continu de la vasière en période de crue amenant des dépôts prolongés de plusieurs centimètres, et une phase d'émersion de la vasière en période d'étiage conduisant à son érosion et son tassement. La vase est peu structurée, grumeleuse et la bioturbation par les oligochètes est significative. Cette vasière étudiée par Clarisse, (2003) présente une contamination sédimentaire métallique historique surtout par le cadmium, le mercure et le plomb avec une toxicité potentielle. Cossa and Ficht, (1999) reportent dans leur fascicule que selon la cellule

antipollution du service de la navigation de la Seine, les sédiments superficiels de l'estuaire fluvial au niveau de Oissel présentent des concentrations élevées en mercure (11 µg/g).

Selon Guézennec et al., (1999) cette partie de la Seine située en amont de Rouen est sensible aux variations de débits avec une turbidité plus ou moins forte.

II.4.3. La Bouille

La Bouille est située dans la région en aval de l'agglomération et de la zone industrielle de Rouen, située dans la partie de l'estuaire bien en amont de la limite de pénétration de l'eau salée. La superficie de La Bouille est de 1.27 km ², avec une latitude de 49.351 degrés Nord et de longitude de 0.93 degrés Est (Figure II.7).

Figure II.7. *Localisation et vues depuis le point de prélèvement sur La Bouille*

Ce site a été étudié dans le passé pour estimer les apports de cette agglomération à l'estuaire. Les mesures faites par la cellule de lutte contre la pollution du service de la navigation de la Seine montrent des concentrations en métaux dissous et particulaires élevées au niveau de la Bouille notamment le cadmium et le zinc (Chiffoleau et al., 2001).

II.4.4. Rouen : un port depuis toujours

Situé à plusieurs dizaines de kilomètres de l'embouchure et à plus d'une centaine de kilomètres de Paris ; Rouen constitue un pôle dominant et un acteur majeur du monde

maritime : c'est un site clé du commerce national et international. Le port de Rouen est le premier port européen pour l'exportation de céréales et le premier port français pour l'exportation de farines, l'agroalimentaire et l'agro-industrie, les engrais, les produits papetiers (De Boissieu G.). Rouen constitue un pole économique important en France : 35 millions de consommateurs vivent dans un rayon de 250 kilomètres. Il y transite 50 % du commerce extérieur français.

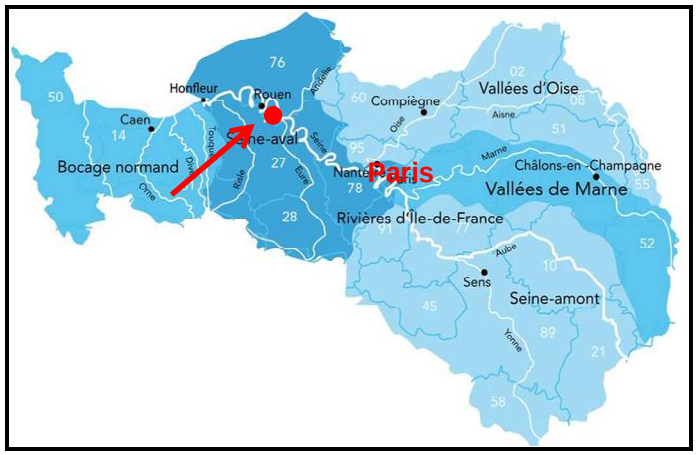


Figure II.8. Localisation du site « Darse de docks » à Rouen

A Rouen la population est bien concentrée, l'agglomération rouennaise est de 400 000 habitants (Guézennec et al., 1999). Cette population entraîne une forte production de rejets urbains. De plus, Rouen est caractérisé par l'abondance et la diversité des industries.

En amont de notre point de prélèvement situé dans la darse de docks, les industries à activités chimique, parachimique, agroalimentaire, traitement et teinture sont abondantes selon le registre français des émissions polluantes (Figure II.9).

Le bassin des docks du port de Rouen est retenu comme site atelier principal, il a été peu ou pas utilisé depuis plusieurs décennies ce qui permet d'espérer que les dépôts sédimentaires ont été peu remaniés. Ce site a été choisi par les partenaires du projet Rhapsodis en raison de la quantité, de la qualité et de l'accessibilité des dépôts sédimentaires.

Figure II.9. Les activités à Rouen selon le Registre Français des émissions des polluants

Sur la période prise en compte, le lit de la Seine est resté relativement stable au niveau des points de prélèvement au bassin de docks, ainsi, les profils transversaux ont peu évalué au cours de ce dernier siècle (Figure II.10).

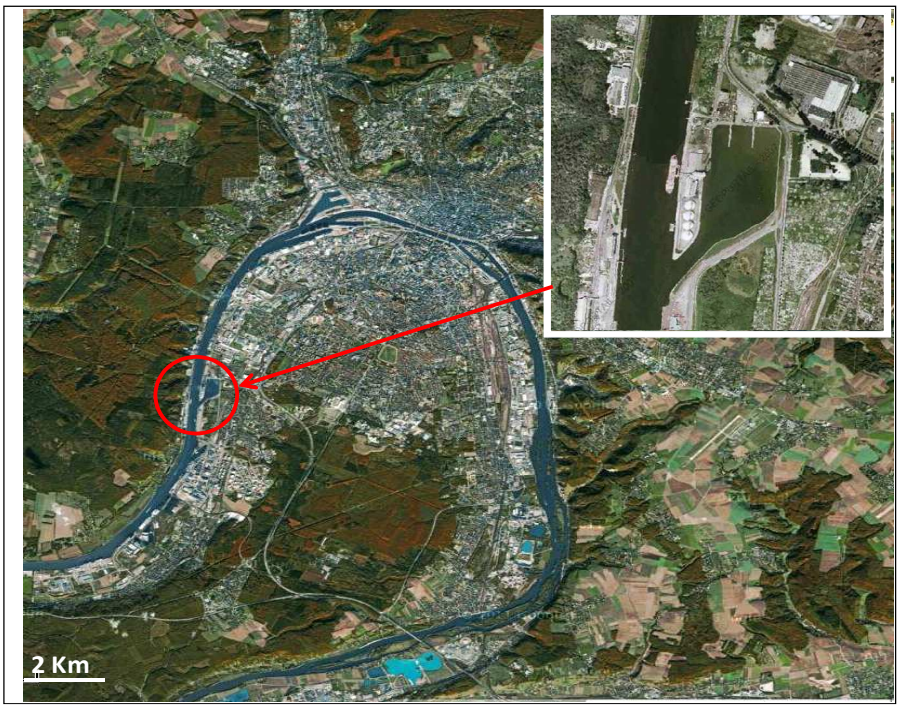


Figure II.10. Localisation du site d'étude au Darse des docks à Rouen

Le PAR: développe un chenal de navigation au cœur de l'estuaire. Il l'endigue, le drague et le calibre afin de diminuer le temps de transit et d'accroitre la capacité des navires remontant à Rouen.

Dans la région la problématique des phosphogypses est toujours d'actualité, deux usines productrices des engrais phosphorés ont été implantées dans les années trente sur Rouen (arrêt total des déversements en mer en 1992) (Chiffoleau et al., 1997) l'une a arrêté ses activités en 1992 et l'autre a fermé l'atelier "acide phosphorique" en 2004. A partir de 1984, le stockage à terre des phosphogypses fut adopté avec un traitement des lixiviats acides. Le rejet final, drainant les tas de phosphogypses à Annevillle et à Saint-Etienne-du-Rouvray, s'effectue toujours à 2 km en amont de la Darse des Docks et représente un flux de cadmium très important pour l'estuaire. Quelques autres sources importantes de métaux ont été localisées plus en amont de la zone industrielle de Rouen à hauteur d'Oissel et d'Elbeuf.

Toutefois la quantification fine des flux arrivant au droit de la Darse des Docks reste néanmoins difficile à cause des lacunes dans les suivis, des pertes d'archives et des incertitudes sur les données.

II.4.5. Duclair

Duclair est situé dans la partie fluviale de l'estuaire, en amont des industries à activités chimique et parachimique.

Figure II.11. Localisation du site de prélèvement à Duclair

II.4.6. Caudebec

Caudebec compte environ 2310 habitants avec un bassin qui s'étend sur une surface de 5 km^2 et une densité de 462 habitants/km^2. En aval de Caudebec on trouve des industries

ayant des activités mécaniques, chimiques, parachimiques et traitement de surface selon le registre français des émissions polluantes. Les prélèvements ont été faits sur ce site en un point fixe (49°31,259N/ 00°43,638E).

Figure II.12. Site de prélèvement à Caudebec

Cossa and Ficht, (1999) ont montré que dans l'estuaire aval les concentrations en mercure dissous et particulaire sont plus basses et variables témoignant par là des variations dans la nature des sédiments.

Depuis Caudebec jusqu'au Havre l'estuaire est le siège de l'intrusion saline et des fluctuations du bouchon vaseux.

II.4.7. Quillebeuf

Ce site est caractérisé par la présence des industries installées sur la rive droite qui rejettent dans la Seine (Figure II.13)

Figure II.13. Localisation du site d'étude à Quillebeuf

Les industries se sont implantées au bord du fleuve pour faciliter l'approvisionnement en matières premières. Ces activités industrielles sont principalement regroupées autour des secteurs de la métallurgie, des matériaux, de l'agroalimentaire et de la chimie et des raffineries (registre français des émissions polluantes).

II.4.8. Vasière Nord

La plus grande vasière de l'estuaire où les vases sont présentes (Dauvin et al., 2009) est située dans l'embouchure de la Seine et limitée en amont par le remblai du pont de Normandie. Cette vasière localisée au niveau du pont de Normandie est soumise à la marée dynamique et à l'intrusion des eaux saline en permanence. Notre site de prélèvement est localisé dans la partie amont de la vasière 49°26,9 69N/00°16,296 E (Figure II.14).

Figure II.14. Localisation du site de prélèvement au niveau du pont de Normandie (Vasière Nord)

La dynamique sédimentaire est très active dans cette partie de l'estuaire selon les périodes d'étiages et de crues. En période hivernale, où l'agitation (houle, clapots) est importante et en période de tempêtes, la vasière peut également être le siège d'épisodes érosifs de grande ampleur par remise en suspension de sédiment de surface (Lesourd, 2000).

Les particules fines composant les sédiments sont originaires du bassin versant continental. Il existe également une contribution des particules marines mais son importance quantitative n'a pas encore été déterminée (Clarisse, 2003).

II.4.9. La Risle

La Risle est un fleuve de Normandie, long de 144.7 km, qui rejoint l'estuaire de la Seine dans la rive gauche. Ce fleuve qui prend sa source dans l'Orne coule vers le nord pour se jeter dans l'estuaire de la Seine, à Berville-sur-Mer entre Quillebeuf et Honfleur. Grâce à des travaux effectués à la fin du XVIIe siècle, ce fleuve avait été rendu navigable, depuis son embouchure jusqu'à Pont-Audemer. Son bassin versant qui s'étend sur une superficie d'environ 2310 km^2, n'est pas trop peuplé. Dans ce petit bassin versant, les montées de crue sont très rapides (Débit moyenne $14m^3/s$), mais leur durée assez courte (Guézennec, 1999).

Figure II.15. Prélèvement et carottage au niveau de la Risle

Selon Dauvin et al., (2006), l'apport annuel en MES de la Risle correspond à 5 % du flux mesuré à Poses, alors que son bassin versant ne représente que 3 % du bassin versant amont de la Seine. D'un autre côté, Guézennec (1999) dans sa thèse estime un apport de 10 000t/an de particules en suspension pour la Risle dans l'estuaire.

Le point de prélèvement (Figure II.15) est localisé dans la partie située après Foulbec 49°25'6.10455''N, en amont de la rencontre avec l'e stuaire aval de la Seine et soumise à l'influence forte de la marée.

II.5. Conclusion

L'estuaire de la Seine, un secteur de 150 km de Poses jusqu'à la Manche, a fait l'objet de recherches concertées de plusieurs organismes en raison de sa contamination par les éléments traces métalliques. Après avoir rappelé les objectifs du projet ToxSeine auquel ce travail est associé, nous avons rappelé dans ce chapitre les principales caractéristiques de l'estuaire de la Seine et les origines de la phase sédimentaire. Les sites retenus pour cette étude ont été présentés en détail. Ils ont été choisis pour les caractéristiques physiques et dynamiques du milieu ainsi qu'en raison des activités anthropiques y régnant.

Chapitre III

Evaluation de la contamination métallique des carottes sédimentaires et du risque de mobilité des métaux

Chapitre III

Evaluation de la contamination métallique des carottes sédimentaires et du risque de mobilité des métaux.

Dans les chapitres précédents les données bibliographiques ont signalé que l'estuaire de la Seine reçoit une majeure partie des rejets des activités anthropiques du bassin versant. Cette pollution s'accumule au niveau des sédiments au fur et à mesure du temps. Ces sédiments anciens sont les témoins des pressions du passé qui s'enregistrent dans des carottes en fonction du temps. Deux carottes ont été étudiées, une prélevée en 2008 en Seine dans la Darse des Docks au niveau de Rouen dans le cadre du projet GIP Seine-Aval RHAPSODIS pour révéler la présence des contaminants métallique et expliquer les variations importantes sur les 25 dernières années. L'autre carotte a été prélevée au niveau de la Risle pour évaluer les apports en aval de l'estuaire.

Au début de ce chapitre on va aborder les principales méthodes analytiques utilisées dans ce travail de recherche et les stratégies de prélèvement des carottes sédimentaires. Ensuite toutes les techniques utilisées pour les analyses de la phase solide.

En deuxième temps, une description des profils verticaux des métaux traces présents dans ces carottes sédimentaires est également présentée. Les analyses effectuées sur ces deux carottes permettront d'étudier les principaux éléments traces métalliques piégés dans les dépôts profonds. Aussi elles permettent d'évaluer la qualité des sédiments et de déterminer le niveau de contamination par calcul des différents indices et en retraçant l'histoire de la pollution au cours du siècle passé.

A la fin de ce chapitre, on cherche à estimer la fraction métallique disponible et à évaluer la toxicité résiduelle associée à ces sédiments par des calculs théoriques des indices. Puis par des bioessais (Microtox) qui peuvent alors statuer sur l'état de toxicité plus réel du sédiment.

III.1. Méthodologie et protocoles analytiques d'études des sédiments

III.1.1 Techniques de prélèvement et d'échantillonnage des carottes sédimentaires

Le sédiment est un milieu complexe siège de cycles biogéochimiques variés. Il est important, pour connaitre le rôle qu'il peut jouer dans les processus de stockage, de recyclage ou de transfert de contaminants, d'avoir des notions précises sur les mécanismes qui lui sont propres. Les archives sédimentaires, que nous appelons « carotte » sont d'inestimables témoignages de l'histoire du bassin de la Seine, pouvant remonter sur un siècle.

Pour notre étude deux stratégies d'échantillonnage avaient été effectuées pour les carottes sédimentaires.

Au niveau du bassin de docks

Le carottage dans la darse des Docks du port de Rouen a été fait par l'équipe du projet RHAPSODIS (Reconstitution de l'Historique des Apports Particulaires à la Seine par l'Observation De leur Intégration Sédimentaire) (Boust et al., 2009). Ce bassin portuaire n'est plus utilisé ni dragué depuis une cinquantaine d'années et renferme des sédiments non remaniés. La stratégie générale a consisté à prélever sur deux sites du bassin, soigneusement sélectionnés grâce aux documents d'archives fournis par le Port Autonome de Rouen et à une campagne de reconnaissance réalisée le 28 novembre 2007, à bord du Zodiac SA, positionné par GPS, plusieurs carottes avec des carottiers adaptés aux vases molles et consolidées. Des carottes ont été prélevées, pour le repérage des points d'ancrage et les points d'embarquement et le choix de la zone favorable, et pour opérer avec des hauteurs d'eau optimales les types de carottiers.

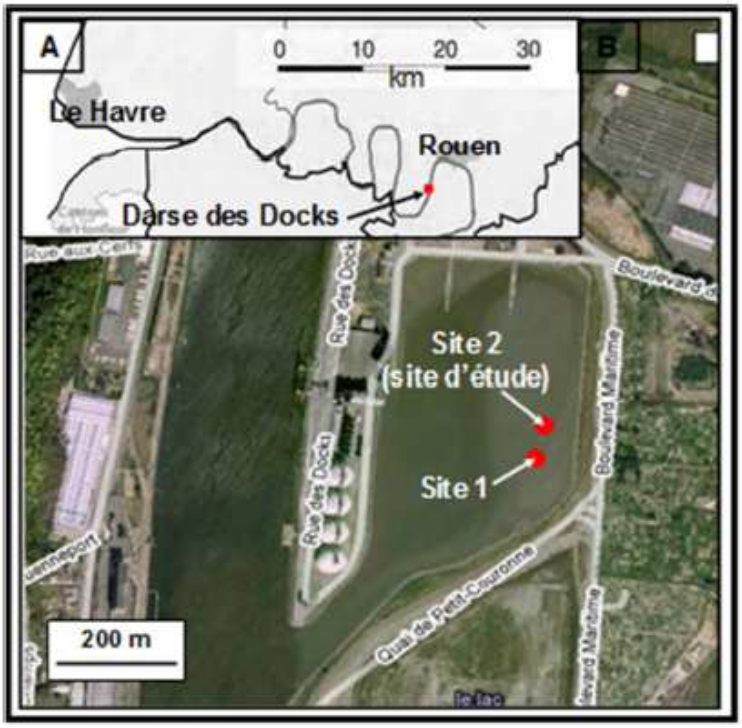


Figure III.1. Localisation de la zone de prélèvement de la carotte TOXSEINE (Vrel, 2009).

La campagne de prélèvements a été effectuée le 8 avril 2008, Cette carotte a été prélevée depuis la barge du service de lamanage du Grand Port Maritime de Rouen (GPMR) sur laquelle a été installée une plateforme de carottage afin de recevoir le carottier de l'UMR CNRS 6143 M2C (Figure III.2). Une tente en vinyle a été construite sur place pour garantir la non-contamination des échantillons au cours des différentes manipulations.

En raison des contraintes du site (intertidal), la longueur de la carotte est limitée, toutefois, au regard des données RHAPSODIS, cette carotte représente environ 25 années d'enregistrement des dépôts dans la partie fluviale de l'estuaire de la Seine. La carotte prélevée a été rapidement ouverte dans le hangar mis à disposition par le GPMR. Cette carotte de 110 cm de longueur (vase molle) pour le projet TOXSEINE (Cachot et al., 2012), a été décrite, puis sous échantillonnée immédiatement après le prélèvement avec un pas de 5 cm, sans prélever sur les bords du tube de carottage afin d'éviter les contaminations potentielles.

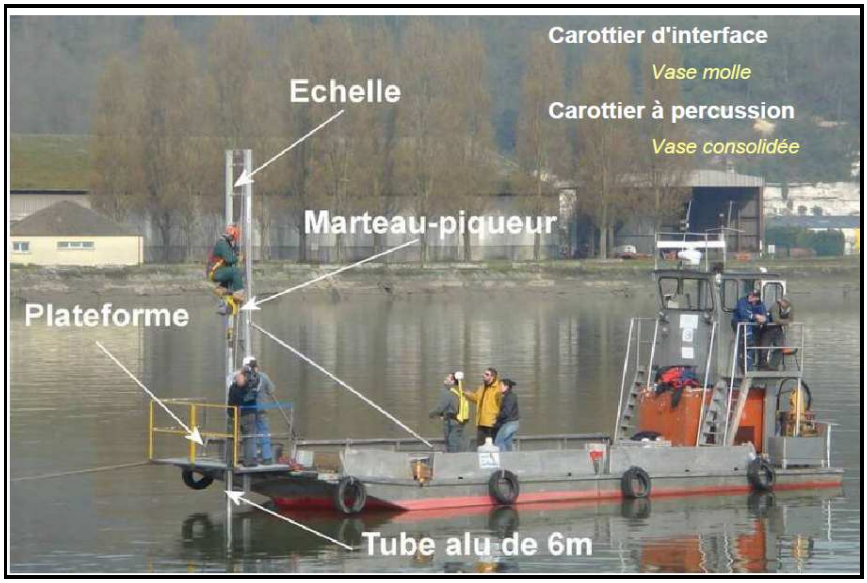


Figure III.2. Photographie de la campagne de carottage RHAPSODIS (photo : P. Lesueur, M2C*).*

Les sous échantillons ont été homogénéisés, mis dans des contenants compatibles avec les contraintes de chaque analyses puis transportés à 4℃ jusqu'au laboratoire. Et enfin les échantillons sont congelés pour minimiser au maximum les modifications biologiques et chimiques.

Au niveau de La Risle

Le carottage au niveau de ce site est réalisé manuellement, à l'aide de tubes en polyéthylène, 30 cm de long et 10 cm de diamètre, enfoncés verticalement dans le sédiment. Après les prélèvements. Des tubes sont alors fermés au dessus par un couvercle et au dessous par un piston en téflon.

III.1.2. Découpage des carottes sédimentaires

Plusieurs carottes ont été prélevées dans le même site, une est percée de trous latéraux espacés de 1 à 2 cm sert à la mesure du potentiel d'oxydoréduction et du pH en fonction de la profondeur. Les autres carottes sédimentaires prélevées sont découpées en tranches de 2 cm sous atmosphère inerte à l'aide du dispositif présenté dans la figure III.3.

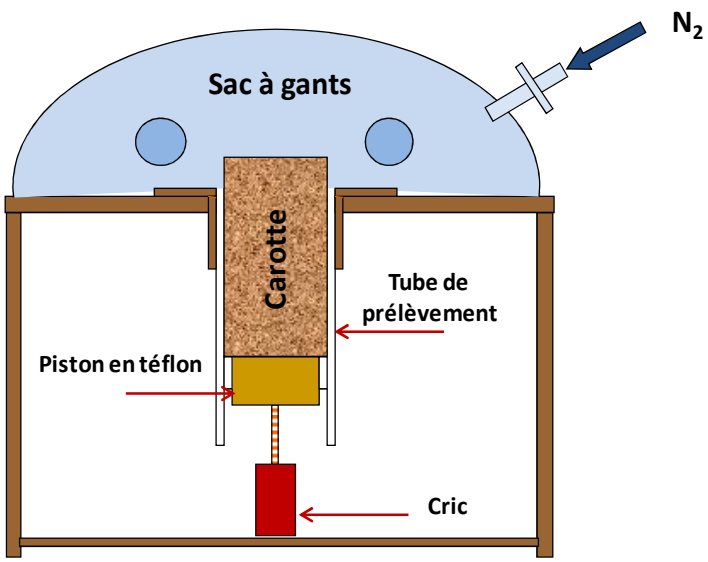


Figure III.3. Schéma du dispositif de découpe des carottes sédimentaires

Le dispositif consiste en une table percée en son centre d'un trou équivalent au diamètre externe de la carotte à découper. Il permet d'extruder progressivement le sédiment à l'aide d'un cric hydraulique qui fait remonter le piston. La table de découpage est munie d'un sac à gant rempli d'azote pour préserver l'anoxie initiale du milieu sédimentaire (l'oxydation des phases réduites comme les sulfures est alors évitée) (Leventhal and Taylor, 1990). Les matériels associés au prélèvement, au découpage ainsi qu'à l'extraction sont nettoyés soigneusement avant l'utilisation. La procédure utilisée consiste successivement en un rinçage abondant à l'eau Milli-Q, un nettoyage dans un mélange d'acides nitrique et chlorhydrique dilués pendant 24 heures suivi d'un rinçage dans un bain d'eau Milli-Q puis un séchage sous hotte à flux laminaires.

Préparation des sédiments

Les sédiments une fois prélevés sont séchés sous une hotte à flux laminaire puis tamisés à 63 µm afin d'éliminer les débris grossiers et les organismes endogènes, toutefois cette homogénéisation permet d'avoir une bonne reproductibilité lors de leur utilisation. Le tamisage des échantillons est effectué à sec, à l'aide d'un tamis placé sur une table vibrante. Après le tamisage, la fraction inférieure à 63 µm et le refus sur le tamis sont pesés puis placés dans des tubes en polypropylène. Toutefois, la conservation des sédiments peut être de l'ordre de quelques jours à un an (Burton, 1991).

III.1.3. Caractérisation de la phase solide sédimentaire

Les mesures du potentiel d'oxydoréduction (Eh) et du pH ont été réalisées par potentiométrie, respectivement à l'aide d'une électrode de platine combinée et d'une électrode pH combinée (Metler Toledo). Les valeurs de potentiel d'oxydoréduction sont mentionnées par rapport à l'électrode de référence (Ag/AgCl 3M).

III.1.3.1.Granulométrie

L'étude de la distribution granulométrique a été faite par le Laboratoire M2C de l'Université de Rouen. La granulométrie a été déterminée sur les sédiments humides grâce à un granulomètre laser. Le principe de cette technique est basé sur la diffraction et la diffusion d'un faisceau laser pour déterminer la taille des particules. Au cours de la mesure, les particules sédimentaires passent au travers du faisceau focalisé d'un laser hélium / néon. Ces particules provoquent une diffusion et une diffraction de la lumière sous un angle qui est fonction de leur diamètre. Une série de détecteurs photosensibles mesure l'intensité de la lumière diffusée en fonction de l'angle et permet ainsi de calculer la taille des particules, dans une gamme comprise entre 0,02 et 2000 µm.

- Les particules d'un diamètre supérieur à 63 µm caractérisent les sédiments grossiers qui sont principalement constitués de sable et de matériel inorganique silicaté. Ces sédiments présentent une faible cohésion**,** les surfaces de contact des différentes particules sont peu importantes et donc sont peu associées aux contaminants. On distingue généralement les graviers et les sables (Horowitz and Loch, 1988).

- Les particules d'une taille inférieure à 63 µm sont constituées de minéraux argileux ayant un diamètre compris entre 0,2 et 2 µm et de silt ayant un diamètre compris entre 2 µm et 63 µm. Les particules fines sont très cohésives, elles sont chargées négativement et leur surface de contact est importante, ces caractéristiques leur donnent un grand pouvoir adsorbant vis à vis des contaminants métalliques (Miller and Orbock Miller, 2007)

III.1.3.2. Carbone

Le carbone organique sédimentaire a été mesuré grâce à un analyseur élémentaire CHNS-932 (LECO) dont le principe repose sur une combustion complète de la matière carbonée à une température de 900℃ et en présence de dioxygène purifié. Les teneurs en carbone total et minéral ont été mesurées sur la fraction inférieure à 63 µm après tamisage et par différence entre les mesures avant et après calcination du sédiment à 450℃ pendant 24 heures (Ouddane et al., 2001).

III.1.3.3. Détermination des teneurs totales en éléments majeurs et traces

Selon le protocole décrit par Ouddane, (1990), environ 200 mg de sédiments secs sont pesés avec précision et placés dans des godets en Téflon de 30 ml, préalablement nettoyées puis soumis à l'action d'acides concentrés par chauffage successif dans un bloc chauffant (Hotblock). Dans un premier temps, 10 ml d'acide fluorhydrique (48 % acides Suprapur) sont ajoutés, l'attaque se déroule pendant 24 heures à 140℃ permettant principalement la minéralisation des silicates, des aluminosilicates et des carbonates. Dans un second temps et après l'évaporation quasi-totale de l'acide fluorhydrique, 2 ml d'acide nitrique (Merck suprapur, 65 %) et 6 ml d'acide chlorhydrique Merck, suprapur, 33 %) sont ajoutés pour une minéralisation complète du solide à 120℃. Ensuite,5 ml d'eau Milli-Q sont ajoutés afin de solubiliser les métaux adsorbés sur les parois après l'évaporation de l'acide. Enfin, l'ensemble est dilué avec de l'eau Milli-Q à un volume final de 20 ml. La solution est alors filtrée sur une membrane en acétate de cellulose (Swinnex, Millipore) de porosité 0,45 µm pour éliminer les particules de carbone restantes. Les minéralisations ont été réalisées en double, les écart-types calculés montrent en moyenne une bonne reproductibilité.

Ce protocole de minéralisation a été validé en effectuant des attaques de sédiments certifiés PACS, HISS et MESS) du Conseil National des Recherches du Canada.

III.1.3.4. Détermination du mercure total dans la phase solide

Le dosage du mercure total se fait par utilisation du système analytique semi-automatique : (Advanced Mercury Analyser, AMA-254), composé d'un four catalytique et d'un spectrophotomètre d'absorption atomique, permettant la mesure directe du mercure total présent dans les échantillons solides de sédiments sans recourir à un traitement chimique.

Par cette méthode nous procédons à la décomposition puis volatilisation à haute température (+550℃) du mercure présent dans l'échantillon solide, le mercure est entraîné

sous forme de vapeur par un courant d'oxygène et amalgamé sur un piège d'or. Après chauffage du piège pour dissocier l'amalgame, la vapeur de mercure est quantifiée par spectrométrie d'absorption atomique.

Les analyses sont réalisées sur la fraction inférieure à 63 µm des sédiments. Une masse d'échantillon a été pesée dans une nacelle en Ni spécialement conçue à cet effet qui est elle-même introduite dans le tube catalytique. L'échantillon est alors séché puis décomposé thermiquement dans le four à 550°C. Les produits de décomposition de l'échantillon sont poussés par un flux d'oxygène dans la seconde partie du tube catalytique. C'est ici que l'oxydation est finalisée, les halogènes, les oxydes d'azote et de soufre sont piégés. Les produits de décomposition dont le mercure sous forme élémentaire (Hg^0) sont ensuite poussés jusqu'au piège d'or pour former un amalgame Hg-Au. Après la décomposition de l'amalgame à 120°C, la vapeur de Hg ainsi libérée e st entraînée par le flux d'oxygène vers la cellule de l'absorption atomique pour y être quantifiée à 254 nm.

Au cours des analyses la concentration de mercure présent dans l'échantillon est calculée à partir des absorbances en se rapportant à une courbe d'étalonnage préalablement établie à partir des échantillons de concentrations en mercure connues. Les résultats sont rapportés en absorbance, en quantité (ng) et en concentration de mercure par unité de masse d'échantillon ($ng.mg^{-1}$).

III.1.3.5. Fraction réactive des métaux

La biodisponibilité des métaux traces présents dans les sédiments a été étudiée selon le protocole décrit par Billon, (2001). Cette disponibilité dépend de la quantité des sulfures fraichement précipités regroupés sous le nom d'AVS (Acid Volatil Sulfides) et correspond à la fraction réactive des métaux. elle est composée notamment des monosulfures de fer, de certains sulfures métalliques (Cooper and Morse, 1998) et d'une partie des hydroxydes de fer et de manganèse et les carbonates (Huerta-Diaz and Morse, 1992). L'extraction de cette fraction se fait sur sédiments bruts par attaque acide à froid. Brièvement, la dissolution de fait sur 200 mg de sédiments bruts en présence de 15 ml d'acide chlorhydrique molaire (Merck, suprapur) à température ambiante et pendant 24 heures d'agitation. Après centrifugation et, filtration de l'échantillon, l'analyse des métaux est réalisée par ICP-AES. Les éléments extraits (Cd, Cu, Zn, Ni, Pb) sont regroupés sous le nom de SEM (Simultaneously Extracted Metals).

Analyse des métaux et des éléments majeurs : Le dosage de la plupart des éléments présents dans la phase solide a été réalisé avec un spectromètre d'émission atomique par

plasma a couplage inductif (ICP-AES) de marque Varian (Vista Pro, visée axiale). Le principe de cette technique d'analyse repose sur l'observation de photons émis par un élément préalablement excite par une source d'énergie, ici le plasma d'argon (6000 < T < 8000 K). Les solutions standard nécessaires a la calibration ont été préparées dans des matrices similaires aux échantillons pour limiter au maximum l'atténuation des signaux d'émission et fausser ainsi nos résultats (Billon, 2001).

Analyse des métaux et des éléments mineurs : Lorsque les concentrations des ETM sont sous la limite de détection de l'ICP-AES, leur analyse est alors réalisée par ICPMS (Inductively-coupled plasma mass spectrometry) avec le modèle Thermo Elemental X7 Series plus sensible que l'ICP-AES. L'échantillon liquide est aspire puis nébulise dans un plasma ou les composes a analyser sont atomisés et ionisés. Les ions sont ensuite séparés selon le rapport m/z à l'aide d'un spectromètre de masse quadripolaire puis détectés par un photomultiplicateur d'électrons à dynodes. Les concentrations des différents éléments présents dans un échantillon sont calculées à partir de solutions standards (Lesven, 2008).

III.1.3.5. Sulfures fraichement précipités AVS

La fraction d'AVS (formes mal cristallisées et instables des sulfures de certains métaux de transition) est définie de façon opérationnelle comme la quantité de sulfures capable de se volatiliser au cours d'une extraction à froid par une solution d'acide chlorhydrique (6N). Ces formes de sulfures (les AVS sédimentaires) sont facilement réoxydables c'est pour cette raison que les manipulations sont réalisées dans un sac à gant sous atmosphère inerte (N_2) (Loder et al., 1978).

Le montage d'extraction des AVS est composé d'un réacteur dans lequel 1g de sédiment brut est introduit, ensuite on ajoute 40 ml d'acide chlorhydrique hexamolaire à partir d'une ampoule contenant cette solution. La réaction dure une heure sous agitation à température ambiante au cours de laquelle l'extraction des AVS dégage du sulfure d'hydrogène (H_2S) qui est entrainé par le courant d'azote jusqu'à un piège contenant 20 ml d'une solution basique (NaOH = 2 mol/L + EDTA = 0,1 mol/L). La concentration en sulfures est ensuite déterminée pour chaque piège par potentiométrie à l'aide d'un titrateur automatique (Metrohm, modèle 736 GP Titrino). La titration est effectuée avec une solution de cadmium à 1000 ppm, une électrode de référence au calomel (Hg/Hg_2Cl_2, KCl = 3 M) et une électrode de mesure spécifique aux ions sulfures.

A partir des deux paramètres AVS et SEM, il est possible d'obtenir des informations sur la toxicité potentielle des sédiments en effectuant le rapport de la somme molaire de ces éléments extraits (Cd, Cu, Zn, Ni, Pb) sur la quantité de sulfures extraits par le même acide.

III.1.3.7. Bioessais : Le test Microtox®

Ces analyses chimiques constituent des outils pour détecter les problèmes de contamination et de disponibilité dans les sédiments. Il est donc indispensable de passer à des outils plus sensibles et plus fiables et rapides pour évaluer la toxicité des sédiments d'où les tests biologiques ou les bioessais.

Le Bioessai est un test qui permet d'évaluer la toxicité d'une substance ou d'un échantillon et/ou caractériser les effets induits. Ces tests biologiques rapides, réalisés en milieu contrôlé reflètent la toxicité de la fraction biodisponible des contaminants (Geffard, 2001). En laboratoire de nombreuses espèces sont utilisées comme organismes tests comme les bactéries, les mollusques bivalves *Crassostrea gigas*) amphipodes (*Rhepoxynius abronius*,), les polychètes (*Neanthes arenaceodentata*), et certains poissons (poissons zèbre, médaka, truite…). Dans nos expériences on a appliqué le test Microtox (Steinberg et al., 1995).

Principe : Le Microtox® est un test *in vitro* rapide (5 à 30 minutes) qui mesure l'inhibition du métabolisme de la souche bactérienne bioluminescente *Vibrio fischeri* comme indicateur de toxicité (Ventura et al., 2012). La mesure de l'émission lumineuse en présence de divers échantillons permet d'évaluer leur toxicité globale. Les substances toxiques susceptibles d'être présentes dans un milieu induisent une diminution de l'intensité lumineuse des bactéries. Ce test est utilisé pour rechercher la toxicité potentielle d'effluents de l'industrie chimique et, agro-alimentaires, de sédiments, de sols, et de boues d'épuration des eaux.

Ce test de toxicité aiguë à court terme, est le test bactérien de référence, il a été appliqué à tous les domaines nécessitant une expertise écotoxicologique.

Méthodologie : Pour des échantillons de boues, sédiments ou sols, l'essai Microtox® en « phase solide » est réalisé en suivant la méthode d'essai de toxicité sur *Vibrio fischeri* ; Environnement Canada, rapport SPE1/RM/24 (1992).

Figure III.4. Appareil de mesure de luminescence de Vibrio fisheri (Microtox)

L'essai Microtox® en « phase solide » permet l'évaluation de substances toxiques (vis-à-vis de *Vibrio fischeri*) présentes dans des sédiments et susceptibles de passer dans la phase aqueuse. Pour les échantillons aqueux le test Microtox® en -100 % test protocol- est réalisé, ce qui permet de tester les échantillons à leur plus forte concentration. Ce test est validé par l'analyse en parallèle de la toxicité d'une substance référence le bichromate de potassium.

Analyse de la toxicité de la carotte sédimentaire : Les tranches 1, 7, 10, 13, 17, 19, et 22 (nommées de la surface vers le fond) ont été choisies pour faire les tests MICROTOX. Les échantillons de sédiment ont été décongelés à température ambiante, à l'abri de la lumière avant de subir une extraction en phase aqueuse.

Dans le tableau III.1. suivant sont présentés les paramètres expérimentaux des prises d'essais des sédiments, la mesure du pH est réalisée sur les extraits aqueux.

Profondeur	Masse extraite (g)	Volume diluant (ml)	Concentration initiale testée (g/ml)	pH
0-5 cm	6	30	0.2	7,66
30-35 cm	6	30	0.2	7.58
45-50 cm	6	30	0.2	7.87
60-65 cm	6	30	0.2	7.53
80-85 cm	6	30	0.2	7.4
90-95 cm	6	30	0.2	7.62
105-110 cm	6	30	0.2	7.56

Tableau III.1.Tableau de paramètres opératoires

Pour chaque échantillon de sédiment, une masse de 6 g environ a été extraite avec 30 ml de diluant sous agitation durant 15 minutes à 300 tr/min puis centrifugation à 3000 g pendant 10

mn à 15℃. Une prise d'essai de 2 ml de surnageant est prélévée pour réaliser 4 dillutions de 2 en 2 de la concentration initiale. Les pH sont toujours ajustés entre 6 et 8,5 avant la réalisation du test Microtox®.

III.2. Caractérisation de la carotte : Darse de Docks à Rouen

Dans cette partie on a essayé de caractériser chimiquement la carotte prélevée dans la darse de docks à Rouen. Cette carotte a été caractérisée physiquement et minéralogiquement par l'équipe de Laboratoire M2C de l'université de Rouen et d'un point de vue toxicologie par l'équipe LPTC de l'UMR EPOC groupe de l'université de Bordeaux.

L'étude chimique de cette carotte sédimentaire permet de suivre les polluants piégés dans les dépôts profonds et ainsi de retracer les archives sédimentaires témoins de l'histoire de la pollution du bassin de la Seine, pouvant remonter sur un siècle. L'étude et l'utilité de ce type de prélèvement (carottage) est reconnue depuis le début des années 1990.

Après une caractérisation générale de la composition en éléments trace métalliques de cette carotte, des études de biodisponibilité et d'écotoxicité réalisées dans ce travail seront présentées.

III.2.1. Granulométrie

Les résultats de la granulométrie des sédiments de la carotte de la darse des docks de Rouen réalisée par le laboratoire M2C de l'université de Rouen dans le cadre du projet TOXSEINE montrent une faible variabilité en fonction de la profondeur. Les sédiments de cette carotte correspondent à une texture vaso-sableuse, associée à une forte lamination millimétrique (Figure III.5). En moyenne, les teneurs en argiles, silts et sables sont respectivement de 4%, 66% et 30%. Toutefois, l'échantillon correspondant à la profondeur 5-10 cm présente une granulométrie plus grossière avec 51% de sable (Cachot et al., 2012) . Dans l'estuaire de la Seine, il existe une relation assez forte entre le pourcentage de fraction fine d'un sédiment tamisé à 2 mm et sa teneur en aluminium (Boutier, 1995).

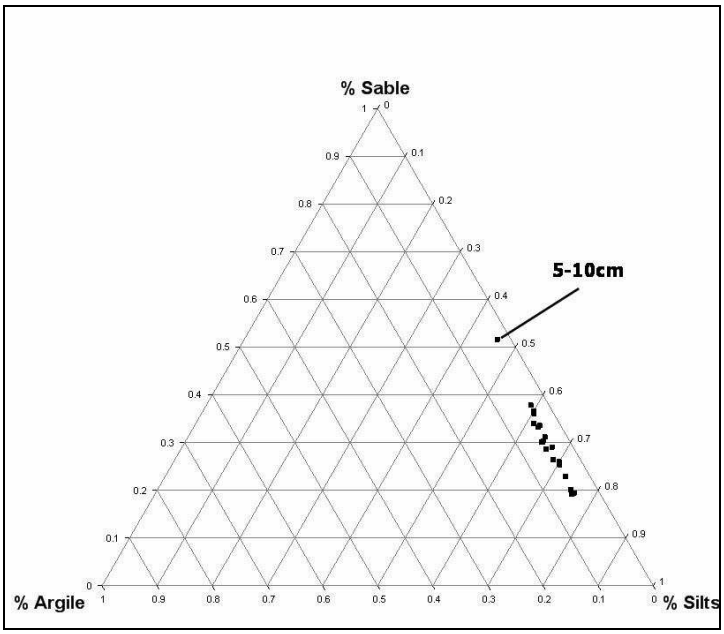


Figure III.5. Diagramme ternaire de la distribution des fractions granulométriques de la Carotte (Cachot et al., 2012)

III.2.2. Etat de la contamination métallique de la carotte

Malgré une forte décroissance des apports en métaux (Meybeck et al., 2007) dans le bassin versant, suivie de celle des niveaux de contamination depuis 1975, l'estuaire de la Seine se range parmi les estuaires contaminés dans le monde (tableau III.2). Les concentrations trouvées dans ce travail pour les 7 métaux suivent et dépassent régulièrement celles des fleuves comparables.

Une comparaison faite dans le tableau III.2 des valeurs moyennes des métaux trouvés dans la carotte prélevée indique une contamination générale des sédiments de la Seine. Les valeurs trouvées en Pb, Hg, Zn sont parmi les plus élevés de tous les fleuves cités. Ces sédiments font de la Seine un estuaire contaminé en mercure avec des concentrations mesurées du même ordre de grandeur que celles de Porto Marghera à Venise avec des valeurs comprises entre 0.5-0.9 µg/g. Les valeurs trouvées en Pb (53-120 µg/g), en Zn (208-457 µg/g), en Cd (0.8-1.1 µg/g) sont parmi les plus élevés de tous les fleuves de conditions semblables. Pour les autres métaux, Cr et Cu en particulier, les concentrations relevées sont moins préoccupantes mais sont tout de même comprises entre 55 et 79 µg/g pour le chrome et entre 51 et 120 µg/g pour le cuivre.

	Hg	Cd	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr	
Four harbors in Guam	0.003-0.74	0.06-2.18	0.38-123	2.2-181	3.3-552	2-102	3.3-52.7	Denton et al, 2005
Kaohsiung harbor, Taiwan	0.1-8.5	0.1-6.8	9.5-470	5-946	52-1369	n.d	0.2-900	Chen et al, 2007
Porto Marghera Venise	0.5-4.8	0.4-4	50-131	10-92	97-524	8-59	14-66	Zonta et al, 2007
Rijeka harbor	0.1-8.06	0.14-4.66	23.6-637	30.6-429	69.8-1260	55-143	42-119	Curkov et al, 2010
Izmit Bay, Turkey	n.d	3.3-8.9	23.8-178	60.6-139	500-1190	n.d	58-116	Pekey et al, 2006
Seine, France	0.5-0.9	0.8-1.1	53-120	51-120	208-457	17-29	55-79	Ce travail

Tableau III.2. Comparaison des concentrations en métaux traces trouvés dans les sédiments de la Seine en µg/g avec des valeurs dans des autres sites variées

Cette pollution du bassin est analogue à d'autres grandes régions industrielles dans le monde et elle résulte de la pression humaine urbaine et industrielle très importante sur la Seine. D'après Thévenot et al., (2009) dans le bassin de la Seine les activités humaines telles que la combustion du charbon et du pétrole, les transformations des minerais et lingots en métaux, les usages et recyclages de matériaux contenant des métaux (accumulateurs, piles…), les usages directs des métaux dans la construction génèrent des fuites et des rejets dans l'atmosphère et surtout dans la rivière. Ces rejets sont les sources principales des métaux qui rejoignent la Seine majoritairement sous forme particulaire : de 50 à 90 % en temps normal et de 90 à 99 % en période de crue selon les métaux.

III.2.2.1. Répartition verticale des éléments traces métalliques

Les résultats des profils de métaux totaux sont présentés dans la figure III.6. Les profils de distribution en fonction de la profondeur sont assez proches d'un élément à l'autre avec une augmentation des concentrations à partir de - 50 cm. Ce site présente des teneurs en mercure largement supérieures à celles de références mentionnées par Thévenot et al., (2002) dans le bassin de la Seine. Le profil du mercure en fonction de la profondeur permet de définir la présence de deux phases de dépôt sédimentaires distinctes, la couche supérieure présente une concentration moyenne de 0,50 µg/g et les deux couches inférieures deux fois plus contaminées dont les teneurs évoluent progressivement de 0,50 à 0,91 µg/g.

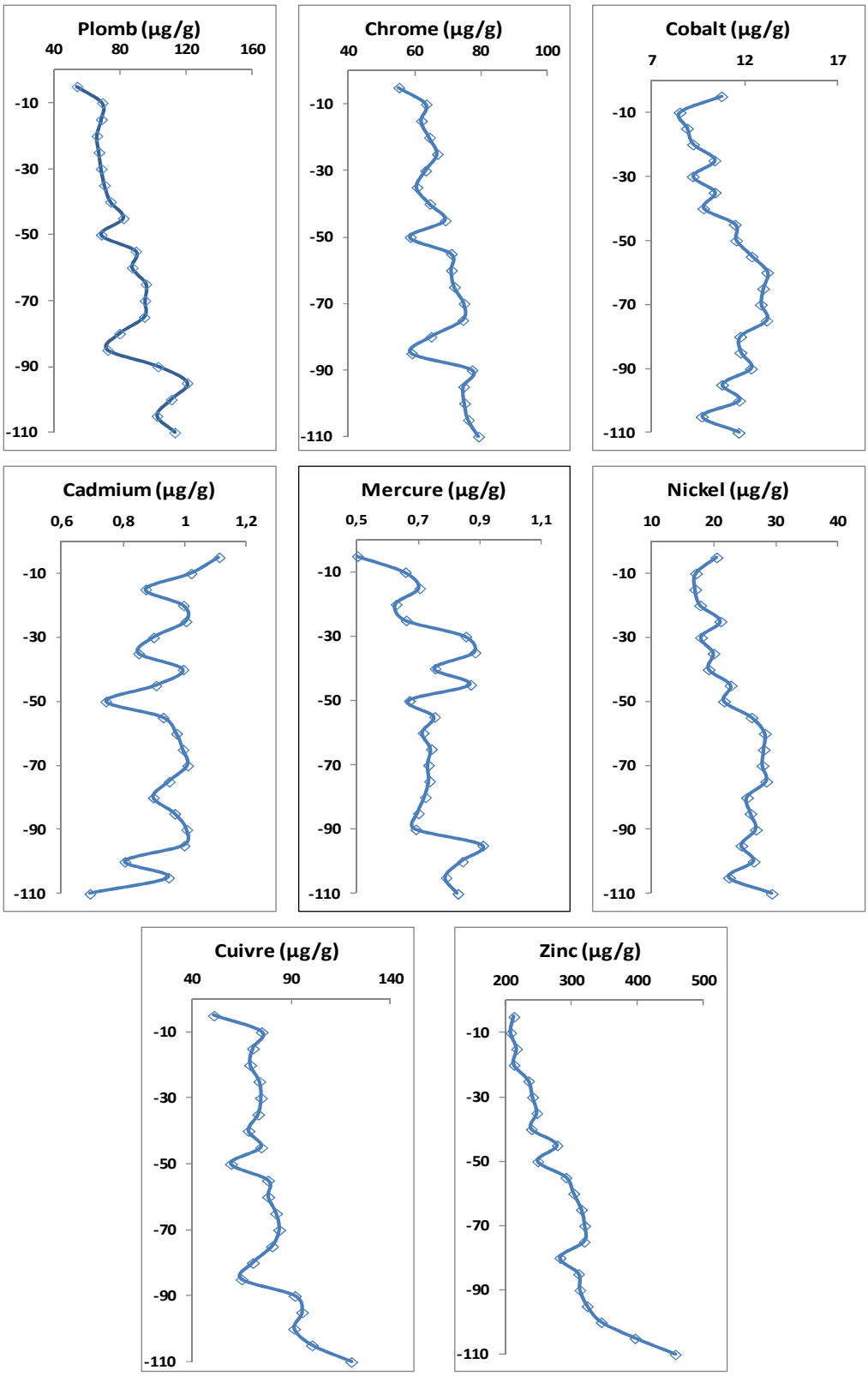


Figure III.6. Evolution des teneurs en éléments traces (µg/g) en fonction de la profondeur (cm) dans la carotte prélevée dans le bassin des Docks du port de Rouen.

Cette tendance est valable pour les autres métaux comme exemple la contamination par le cadmium qui présente un pic en 1980. Cette contamination supplémentaire, d'origine

industrielle, liée à la production d'engrais phosphatés a duré une dizaine d'années de 1985 à 1995 (Thévenot et al., 2009).

Ce constat laisse penser qu'au niveau de ce site, la chronique de la contamination est différente en raison des rejets directs. Les sédiments récemment déposés sont moins contaminés et les teneurs plus élevés en profondeur refléteraient alors une diminution des apports en métaux dans la Seine. Cette diminution avec le temps est peut être influencée par différents facteurs tels que les apports anthropiques et industriels, le transfert et le transport par des courants, dépôts atmosphériques, remobilisation etc. Plus précisément cette diminution de pollution est expliquée par une décontamination significative qui a été observée de 1960 à 2005 sur le bassin de la Seine. Thévénot (2009) mentionne dans son rapport la mise en place, à l'initiative de l'Agence de l'eau Seine-Normandie, de procédés de recyclage des produits métalliques (comme les bains utilisés en traitement de surface), et d'épuration des eaux usées industrielles à leur source et surtout de l'envoi par les industriels de leurs déchets toxiques dans des filières spécialisées de traitement de déchets spéciaux (Thévenot et al., 2009).

En effet, l'étude des profils verticaux des métaux traces dans cette carotte permet de clarifier l'historique des dépôts dans la Seine. D'une manière générale, il s'avère que les niveaux les plus profonds de la carotte sédimentaire, correspondant à des dépôts datant des années 1985 selon l'analyse faite par Boust et al., (2009) sur des carottes prélevées dans le même site. Cette datation a été effectuée en utilisant le césium-137 (^{137}Cs) qui est un radio-isotope artificiel (émetteur gamma, période de 30,2 ans) créé lors de fissions d'atomes d'uranium-235 ou de plutonium-239, que ces fissions résultent de l'explosion d'une bombe nucléaire ou de l'exploitation d'un réacteur nucléaire.

En outre, la situation semble s'améliorer assez nettement avec les couches sédimentaires superficielles qui sont moins riches en métaux ayant des concentrations 2 fois même quatre fois moins importants que le fond de la carotte.

III.2.2.3. Indice de géoaccumulation

Pour évaluer l'intensité de cette contamination métallique des sédiments de la carotte, le calcul de l'indice de géoaccumulation a été utilisé. Ce critère introduit par Muller en 1981 a été utilisé dans la littérature dans des nombreux travaux de recherche (Cukrov et al., 2010) (Lesven et al., 2009; Lourino-Cabana et al., 2010). l'Igeo est exprimé par le formule ci-dessous où les concentrations des métaux dans les sédiments ont été comparées aux

valeurs références du fond géochimique du bassin de la Seine issues des travaux de Thévenot et al., (2002).

$$Igeo = \frac{\log\left(\frac{C}{1.5 * Fg}\right)}{\log(2)}$$

Dans la formule ci-dessus : C est la concentration mesurée de métal Me dans les sédiments et Fg la concentration de fond géochimique du même métal rapportées par Thévénot el al 2002 et l'agence de l'eau Seine Normandie 2008. Le facteur 1.5 est une constante pour minimiser les variations du fond géochimique.

Les niveaux de géo accumulation donnés par cet indice sont classés de 0 (pas de pollution) à 6 (sédiments extrêmement pollués) selon la classification de (Ruiz, 2001) :

Classe 0 : Igeo ≤ 0 pas de pollution

Classe 1 : 0 ≤ Igeo ≤ 1 légèrement pollué

Classe 2 : 1 ≤ Igeo ≤ 2 Modérément pollué

Classe 3 : 2 ≤ Igeo ≤ 3 De modérément pollué à fortement pollué

Classe 4 : 3 ≤ Igeo ≤ 4 Fortement pollué

Classe 5 : 4 ≤ Igeo ≤ 5 sévèrement pollué

Classe 6 : 5 ≤ Igeo Extrêmement pollué

Les valeurs d'Igeo de la carotte prélevée dans le bassin de Docks du port de Rouen sont présentées dans le tableau III.3.

En général, les indices de géoaccumulation de la plupart des métaux sont faibles pour le niveau superficiel par comparaison avec les couches profondes de la carotte.

Ces valeurs montrent qu'une pollution sévère par le mercure dans toute la carotte. Les concentrations de cet élément s'écartent des teneurs « naturelles » signalant un indice supérieur à 4 au niveau de -30 à -45 cm et à partir de 95 cm de profondeur. Ce métal est le plus accumulé sur les matières en suspension à l'entrée de l'estuaire de la Seine (Poses) (Thévenot et al., 2009). Le cuivre vient en deuxième, la pollution est modérée en surface (1 ≤ Igeo ≤ 2) et forte à partir de 90 cm de profondeur (Igeo > 2).

Profondeur cm	Cr	Cu	Pb	Zn	Hg	Cd	Ni
-5	-0,12	1,18	0,85	0,98	3,48	1,75	-0,23
-10	0,08	1,74	1,21	1,42	3,87	1,63	-0,48
-15	0,04	1,65	1,20	1,31	3,97	1,40	-0,49
-20	0,10	1,62	1,14	1,31	3,80	1,59	-0,42
-25	0,15	1,72	1,16	1,37	3,87	1,60	-0,18
-30	0,07	1,73	1,19	1,30	4,24	1,44	-0,41
-35	0,01	1,71	1,23	1,29	4,29	1,36	-0,26
-40	0,10	1,61	1,31	1,21	4,06	1,59	-0,32
-45	0,20	1,73	1,45	1,35	4,27	1,46	-0,08
-50	-0,04	1,41	1,19	0,98	3,90	1,17	-0,14
-55	0,24	1,80	1,58	1,46	4,06	1,49	0,12
-60	0,24	1,80	1,54	1,45	3,99	1,56	0,12
-65	0,26	1,87	1,67	1,52	4,04	1,59	-0,61
-70	0,32	1,90	1,66	1,54	4,02	1,61	0,24
-75	0,31	1,84	1,66	1,54	4,03	1,52	0,25
-80	0,11	1,65	1,41	1,30	4,00	1,44	0,08
-85	-0,03	1,53	1,27	1,26	3,96	1,55	0,11
-90	0,36	2,03	1,78	1,68	3,94	1,61	0,16
-95	0,32	2,09	2,01	1,72	4,33	1,60	0,03
-100	0,32	2,02	1,89	1,68	4,23	1,29	0,14
-105	0,34	2,16	1,77	1,72	4,13	1,52	-0,09
-110	0,40	2,42	1,91	1,88	4,20	1,07	0,29

Tableau III.3. Valeurs de l'indice de géoaccumulation (Igeo) des sédiments de la carotte prélevée dans le bassin de Docks du port de Rouen

Le plomb dont les accumulateurs automobiles constituent aujourd'hui la part principale de ses usages dans la Seine. Thévenot et al., (2009) signale une pollution modérée avec des indices compris entre 1 et 2.

Pour le Zinc les indices de géoaccumulation sont compris entre 1 et 2 signalant que les sédiments sont modérément contaminés par cet élément. Concernant les autres métaux considérés le Nickel et le Chrome leurs profils indiquent que les sédiments du bassin sont peu ou pas contaminés par ces métaux. La pollution apparait faible particulièrement dans le fond 0 < Igeo <1 avec absence de pollution dans les couches superficielles (Igeo < 0). La pollution apparait homogène en fonction de la profondeur pour le cadmium avec des valeurs quasi constantes (≈1,5 Igeo), indiquant une contamination modérée en Cd.

L'étude de cette carotte nous a permis d'observer une discrimination selon les métaux: en effet, la contamination observée est plus forte pour le mercure et le cuivre et à un degré

moindre pour le zinc, le cadmium, et le plomb. Ces données nous ont permis de montrer une décroissance marquée des niveaux de contamination depuis 1985, d'un facteur dix et parfois plus. Cette contamination très forte est sans doute ancienne car certains usages massifs des métaux sont connus depuis plus de deux siècles (Thévenot et al., 2009).

Les origines de cette forte pollution par le mercure, le plomb, le zinc et le cadmium pourraient assez logiquement provenir des très nombreux usages et en plus de la problématique des phosphogypses (des sous-produits du procédé de fabrication de l'acide phosphorique utilisée pour production des engrais notamment) qui est toujours d'actualité dans la région. Les phosphogypses sont stockés à terre dans deux aires de dépôt à l'air libre de part et d'autre du fleuve. Ces dépôts renvoient toujours leurs lixiviats vers la Seine via le rejet d'une des usines, et malgré le traitement et l'arrêt de l'atelier « Phosphogypses » en 2004, ce rejet reste le premier émetteur de cadmium, de chrome et de plomb dans la région rouennaise. Cependant les mesures prises de régulation de l'usage des métaux qui datent des années 1970 (par exemple l'interdiction de la vente de thermomètre à mercure en 1999, et interdiction dans les piles et les matériaux automobiles) est traduite par une diminution de polluants piégés (Thévenot et al., 2009).

III.2.2.4. Traitement statistiques des données

L'analyse en composantes principales fait partie des analyses statistiques multivariées. Elle permet d'analyser des tableaux de données numériques quantitatives pour en réduire la dimensionnalité en trouvant un nouvel ensemble de variables plus petit que l'ensemble des variables, qui néanmoins contient la plupart de l'information. L'intérêt des ACP est de fournir des variables synthétiques qui constituent un résumé de l'ensemble des variables initiales et sont la base d'une représentation plane la moins déformée des variables et de leurs angles (Dubrulle-Brunaud, 2007). Son utilisation s'étend de plus en plus en hydrologie (Dubrulle-Brunaud C., 2007) . Les composantes principales sont obtenues par diagonalisation de la matrice des corrélations bivariées. L'analyse dans cette partie a été réalisée à l'aide du logiciel STATBOX (version..).

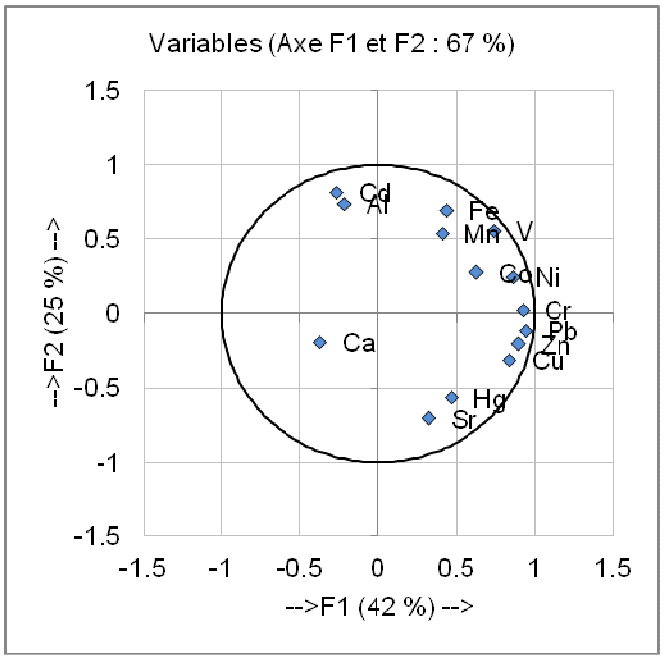


Figure III.7. Représentations des variables (les concentrations en métaux dans la carotte) selon les axes F1 et F2.

Les représentations graphiques des variables selon les axes F1 et F2 montrent que les teneurs en Cr, Pb, Cu, Zn, Hg et Ni sont positivement corrélées entre elles et avec le fer et le manganèse plutôt que l'aluminium et sont anti-corrélés avec le calcium (Figure III.7). Cette distribution suggère que ces ETM étudiés dans ce site sont surtout associés aux oxydes de Mn et du Fe. Par contre, le cadmium est plutôt corrélé à l'aluminium avec un coefficient de corrélation de 0.7.

Le Ni est positivement corrélé avec le carbone organique avec un coefficient de corrélation de 0.4. On peut en déduire que ce métal est associé à la matière organique du sédiment et que les processus de minéralisation de cette matière organique sont susceptibles d'influencer sa mobilité.

III.2.2.4. Etude de la disponibilité des métaux et l'état de la toxicité des sédiments

L'étude des profils des métaux traces obtenus montrent une pollution historique dans des sédiments dans le bassin de docks sur la Seine. Cette zone très fortement contaminée en éléments toxiques comme le Hg, le Pb, le Zn, le Cd et le Cu est caractérisée par des rejets historiques de l'ensemble des industries et des activités anthropiques depuis de nombreuses années. Ces activités génèrent des quantités très importantes de métaux traces via les déchets produits selon les données de l'IREP (Registre Français des émissions pollutantes),

toutefois la pollution toujours existante a diminué par rapport aux années passées (Meybeck et al., 2007).

Cette pollution quantitative signalée dans la partie précédente au niveau de la darse de docks peut rester piégée définitivement dans la phase solide et/ ou du même être une source de dangerosité vis-à-vis des organismes vivants. D'où on parlera des métaux mobiles et biodisponibles dans la phase solide. Le Cd, Pb, Hg, Ni, et le zn se trouvant à l'état de minéraux sulfurés (Gagnon et al., 1995) mais peuvent se mobiliser fortement suite aux changements des conditions du milieu (par ex :faible réduction du pH du sédiment). Les ETM ainsi mobilisés du sédiment peuvent s'accumuler dans les organismes marins et se bio-concentrer tout le long de la chaine trophique jusqu'à l'Homme.

Fraction réactive des métaux traces

La fraction réactive regroupe en fait les particules susceptibles de relarguer les éléments métalliques qu'elles contiennent lors d'une remise en suspension du sédiment et/ou de la modification d'un ou de plusieurs paramètres biogéochimiques (modification de l'activité bactérienne, du potentiel d'oxydoréduction, du pH…) (DiToro et al., 1990; Cooper and Morse, 1998; Huerta-Diaz et al., 1998; Simpson et al., 2000). Notons que cette fraction regroupe principalement les carbonates, les sulfures volatils, une partie des oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse ainsi que certains composés organiques.
Cette approche suppose que les métaux présents dans ces fractions sont susceptibles de relarguer les éléments métalliques lors d'une ingestion du sédiment par la faune benthique.

La comparaison des teneurs métalliques de cette fraction réactive aux concentrations totales des sédiments permet d'émettre quelques hypothèses sur l'environnement chimique et la mobilité de ces éléments dans la phase solide. Il apparaît cependant que la disponibilité de ces métaux augmente avec la profondeur.

Acide Volatil Sulphides AVS

La biodisponibilité des éléments métalliques est très liée à la quantité de sulfures (AVS) présente dans le sédiment (Ankley et al., 1991; Carlson et al., 1991; Allen et al., 1993; Johnston, 1993; Casas and Crecelius, 1994). A rappeler que les AVS constituent une classe parmi les sulfures minéraux solides, ils ont une place très particulière comme ce sont des minéraux qui se forment, dès les premiers centimètres. En plus, les AVS jouent un rôle clé

vis-à-vis des métaux (zinc, cuivre, plomb, cadmium…) puisqu'ils sont susceptibles de les piéger, de façon définitive ou non dans la phase solide du sédiment. Cette fraction d'AVS est (de façon opérationnelle) la quantité de sulfures capable de se volatiliser au cours de l'extraction à froid par l'acide chlorhydrique (1N) (van Griethuysen et al., 2006).

Les résultats des concentrations en sulfures (AVS) dans la carotte prélevée dans le bassin de Docks du port de Rouen sont présentés dans la figure III.8. Les teneurs en AVS augmentent légèrement depuis la surface de la colonne sédimentaire pour atteindre un maximum de 22 mmol/kg à 30 cm de profondeur puis, les valeurs diminuent progressivement pour atteindre un minimum de 10 mmol/kg à 65 cm de profondeur pour finir avec des fluctuations jusqu'au fond de la carotte à 110 cm.

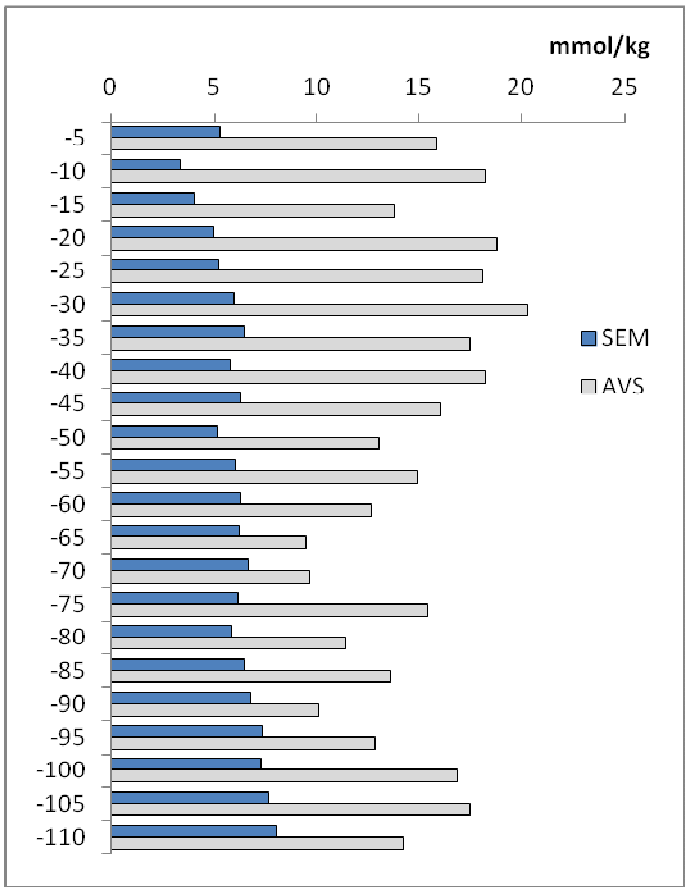


Figure III.8. Evolution des sulfures volatiles AVS (mmol/kg S), SEM (mmol/kg) de la carotte prélevé dans le bassin de Docks du port de Rouen

Indice de toxicité IT

A partir des deux paramètres mesurés avant : (1) la quantité d'AVS et (2) les métaux extraits simultanément au cours de l'extraction des sulfures désignés sous l'appellation SEM (Simultaneously Extracted Metal), DiToro (1992) ; DiToro et al., (1992); Geffard,(2001) ont

proposé un modèle qui permet d'obtenir des informations sur la toxicité potentielle de ces sédiments en effectuant le rapport de la somme molaire des concentrations de ces 5 éléments dans la fraction réactive (SEM) sur la quantité de sulfures fraîchement précipités (AVS).

$$IT = \frac{[SEM]}{[S - AVS]}$$

Avec : (S-AVS) : concentration en soufre dans les AVS (mmol.kg^{-1})

(SEM) : somme de concentration du métal (mmol.kg^{-1}) extrait par une solution d'HCl 1M , SEM = Σ (Cd, Co, Cu, Ni, Pb et Zn).

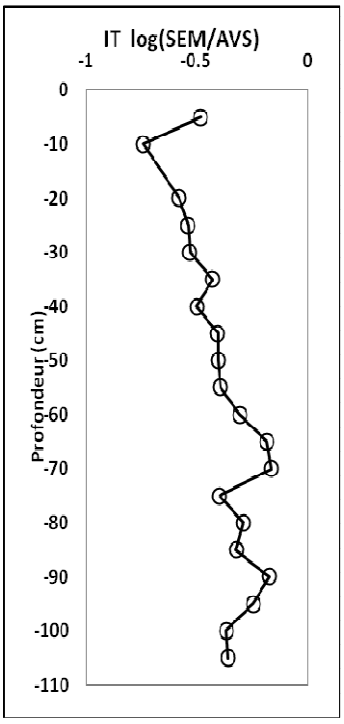


Figure III.9. Evolution de l'indice de toxicité sédiments de la carotte prélevé dans le bassin de Docks du port de Rouen

Lorsque ce rapport SEM/AVS (que l'on notera par la suite indice de disponibilité) est inférieur à 1, les métaux traces (Cd, Pb, Zn, Cu et Ni) précipitent pour former des sulfures insolubles et ne sont donc pas disponibles ou "biodisponibles". Au contraire quand l'indice est supérieur à 1, les métaux ne précipitent pas en totalité avec les sulfures et deviennent alors potentiellement biodisponibles. Cependant, cette biodisponibilité n'est toutefois pas certaine et ces métaux, non piégés par les sulfures, peuvent alors être piégés par d'autres phases porteuses comme les carbonates ou la matière organique.

Toutefois cet indice de biodisponibilité permet d'apporter des informations importantes sur la mobilité des métaux au sein du sédiment, mais il faut aborder d'autres indices et surtout poursuivre avec des tests biologiques pour statuer sur la dangerosité du sédiment (Brown et al., 1995; Ankley, 1996).

La différence entre SEM et AVS est aussi parfois utilisée (Grabowski et al., 2001), elle permet, en raison de la stœchiométrie de la réaction (1:1 pour les métaux divalents), d'évaluer la capacité de piégeage encore disponible (valeur négative) ou l'importance de dépassement de la capacité de piégeage (valeur positive). Cela permet dans ce dernier cas d'envisager l'importance liée à la présence d'autres ligands sur la distribution des métaux (Hansen et al., 1996).

L'évolution de ce rapport (sous forme logarithmique) en fonction de la profondeur (Figure III.9) est inférieure à 1 sur toute la longueur de la carotte sédimentaire. Les sulfures particulaires sont ici en quantité suffisante pour immobiliser et piéger ces métaux traces. Cette évolution indique que les sédiments du fond sont enrichis en contaminants métalliques et appauvris en sulfures. En effet, les valeurs mesurées du rapport SEM/AVS dans la zone affectée à Rouen laissent donc apparaître une absence de la toxicité du sédiment sous conditions. Toutefois il faut être prudent concernant ces résultats car cette fraction disponible des métaux peut poser des problèmes selon les conditions du milieu. A ce niveau, des tests biologiques complémentaires ont été faits pour statuer sur le caractère toxique de ces sédiments.

III.2.2.5. *Potentiel cytotoxique : test Microtox®*

L'évaluation de la toxicité des sédiments a été réalisée par le test Microtox® en utilisant le protocole dit « 100% test protocole » sur extrait aqueux de sédiment (Environnement Canada, rapport SPE1/RM/24, 1992). Cet essai permet l'évaluation du potentiel cytotoxique (vis-à-vis de *Vibrio fischeri*) des substances présentes dans des sédiments et susceptibles de passer dans la phase aqueuse.

Pour les échantillons testés, les essais ont été réalisés après extraction en phase aqueuse, aux concentrations 12.5, 25, 50 et 100 % avec un temps de contact de 5, 15 et 30 minutes. Les données ont été traitées par un logiciel « GraphPad Prism5 » pour obtenir les courbes doses-réponses pour calculer les CE50.

Profondeur	% d'inhibition de *Vibrio fisheri*	$CE50_{30mn}$
0-5 cm	21.25 %	> 200 mg de sed humide/ml
30-35 cm	17.1%	> 200 mg de sed humide/ml
45-50 cm	Pas d'inhibition	> 200 mg de sed humide/ml
60-65 cm	25.2 %	> 200 mg de sed humide/ml
70-75 cm	Pas d'inhibition	> 200 mg de sed humide/ml
90-95 cm	24 %	> 200 mg de sed humide/ml
105-110 cm	28.45 %	> 200 mg de sed humide/ml

Tableau III.4. Résultats des essais de Microtox effectués sur les sédiments de la carotte

Les résultats des essais sont présentés dans le Tableau III.4, le pourcentage d'inhibition est corrélé (R^2= 0,6 0,3 et 0,5 avec les concentrations en Pb, Zn et en Cu respectivement) avec les concentrations en métaux trouvés dans les sédiments, la variation du pourcentage d'inhibition de *Vibrio fisheri* qui est toujours inférieur à 50 % dans les sédiments est corrélé à la variation de l'indice de toxicité (Figure III.9 et Tableau III.4). En effet, le rapport SEM/AVS augmente dans les couches les plus profondes de la carotte. Il est souvent très difficile de séparer les effets biologiques liés aux facteurs environnementaux (structure du sédiment, saison, salinité, etc…) de ceux qui sont dus aux polluants (DeWitt et al., 1989; Cripe et al., 2000).

Une corrélation positive (R^2=0.89) et significative est observé entre la réponse des bioessais (pourcentage d'inhibition de Vibrio fisheri) et la somme des métaux disponibles (SEM) au niveau des sédiments de cette carotte (Figure III.10)

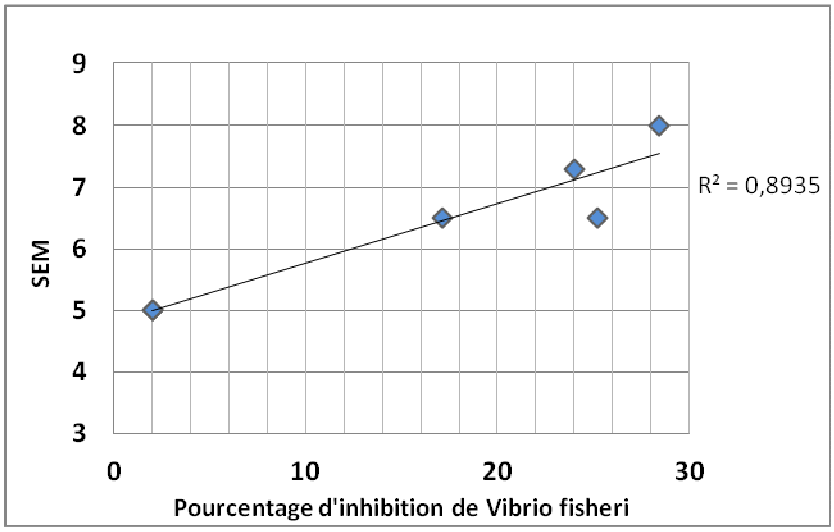


Figure III.10. Corrélation entre les valeurs de pourcentage d'inhibition et la quantité en SEM

Enfin et après l'étude détaillée de la colonne sédimentaire située à l'amont de l'estuaire de la Seine, on s'intéressera à un autre site dans la partie aval de l'estuaire et faire des comparaisons avec le marquage anthropique observé au niveau d'une zone beaucoup moins soumise à l'activité industrielle.

III.3. Caractérisation de la carotte «la Risle»

Dans cette partie nous avons évalué les apports en contaminants métalliques à l'estuaire de la Seine à l'aval. Des carottes ont été prélevées au niveau de la Risle dans la partie où ce fleuve se jette dans l'estuaire de la Seine. D'après Lesueur et al., (2007) la Risle est caractérisée, par une faible industrialisation de son bassin versant constituant un système complexe et présentant des zones de stockage partiel des produits d'érosion (en bas de parcelle, dans le lit de la rivière et dans le système annexe karstique),

Nous présentons dans un premier temps les caractéristiques générales du sédiment prélevé : les pourcentages en eau, le pH, le potentiel d'oxydoréduction et la granulométrie, ensuite les autres paramètres.

Ces carottes prélevées ont également servi à mesurer plusieurs paramètres (métaux, carbone organique, sulfures fraichement précipités, et métaux disponibles) aussi bien dans la phase solide que dans les eaux interstitielles.

III.3.1. Caractéristiques physico-chimiques et granulométrie des sédiments

Dans cette partie, la fraction fine de sédiments (< 63 µm) a été pesée et le pourcentage en masse de la fraction fine a été calculé. Les pourcentages de la fraction inférieure à 63 µm pour la Risle sont résumés dans la figure III.11. La carotte sédimentaire est homogène au niveau de sa texture comme le pourcentage en fines particules de taille inférieur à 63 µm varie entre 54 et 68 % et atteint en moyenne 65%. Cette fraction dite « fine » est considérée par les géochimistes comme les plus réactives, en plus elle est définie comme la fraction qui contient généralement des limons et des argiles.

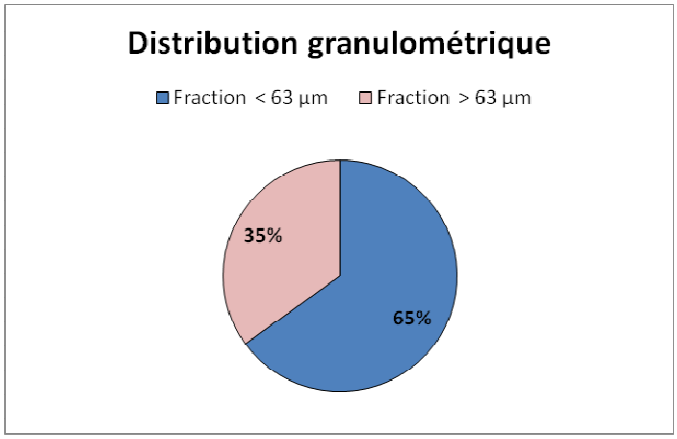


Figure III.11. Distribution granulométrique des sédiments de la carotte de la Risle

Lesueur et al (2007) ont mis en évidence une présence marquée d'illite en aval de la Risle qui pourrait être liée à une signature estuarienne, ceci pourrait être du à une remontée des eaux estuariennes.

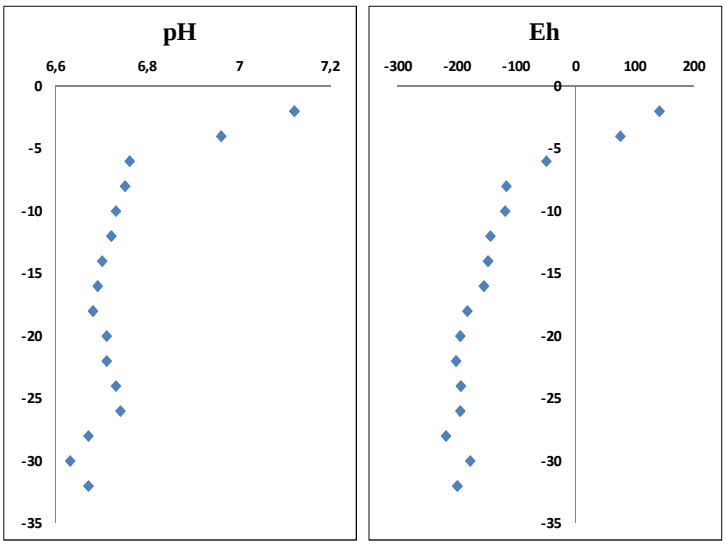


Figure III.12. Profils du pH, du potentiel d'oxydoréduction (en mV) le long de la carotte prélevée au niveau de la Risle

Les paramètres pH et Eh ont été déterminés sur site après le carottage à l'aide d'une électrode de verre combinée, et d'une électrode de platine combinée respectivement. Le profil du potentiel d'oxydoréduction présenté dans la figure III.12 montre une diminution dès les premiers centimètres (valeur positive en surface 192 mV) et devient négative à partir de -6 cm de profondeur indiquant la mise en place d'une anoxie. Nous avons donc une activité bactérienne intense qui crée un milieu réducteur propice aux mécanismes diagénétiques.

Le pH dans le sédiment décroît sur les 6 premiers centimètres de 7,12 à 6.7. Il reste ensuite à peu près constant jusqu'à 12 cm puis décroît lentement pour atteindre 6.64 à 26 cm de

profondeur (Fig.12). Ces valeurs, toujours plus faibles que celles mesurées dans la colonne d'eau (pH = 7.2), indiquent que les transformations liées à la diagenèse précoce ont lieu au moins en partie dans nos sédiments. En effet, la dégradation de la matière organique par les bactéries contribue à baisser le pH au sein du sédiment (Billon, 2001).

Les pourcentages en eau dans chaque tranche de sédiment ont été déterminés par différence de masse entre le sédiment humide et après séchage à 60℃ jusqu'à poids constant. Le pourcentage en eau diminue légèrement en fonction de la profondeur ceci est du à une compaction progressive du sédiment.

III.3.2. Etude de la distribution verticale des concentrations en métaux traces :

L'analyse des métaux dans les carottes sédimentaires a permis de déterminer l'état de la contamination et de la toxicité aussi bien en surface qu'en profondeur. Les résultats des analyses chimiques effectuées après minéralisation totale des sédiments sont présentés dans la figure III.13.

Une comparaison des concentrations des métaux trouvés sur ce site et le site amont montre que le deuxième site est beaucoup plus pollué avec des teneurs en métaux plus importantes.

Ces résultats exprimés en µg/g signalent un profil semblable pour le Cu, Ni, Pb et Zn. La concentration augmente légèrement avec la profondeur indiquant une diminution de la pollution métallique dans l'eau dans la colonne d'eau ces dernières années.

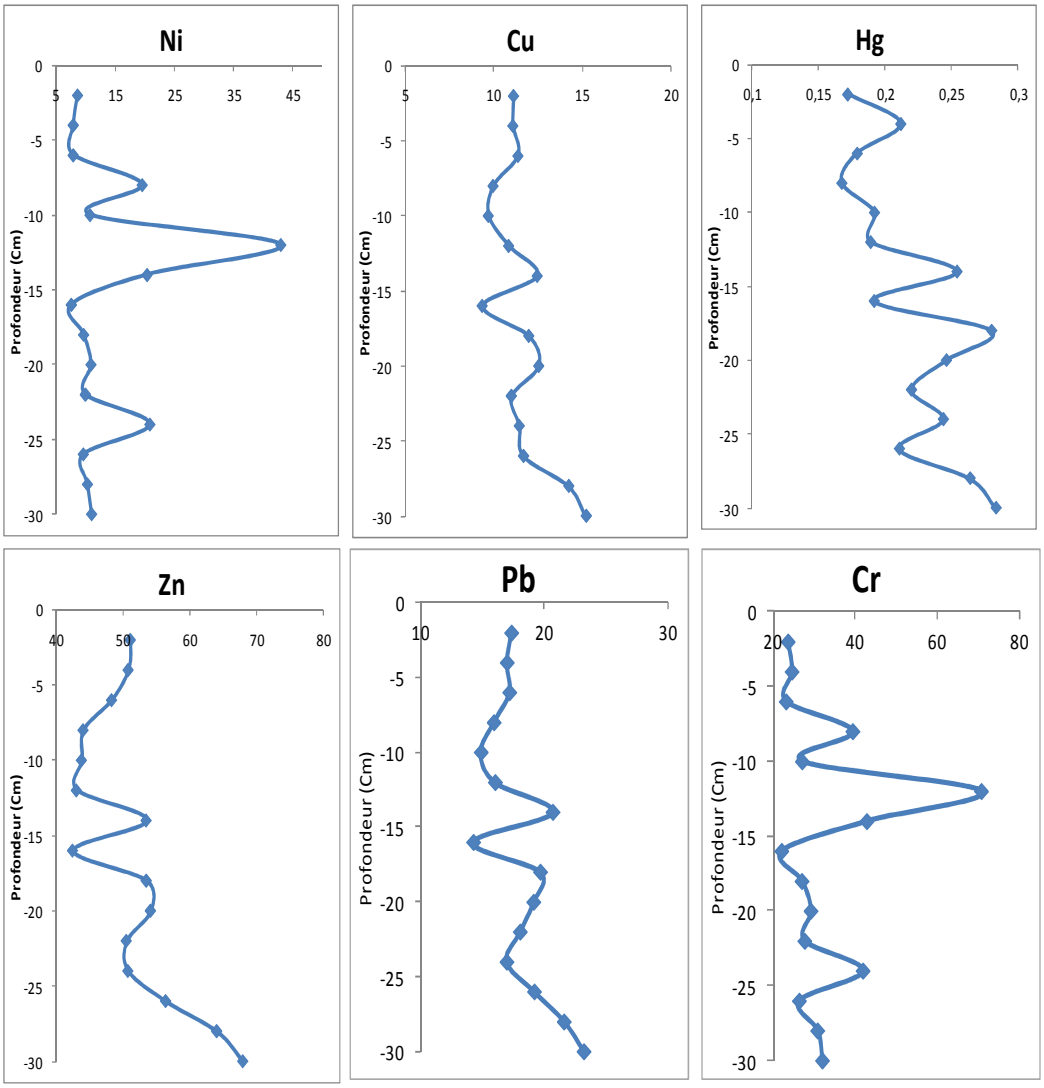


Figure III.13. Concentrations en métaux en µg/g dans les sédiments de la carotte

Pour l'ensemble des métaux, les concentrations sont proches et même inférieures aux valeurs de référence. Pour le plomb et le zinc, les concentrations se situent globalement entre 15-22 µg/g et 42-70 µg/g, ce qui est nettement plus faible que ce qui a pu être mesuré dans la partie fortement industrialisée de la rivière. La situation semble être la même pour les autres métaux (Cd, Cr et Cu) à l'exception du mercure.

Les valeurs calculées de l'indice de géoaccumulation (Tableau III.5) sont toujours négatives pour la plupart des métaux montrant ainsi l'absence de pollution significative. Par contre pour le mercure, l'indice est positif et varie entre 1.9 et 2.7 montrant ainsi que les sédiments de la Risle sont modérément à fortement pollué en ce métal d'après la classification de Ruiz 2001. Ces résultats suggèrent que les apports en métaux traces de la Risle dans la Seine sont limités. La concentration en ETM dans ces sédiments est proche des valeurs du fond géochimique du bassin.

Profondeur cm	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg
0 - 2	-1,34	-1,02	-1,47	-0,79	-0,82	1,93
2 - 4	-1,28	-1,02	-1,60	-0,82	-0,83	2,24
4 - 6	-1,37	-0,98	-1,60	-0,80	-0,90	1,99
6 - 8	-0,60	-1,17	-0,29	-0,91	-1,03	1,90
8 - 10	-1,14	-1,21	-1,15	-1,01	-1,04	2,09
10 - 12	0,24	-1,05	0,84	-0,90	-1,06	2,07
12 - 14	-0,49	-0,85	-0,23	-0,54	-0,75	2,50
14 - 16	-1,44	-1,27	-1,66	-1,07	-1,08	2,09
16 - 18	-1,15	-0,91	-1,31	-0,61	-0,75	2,64
18 - 20	-1,04	-0,84	-1,13	-0,65	-0,73	2,45
20 - 22	-1,11	-1,03	-1,26	-0,73	-0,83	2,29
22 - 24	-0,52	-0,97	-0,20	-0,82	-0,83	2,44
24 - 26	-1,19	-0,94	-1,31	-0,64	-0,67	2,23
26 - 28	-0,96	-0,66	-1,22	-0,47	-0,49	2,55
28 - 30	-0,90	-0,56	-1,12	-0,37	-0,40	2,66

Tableau III.5. Evolution de l'indice de géoaccumulation dans les sédiments de la Risle

En réalisant des ACP sur les différents paramètres mésurés des sédiments de la carotte on remarque que le calcium est anti-corrélé avec tous les éléments métalliques sauf avec le manganèse (R^2= 0.982).

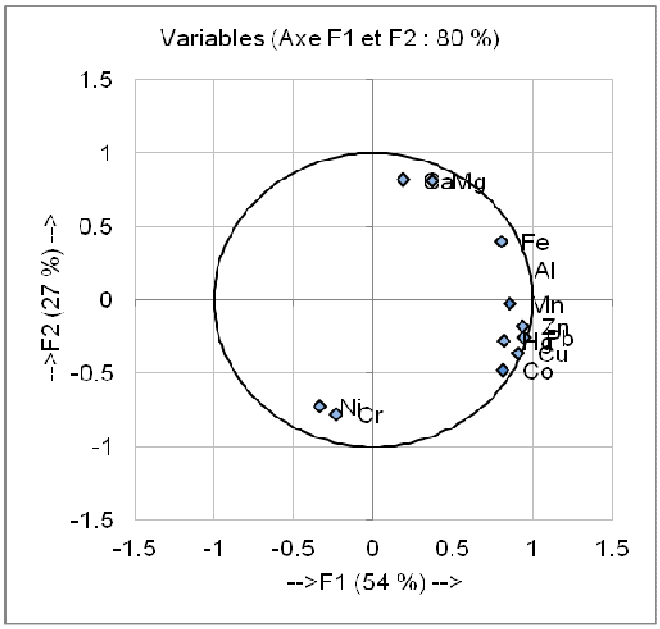


Figure III.14. Relation entre les teneurs en métaux dans les sédiments de la carotte « Risle »

L'aluminium et le fer sont corrélés avec tous les métaux sauf le nickel et le chrome qui sont corrélés entre eux R^2= 0.99. Cette corrélation signifie que dans les sédiments de la Risle les

métaux Co, Hg, Zn, Cu, Pb sont plutôt liés à des phases naturelles telles les aluminosilicates et les oxydes.

III.3.3. la disponibilité des ETM dans la carotte de la Risle

De même que pour la carotte de l'amont, l'analyse des métaux dans la fraction réactive du sédiment et des sulfures (AVS) a également été faite afin de calculer et le rapport SEM/AVS a été calculé.

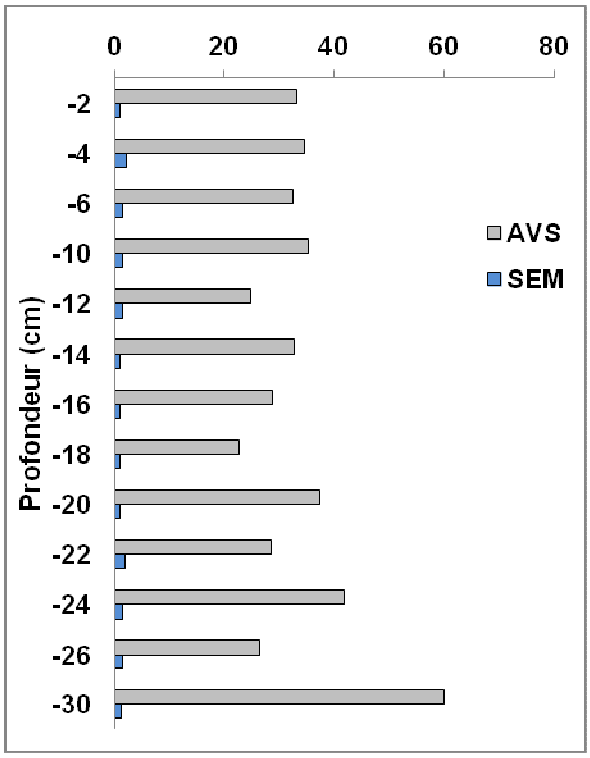


Figure III.15. Valeurs des AVS et SEM en mmol/kg dans les sédiments de la carotte

L'évolution des SEM et AVS en mmol/kg en fonction de la profondeur sont présentées dans la figure III.14. On constate que les valeurs des SEM sont beaucoup plus faibles que celles des AVS. Les concentrations en AVS mesurées sont beaucoup plus fortes par rapport aux concentrations trouvées dans la carotte de la darse de docks de Rouen. Cette différence peut être due à la concentration en sulfates (plus importante), la nature de la matière organique, et surtout à l'activité bactérienne prouvée par les conditions d'anoxie trouvées (valeurs de *Eh* beaucoup plus négatives). Signalons par ailleurs que cette activité est étroitement liée à la température du milieu, et à l'origine de la matière organique terrigène qui est généralement plus détritique (Billon, 2001). Le profil d'AVS n'est pas homogène dans la carotte et varie entre 22 mmol/kg à -12 cm et 60 mmol/kg à -30 cm de profondeur.

L'évolution du rapport SEM/AVS en fonction de la profondeur dans la carotte est présentée dans la figure III.16 Les logarithmes des indices de toxicité sont toujours inférieurs à 0 sur toute la profondeur. Cela signifie que les métaux Cd, Co, Cu, Ni, Pb et Zn sont efficacement liés aux sulfures.

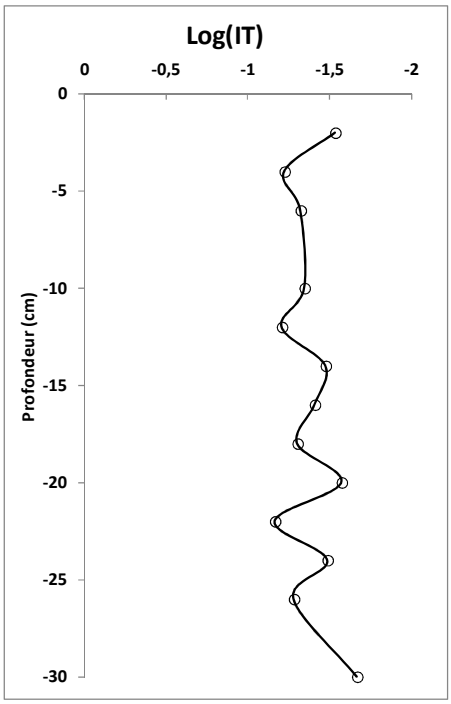


Figure III.16. Profil du logarithme de l'indice de toxicité en fonction de la profondeur de la carotte

En effet, cette partie à l'aval de l'estuaire ne présente pas de risque potentiel pour l'écosystème aquatique.

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les méthodes de prélèvement et d'analyses appliquées à l'ensemble des échantillons.

Deux sites ont été étudiés : la darse des docks à Rouen caractérisés par des activités industrielles et portuaires depuis de nombreuses années, et la Risle avec des activités industrielles relativement faibles. L'étude des carottes prélevées dans ces deux sites a ainsi permis de déterminer l'état de contamination et de toxicité des sédiments, aussi bien en surface qu'en profondeur, et de reconstituer la chronique de la contamination par les métaux du bassin de Docks depuis 1985.

Les résultats ont permis de vérifier et de visualiser très clairement une contamination marquée au niveau de la darse de docks à Rouen particulièrement en profondeur. Les sédiments sont très fortement contaminés en éléments toxiques comme le Pb, le Zn, le Hg et le Cd et dans un degré moindre par le Cu. Malgré la diminution de la pollution ces dernières années, l'impact des apports anthropiques au niveau de Rouen est toujours marquée.

D'autre part, il apparaît que les sédiments au niveau de la Risle sont à l'abri de toute contamination en éléments traces métalliques. Les teneurs en métaux trouvées sur ce site (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb et Zn) n'ont pas révélé de contaminations particulières sauf pour le mercure qui est présent mais à des teneurs beaucoup plus faible que sur le site à l'amont de l'estuaire.

Outre l'étude du niveau de contamination métallique, l'influence des sulfures et notamment AVS sur la mobilité des ETM a été examinée. Le rapport SEM/AVS calculé est toujours inférieur à 1 mais il augmente au fond. Enfin l'évaluation de la toxicité des sédiments a été réalisée par le test Microtox®. Les résultats d'inhibition de luminescence de *Vibrio fisheri* montrent une légère augmentation du pourcentage d'inhibition dans les sédiments des couches inférieures. Ces résultats ont montré des corrélations positives avec l'indice de toxicité.

Chapitre IV

Eléments traces métalliques dans les sédiments superficiels de l'estuaire de la Seine

Chapitre IV

ETM dans les sédiments superficiels de l'estuaire de la Seine

L'estuaire de la Seine, de Poses jusqu'à l'embouchure est sujet à des contaminations métalliques d'origines anthropiques qu'elles soient urbaines ou industrielles. La majeure partie de cette pollution venant des sites plus ou moins industrialisés, et contribuant d'une manière significative à la dégradation des écosystèmes existants, est essentiellement concentrée dans les sédiments. Cette pollution s'étend le long de l'estuaire avec des flux variés selon les sites et les saisons. Partant de ces considérations et afin de situer l'impact de rejets anthropiques sur les sédiments, le travail présent dans ce chapitre sert à étudier et suivre l'évolution de la pollution par les éléments traces métalliques (ETM) dans les sédiments de surface de l'estuaire allant de Poses jusqu'à la Vasière Nord.

On va donc décrire la composition des sédiments superficiels, les concentrations en éléments traces métalliques dans sept sites de caractéristiques variées et pendant les quatre saisons.
Dans ce chapitre aussi on va estimer les niveaux de qualité de ces sédiments par le calcul du facteur d'enrichissement et d'indices de toxicité relatifs aux phases sédimentaires. Une seconde partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude de la biodisponibilité de ces métaux traces et les risques liés en calculant des indices toxicologiques et des bio-essais (Microtox). Enfin, on terminera par quelques statistiques permettant d'établir la relation et les corrélations possibles entre les informations biologiques et les concentrations des contaminants et leur biodisponibilité.

IV.1. Sédiments superficiels : prélèvement et protocole d'étude

IV.1. 1. Echantillonnage et transport des sédiments

Dans ce chapitre, notre étude est limitée aux sept sites répartis tout le long des 150 km de l'estuaire et décrites dans le chapitre 2. Afin de cartographier l'état des sédiments de

surface de l'estuaire de la Seine, des échantillons de sédiments cohésifs ont été prélevés en surface par les équipes du projet TOXSEINE sur les sept sites : en amont du barrage de Poses, Oissel, la Bouille, Duclair, Caudebec, Quillebeuf et la Vasière Nord à proximité du pont de Normandie. Pour prendre en compte les éventuelles variations temporelles de la couverture sédimentaire et des conditions physico-chimiques, 4 campagnes de prélèvements ont été effectuées au cours de l'année 2009 (Février, Mai, Août et Décembre) dans des conditions hydrodynamiques contrastées (Tableau IV.1).

Sur l'ensemble des sites, les prélèvements ont été effectués à marée basse au cours de la même journée, à l'exception du prélèvement du 28/08/09 qui a été effectué sur deux jours. Deux équipes de prélèvement ont été nécessaires en raison des contraintes liées à la marée. L'une étant chargée des prélèvements en aval de l'estuaire (Caudebec, Quillebeuf et la Vasière Nord), l'autre étant en charge de l'amont (Poses, Oissel, la Bouille et Duclair). En effet, du fait de l'hétérogénéité sédimentaire spatiale des milieux naturels, des couvertures spatiales du site ont donc été réalisées pour affirmer la représentativité de notre point de prélèvement.

Date	Débit ($m^3.s^{-1}$)	Coefficient de marée
12/02/09	786	108
25/05/09	296	95
28/08/09	173	43
07/12/09	318	82

Tableau IV.1. Conditions hydrodynamique des dates de prélèvement des sédiments de surface des campagnes TOXSEINE.

L'échantillonnage consistait à prélever par simple raclage des sédiments récents : seuls les sédiments de surface (les deux premiers centimètres) ont été récupérés ; ils représentent la zonela plus susceptible d'être remise en suspension lors des marées. Les prélèvements ont été effectués à marée basse sur les bords de Seine systématiquement en respectant une zone de prélèvement définie avec des coordonnées GPS. L'échantillonnage au site de Poses (immédiatement en amont du barrage) a nécessité l'utilisation d'une benne de type Eckman, car le site est systématiquement submergé. Les sédiments sont ensuite récupérés par paire dans des flacons en plastique fermés hermétiquement. Ils ont été conditionnés, en respectant les contraintes analytiques, puis conservés à 4℃ jusqu'à leur stockage au laboratoire.

Les matériaux associés au prélèvement sont nettoyés soigneusement avant leurs utilisations. La procédure utilisée consiste successivement en un rinçage abondant à l'eau puis à l'eau Milli-Q, un nettoyage dans un mélange d'acides nitrique et chlorhydrique dilués suivi d'un rinçage dans un bain d'eau Milli-Q puis un séchage sous hotte à flux laminaires.

De retour au laboratoire, les analyses des AVS sont réalisées en restant toujours sous azote pour éviter toute oxydation. Une partie des sédiments est immédiatement congelé alors que les autres échantillons sont placés à l'air libre et à température ambiante sous des hottes à flux laminaires. Après séchage, ils sont homogénéisés par broyage à l'aide d'un mortier afin d'obtenir une poudre fine puis tamisés à 63 µm. Les analyses des éléments mineurs et majeurs ainsi que le taux de carbone et d'azote organiques particulaires sont menées sur cette fraction (< 63 µm). L'extraction simple par l'acide chlorhydrique 1M a été effectuée (chapitre3). Cette extraction permet d'estimer la fraction réactive et la quantité biodisponible des métaux.

IV.1. 2. Caractéristiques physico-chimiques des sédiments

Dans le cadre d'une collaboration, le laboratoire M2C Université de Rouen a réalisé l'analyse granulométrique des sédiments selon le protocole décrit précédemment (Chapitre III). Les résultats sont présentés dans la figure IV.1:

Granulométrie

Les résultats de la granulométrie ont été présentés par le laboratoire M2C de l'université de Rouen dans le cadre du projet TOXSEINE. D'un point de vue spatial quel que soit le site, les textures dominantes des échantillons correspondent aux classes des limons (silt) et limons-sableux, la proportion en argile est relativement faible et constante dans l'ensemble des échantillons, de l'ordre de 10% (Cachot et al., 2012) .Les sédiments de chaque site sont caractérisés par une forte proportion de silt c'est-à-dire de particules fines. Pour les sites : Poses, Vasière Nord et La Bouille les particules sont plutôt fines (silt < 10 µm). Ces sédiments ont une faible variabilité avec une teneur en sable moyenne (Poses 65 %) Duclair (20 %) La Bouille de 23 %, Caudebec 30 %, Quillebeuf 28 % et La Vasière Nord 12 %.

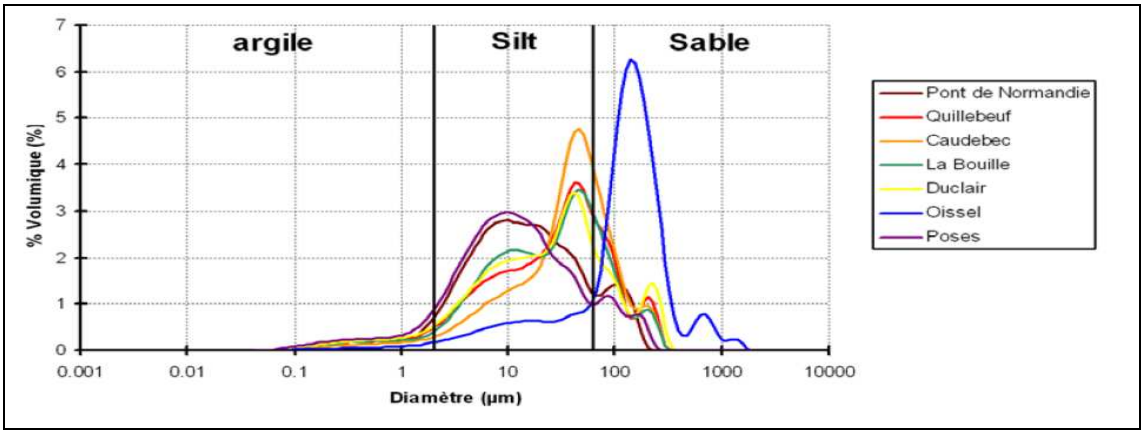


Figure IV.1. Distribution granulométrique des échantillons de surface de l'estuaire de la Seine (Cachot et al., 2012)

La granulométrie des sédiments prélevés à Caudebec, Quillebeuf et Duclair est toujours < 100 µm, par contre le site de Oissel est caractérisé par la présence de particules plus grosses (sable > 100µm). La proportion de la fraction à 200 µm est plus importante que sur les autres sites et les pourcentages de sable sont compris entre 40 % et 77 % (Figure IV.1).

Rapport C/N

Sur l'ensemble des sédiments de surface prélevés dans les sept sites (Figure IV.2), le rapport C/N permet de juger du degré d'évolution de la matière organique et il est utilisé comme un des indicateurs de l'origine du matériel, en domaine estuarien (Perdue and Koprivnjak, 2007; Yu et al., 2010).

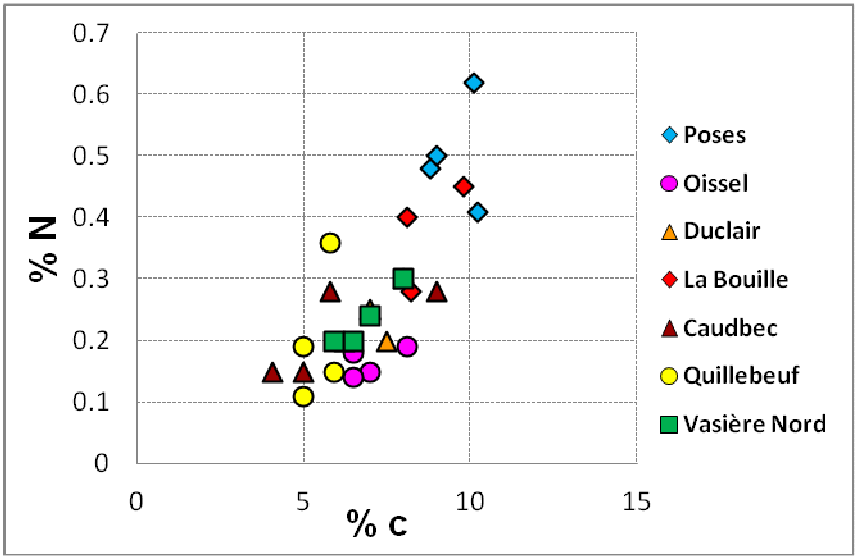


Figure IV.2. Ratio C/N dans les sédiments de surface (Cachot et al., 2012)

De manière globale, les sédiments de l'amont (sauf pour Oissel) présentent une teneur en C et en N plus élevée, comparativement aux sédiments de la partie aval de l'estuaire dont le ratio C/N est plus faible (Cachot et al., 2012).

IV.2. Distribution de la contamination métallique dans l'estuaire

IV.2.1 Répartition spatiale des métaux traces

Les teneurs en éléments majeurs et éléments traces métalliques présents dans les sédiments de sept sites ont été quantifiés. Des attaques totales (décrites dans le chapitre 2) ont été menées sur la fraction inférieure à 63 µm. Cette fraction a été utilisée par de nombreux auteurs vue son affinité et sa capacité à retenir les plus grandes concentrations en métaux traces (Lesven, 2008). Ces concentrations ont été mesurées par ICP-AES / ICP-MS et les résultats présentés dans les figures suivants.
La répartition de Cd, Pb, Zn, Cr, Hg, Ni, Cu présente plusieurs variations spatiales et saisonnières dont la plus marquée se traduit par une contamination plus importante en amont de l'estuaire. L'échelle de variation est importante avec un écart entre les concentrations en métaux sédimentaires à Caudebec et Quillebeuf et celles beaucoup plus fortes mesuré à Poses et Oissel. L'abondance des éléments majeurs tels que l'aluminium, le calcium, le fer et le magnésium reflète la proportion des différents constituants : le calcium dans les carbonates, l'aluminium dans les aluminosilicates.

Les industries établies en aval de Poses sur la Seine sont nombreuses et variées. Les rejets en métaux répertoriés sont principalement dus aux industries métallurgiques, à la fabrication des engrais et aux traitements de surface. Ces rejets sont en nette diminution ces dernières années (Meybeck et al., 2007). Les études faites par Meybec et Thévenot montrent que les concentrations de métaux ont été maximales entre 1950 et 1970, puis une diminution importante jusqu'aux années 1980. Elle est actuellement très ralentie et les teneurs de certains métaux sont devenus très proches des bruits de fond naturels. Les niveaux de contamination actuels sont globalement inférieurs à ceux trouvés dans le passé, à titre d'exemple à Poses en 1991, les concentrations en cadmium et plomb étaient de 8 et 300 µg/g respectivement. Cette diminution est le fruit d'une politique de gestion des rejets industriels et par un durcissement de la réglementation qui a obligé les industriels à faire des efforts importants pour diminuer les émissions de polluants en installant des unités de

traitement des eaux industrielles avant de rejeter dans le milieu naturel ou dans les réseaux d'assainissements.

Dans les sites d'études choisis, la contamination des sédiments est globalement plus élevée en amont qu'en aval de l'estuaire. Dans le cas de certains métaux, cela peut être dû en partie à la solubilisation à l'entrée dans la zone de mélange des eaux douces et salées. Plus généralement, la dilution des sédiments fluviaux par des sédiments marins moins contaminés et la localisation des sources de contaminants majoritairement en amont de l'estuaire peuvent expliquer cette particularité :

- Le transfert de matériel particulaire en suspension est affecté par les variations des débits du fleuve.

- Quelques points de l'estuaire présentent régulièrement des niveaux de contamination extrêmement élevés en mercure, Il s'agit des sites de Poses et Oissel avec quelques pics et à Caudebec et Duclair au mois de Mai. Dans ces sites en aval certains effluents fortement chargés sont à l'origine de la contamination.

Il faut noter également que les valeurs mesurées en aval même si elles sont plus faibles restent cependant très élevées comparées au fond géologique du bassin.

La distribution des métaux au niveau de chaque site est présentée dans la partie suivante :

Le mercure

La distribution des concentrations en mercure le long de l'estuaire illustré dans la figure IV.3 montre des valeurs extrêmes en amont 1.8 µg/g à Oissel. En général les concentrations sont plus basses en aval (ex : 0.1 µg/g à Quillebeuf) bien que quelques valeurs élevées ont été observées. Ces variations de concentration dans l'estuaire dépendent d'autres apports, des caractéristiques chimiques du stock sédimentaire de l'amplitude de la marée mais, aussi des processus de sorption/désorption. La mobilisation s'opère aussi par méthylation du mercure en methylmercure. Episodiquement, des augmentations ponctuelles des concentrations en mercure ont été constatées 1.7 µg/g au niveau du Duclair et Caudebec que l'on peut attribuer à des rejets accidentels d'origine industrielle.

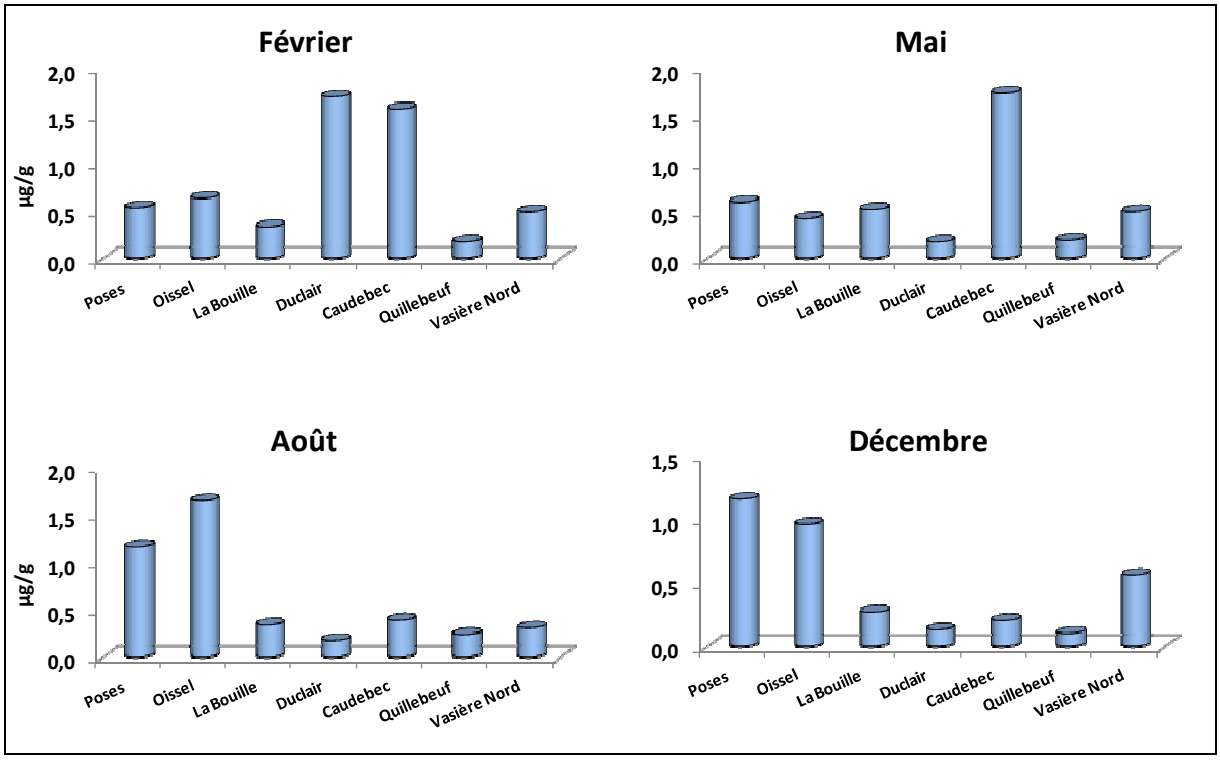


Figure IV.3. Répartition des concentrations en mercure en µg/g dans les différents sites

Plusieurs études Cossa and Ficht, (1999); Foucher, (2002) ont rapporté des niveaux de concentration élevés en mercure au niveau de l'estuaire de la Seine (sédiments et eaux) permettant de le classer au rang des estuaires largement contaminés comme celui de l'Escaut. Des concentrations moyennes de 1.7 ± 0.7 µg/g dans la phase particulaire ont été mesurées par Cossa et al 1999 à Poses. Les sédiments superficiels de l'amont (de Poses à Vieux port) présentent des concentrations plus élevées qu'à l'aval. A noter que Lachambre and Fisson, (2007) dans leur rapport « fiche substance » ont estimé le flux de Hg particulaire à Poses à 0,8 t/an entre le 31 août 1998 et le 1 septembre 1999 (année hydrologique) Thévenot et al., (2002); Mikac et al., (1999) ont estimé le flux total à environ 0,9 t/an de Hg total dont plus de 90% du Hg sont associés aux particules en suspension. Tout le long de l'estuaire s'ajoutent aussi les rejets industriels directs selon l'IREP.

A noter que la dynamique du mercure dans l'environnement est conditionnée par trois propriétés fondamentales : sa volatilité importante à température ambiante, la stabilité de ses liaisons avec le carbone et le soufre, et sa très forte bioconcentration et toxicité (Foucher, 2002). La majeure partie du mercure qui sédimente est enfoui de manière quasi définitive dans les sédiments largement sous forme de sulfure, et d'association avec la pyrite.

Le Cadmium

La répartition du cadmium dans les sites d'études montre toujours dépassement de la valeur seuil (0.2 µg/g). Cette répartition signale une certaine homogénéité mais toujours une pollution plus forte à l'amont qu'à l'aval surtout à Oissel (4.9 µg/g) et à Poses (6 µg/g) en dépassant même les 6 µg/g au mois de décembre.

Dans la figure IV.4 on constate que les teneurs en cadmium dans les sédiments de Poses jusqu'à la Vasière Nord sont très variables d'un site à l'autre. Cette variabilité est due à plusieurs processus naturels comme la nature des particules et les associations géochimiques du cadmium particulaire, et aussi c'est lié à la proximité du point de prélèvements des rejets.

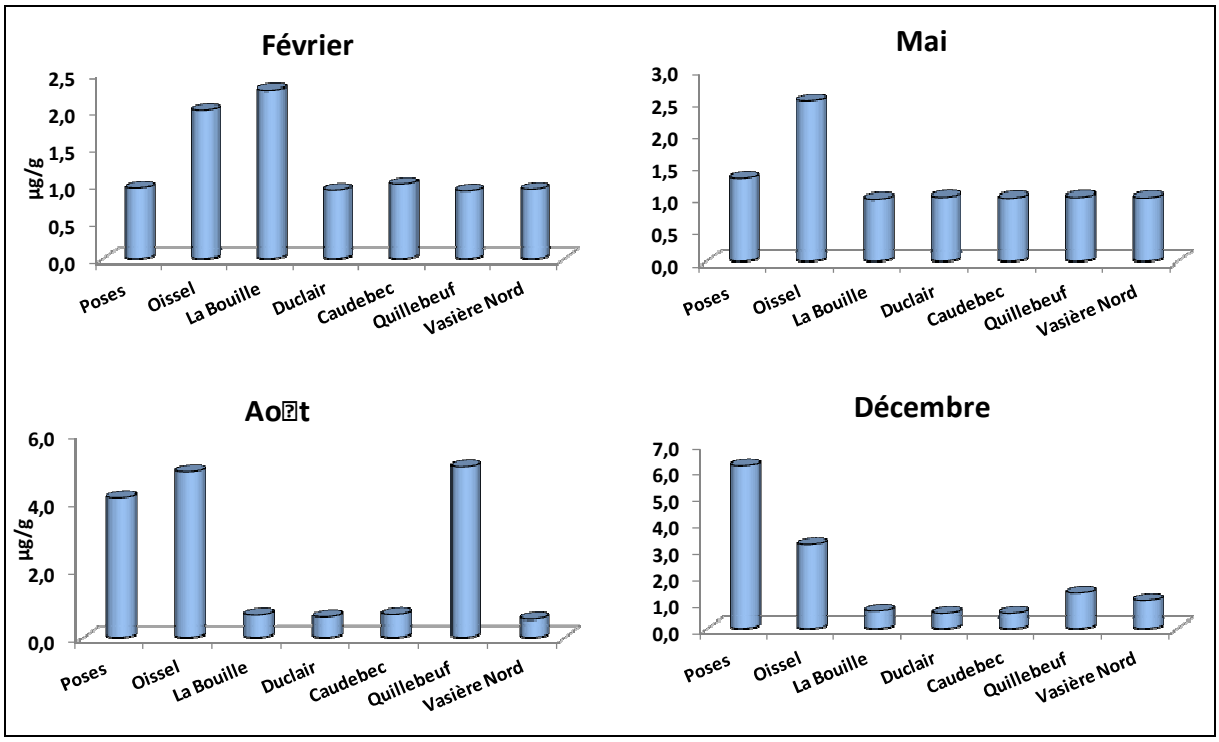


Figure IV.4. Evolution de la concentration en Cadmium en µg/g de sédiments dans les différents sites

Cet élément considéré comme un des plus toxiques pour les organismes aquatiques se trouve en concentration élevée dans les sites. Gonzalez et al., (1999) dans leur rapport ont mis en évidence la pollution de la Seine par le cadmium. Cossa et al., (1994) ont mesuré des teneurs très élevées de cadmium en phase dissoute dans la Seine à Poses (5-73 ng/l). de même Miramand et al., (1999) ont mesuré des concentrations en cadmium de 0.2 à 13 µg/g dans les diatomées et de 6 à 12 µg/g dans les huitres. Le suivi effectué par la cellule antipollution de la ville de Rouen pendant les années 1994-1998 a mis en évidence des

concentrations de l'ordre de 82-127 µg/l de cadmium dissous en aval de Poses (Gonzalez et al., 1999).

Le Plomb

Les teneurs en Pb sont variables avec un maximum qui oscille entre 100 et 140 µg/g pendant les trois mois à l'exception du mois de mai (Figure IV.5). Les valeurs maximales sont surtout au niveau de Poses (138 µg/g) et Oissel (100 µg/g). Pour les trois sites Duclair, Caudebec et Quillebeuf les concentrations en Pb sont toujours (à l'exception du mois d'Aout) inférieures au seuil de contamination.

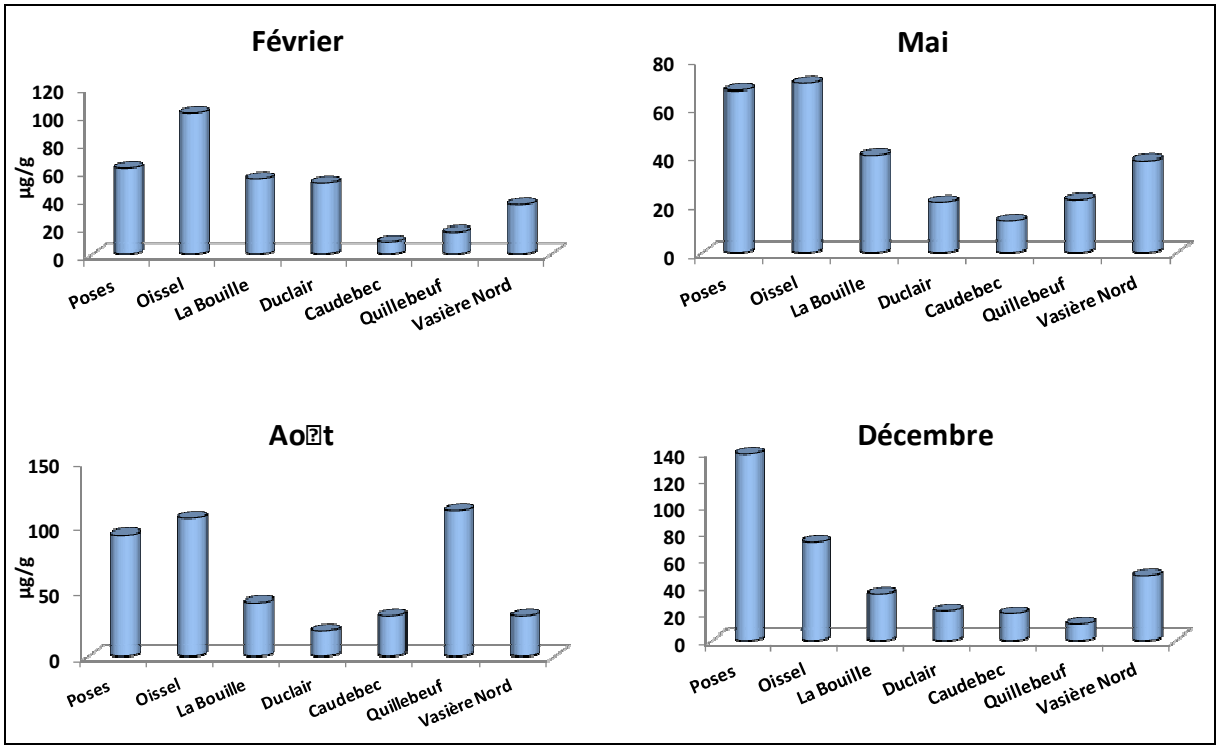


Figure IV.5. Evolution de la concentration en Plomb en µg/g de sédiments dans les différents sites

Lachambre and Fisson, (2007) expliquent que les principales origines de plomb exporté par le bassin versant de la Seine à Poses au cours des dix dernières années ((Thévenot et al., 2002; Thévenot et al., 2009) sont les sources urbaines et les petites entreprises. Ces apports toujours proportionnels à la densité de population avec un flux *à Poses* de 87 t/an de Pb particulaire entre le 31 août 1998 et le 1er septembre 1999 d'après Thévenot et al.,(2007; Thévenot et al., (2009) , soit environ 92 t/an de Pb total.

Cet élément arrivant essentiellement sous forme particulaire (94 % environ) est quasi conservatif et demeure insensible à la désorption lors du mélange avec l'eau salée (Thouvenin et al., 2004). Le plomb provient de l'extérieur du bassin de la Seine où il est transformé pour être utilisé suivant trois grands catégories : les batteries d'automobiles, la

fabrication des câbles et autres produits, et l'utilisation sous forme oxydes (pigments, cristallerie, PVC).

Le Cuivre

Le cuivre est caractérisé par une répartition spatiale avec des valeurs minimales à l'aval au niveau de Duclair, Caudebec, et Quillebeuf (Figure IV.6). Les teneurs maximales sont répertoriées au niveau du Poses et Oissel surtout aux mois d'Aout et Décembre où les valeurs peuvent atteindre 8 fois la valeur référence (133 mg/kg à Poses au mois d'Aout).

D'après ces graphes (Figure 6) on peut dire que l'estuaire est pollué en cuivre sauf la partie moyenne.

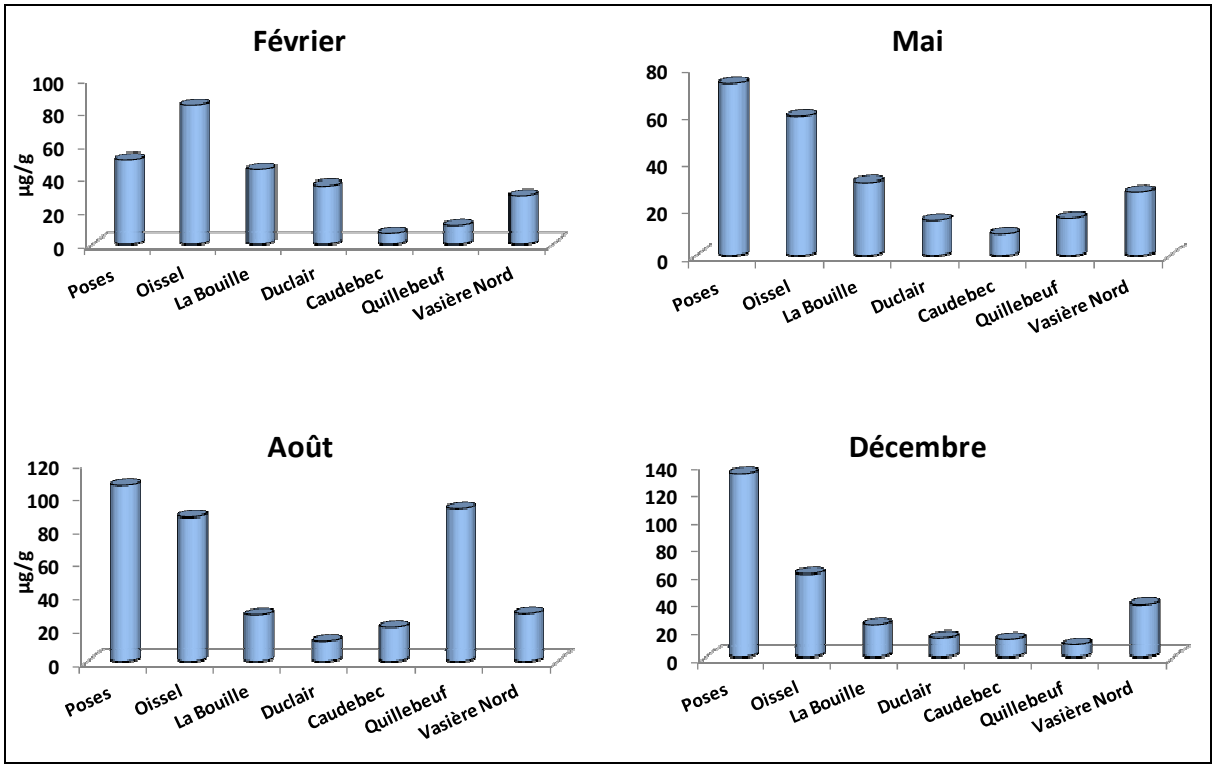


Figure IV.6. Evolution de la concentration en Cuivre en µg/g de sédiments dans les différents sites

Au niveau de la Seine, le cuivre provient majoritairement de l'érosion des sols par les cours d'eau (68 %), de la contamination par le sulfate de cuivre en usage agricole (13 %) et des rejets d'eaux usées (Bisson et al., 2005). L'utilisation d'oxyde de cuivre comme matière active des peintures antisalissure constitue une source importante de cuivre en zone portuaire (Chiffoleau et al., 2001).

Le Chrome

Les concentrations en chrome sont plus importantes au mois d'août et décembre (plus de 100 µg/g à Poses) (Figure IV.7). Pour les sites de Caudebec et Quillebeuf et Duclair, la contamination est minimale (Cr < 40 µg/g) .

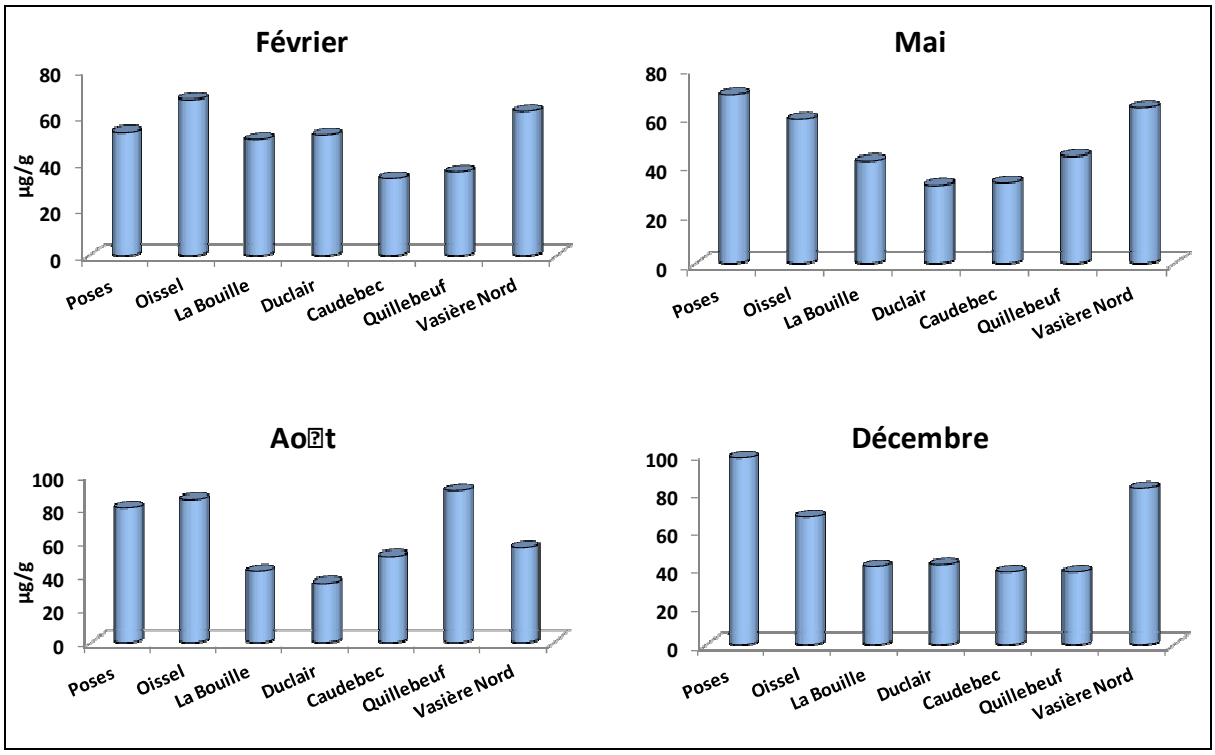


Figure IV.7. Evolution de la concentration en Chrome en µg/g de sédiments dans les différents sites

Le chrome est naturellement présent dans le fond géologique du bassin, principalement sous forme de chromite ($FeCr_2O_4$). Les émissions ont donc une origine naturelle (érosion), et anthropiques notamment l'industrie chimique (IREP, 2009) la combustion de gaz naturel et de charbon.

Le Zinc

Les valeurs les plus élevées caractérisent surtout les sites de l'amont tandis que les teneurs les plus faibles sont détectés au niveau du Duclair 59 µg/g, Caudebec 36 µg/g et Quillebeuf 32 µg/g (Figure IV.8). Les teneurs maximales sont révélées dans les sédiments de Poses en Décembre 2009 (448 mg/kg) c'est le double de la concentration mesurée en Février (202 µg/g). le Flux à Poses de Zn particulaire entre le 31 août 1998 et le 1er septembre 1999 est

de 333 t/an (Thévenot et al., 2002), soit environ 381 t/an de Zn total (Lachambre and Fisson, 2007).

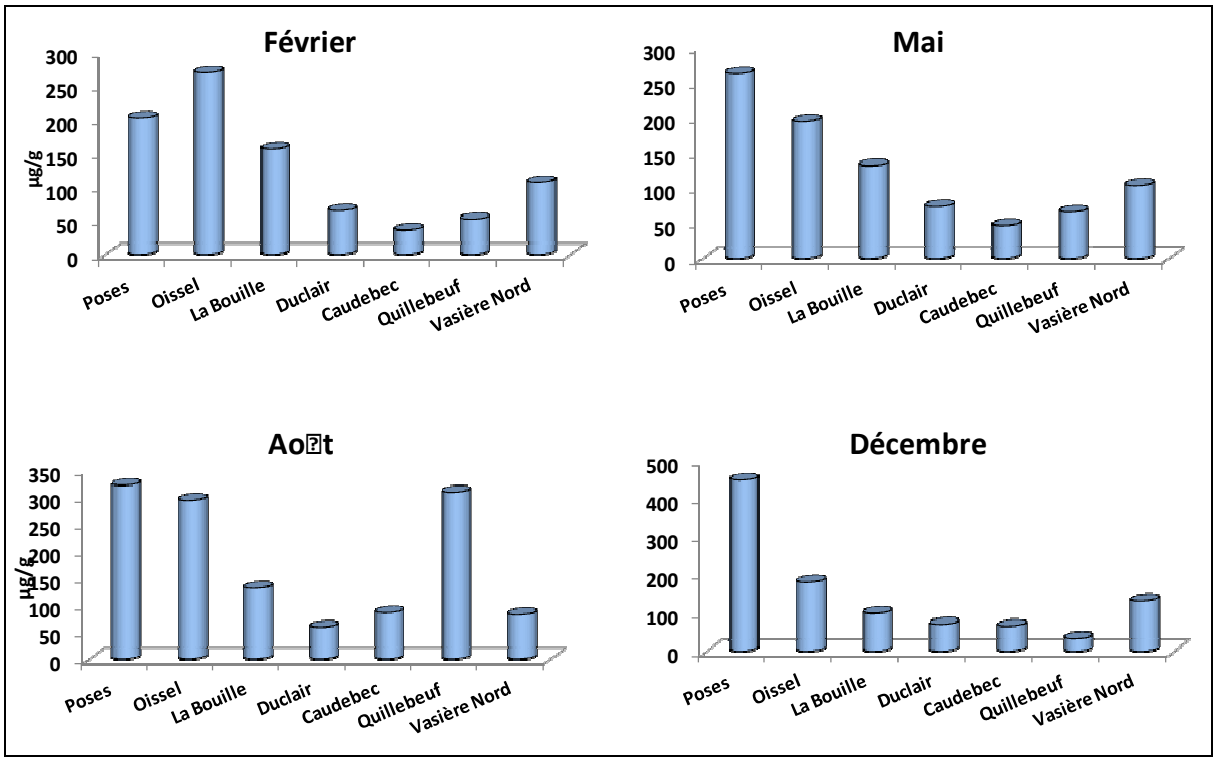


Figure IV.8. Evolution de la concentration en Zinc en µg/g de sédiments dans les différents sites

Les apports atmosphériques directs sur la surface de l'estuaire sont par ailleurs plus faibles et estimés à 5600 kg de zinc par an en 2001 (Motelay-Massei et al., 2002). Contrairement aux autres métaux le zinc n'a pas un comportement conservatif le long de l'estuaire. Il arrive essentiellement sous forme particulaire à Poses (86 %), et ressort de l'estuaire à plus de 70 % sous forme dissoute. Comme le cadmium, mais dans une moindre mesure, il subit en effet un phénomène de désorption dans la zone de mélange entre les eaux douces et les eaux salées (formation de $ZnCl_2$ dissous) (Chiffoleau et al., 2001).

Le Nickel

Le nickel existe naturellement dans la Seine (Lachambre and Fisson, 2007), c'est un élément essentiel pour les organismes vivants à faibles doses et, il est très faiblement absorbé par la plupart d'entre eux. La toxicité du nickel pour les organismes marins est considérée comme relativement faible.

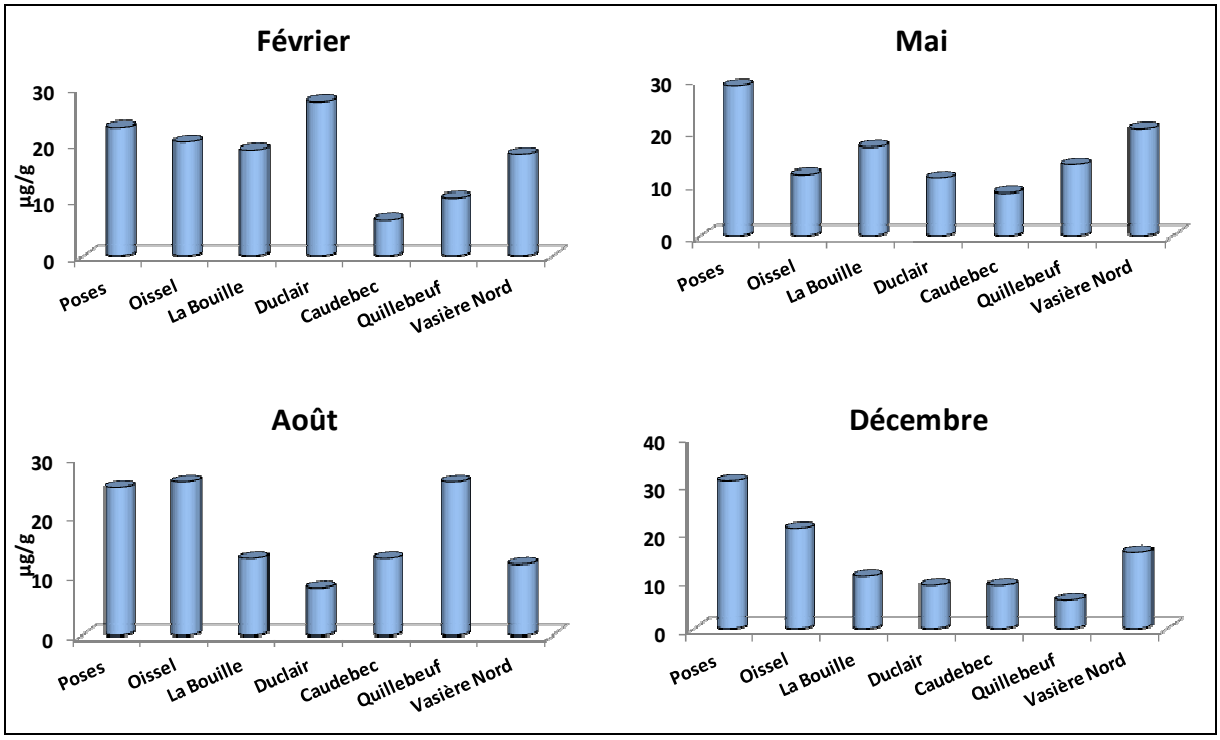


Figure IV.9. Evolution de la concentration en Nickel en µg/g de sédiments dans les différents sites

La concentration maximale de 31 µg/g, comme pour les autres métaux a été déterminée au niveau de Poses et les teneurs minimales (6 µg/g) sont enregistrées au niveau de Quillebeuf. Thévenot et al., (2002) ont estimé le flux à Poses à 32 t/an de Ni particulaire entre août 1998 et septembre 1999. Le nickel ne semble pas avoir un comportement conservatif le long de l'estuaire, Il entre à Poses à 56 % sous forme particulaire et sort à l'embouchure plutôt sous forme dissoute (71 %).

IV.2.2. Evaluation de la qualité chimique des sédiments

Facteur d'enrichissement

Afin de statuer sur l'état de contamination du secteur d'étude, le facteur d'enrichissement est utilisé pour évaluer cette pollution. Il est déterminé par comparaison des concentrations relevées pour chaque élément avec le fond géochimique du bassin de la Seine (Thévenot et al., 2002; Priadi, 2010) et par normalisation des teneurs en métaux par rapport à l'aluminium. La correction des concentrations en ETM par normalisation doivent être corrigées à l'aide de

la procédure de normalisation qui prend en compte des variations de texture ou de surface spécifique des particules sédimentaires. Le titane et le fer utilisés dans la littérature comme éléments normalisateurs sont exclus au niveau de la Seine car ils sont présents en grande quantité suite à des rejets anthropiques directs ou indirects (effluents industriels et urbains). Par contre l'aluminium au niveau de l'estuaire est considéré comme un marqueur de la fraction argileuse (Boust et al., 1999) fraction pour laquelle les métaux traces ont une forte affinité. Dans notre cas il est choisi comme élément de normalisation come ayant une origine naturelle. Toutefois cet élément n'est pas influencé par des sources anthropiques et il a été utilisé aussi par la plupart des auteurs ayant travaillé sur la Seine (Boust et al., 1999; Clarisse, 2003).

Le calcul du facteur d'enrichissement est fait selon la formule suivante :

$$EF = \frac{\mathrm{Me/Al}\ (sédiment)}{\mathrm{Me/Al}\ (\text{référence})}$$

Dans l'ensemble selon le tableau 2 des valeurs de FE, l'amont (Poses et Oissel) présente globalement les mêmes profils saisonniers avec néanmoins quelques différences. Les sources anthropiques étant d'origine diverse.

L'origine du fort enrichissement de la Seine par le mercure (FE = 58) et le cadmium (FE = 38) pourrait assez logiquement être liée aux rejets industriels et urbains. En effet, ces accumulations correspondent probablement à des apports anthropiques (pollution automobile, activités agricoles) plutôt qu'à un enrichissement géologique.

L'enrichissement a été décrit au niveau de chaque site successivement (Tableau IV.2):

Poses : ce site représente les valeurs d'enrichissement élevées avec un maximum pour le Hg, Cd, Cr, Cu, Zn, Ni, Pb suggérant une forte anthropisation. Le mercure et le cadmium avec des facteurs de 38 et 28 respectivement sont les éléments les plus enrichis au niveau de ce site suivi par le cuivre 8 et le Zinc 7. Poses est le site le plus riche en Cd (6.16 µg/g) Cr (98 µg/g), Cu (133 µg/g), Zn (448 µg/g) et Pb (138 µg/g). Les sédiments prélevés au mois de décembre sont les plus pollués.

Oissel : le site de Oissel est très fortement pollué notamment pour les sédiments prélevés au mois d'août avec des facteurs d'enrichissement extrêmement élevés pour le mercure (55) et le cadmium (22).

La Bouille : Au niveau de la Bouille l'enrichissement est plus faible que les sites en amont, avec toujours des valeurs élevées qui témoignent d'une forte pollution (FE 11 et 10 pour le Hg, Cd respectivement). A noter que les sédiments du mois de février sont les plus pollués.

Duclair : les FE très variables selon les métaux ont été trouvés avec des enrichissements plus importants aux mois de février et mai. Un pic en mercure au mois de mai a été détecté, dix fois plus important que les autres mois (EF 55), il peut être dûe à des rejets ponctuels et des fuites de décharges mal contrôlées. Les sédiments au niveau de ce site sont contaminés en cadmium avec un facteur en moyenne de 4,5.

Caudebec : ce site est pollué en cadmium mais quasiment propre pour les autres métaux sauf pour le mercure. En effet, les sédiments prélevés au niveau de ce site présentent des teneurs en mercure très largement supérieurs aux valeurs références puisque le FE calculé est de 52 et 58 aux mois de février et mai. Cette pollution en mercure diminue au mois d'août mais reste toujours élevée (FE 13) ce qui témoigne de rejets industriels importants et riches en mercure. Ce site est caractérisé par un faible enrichissement en Cr, Cu, Pb, Zn et Ni il est par contre contaminé (outre le mercure) en cadmium avec un FE moyen égal à 4.

Quillebeuf : les sédiments prélevés au niveau de Quillebeuf sont les moins pollués. Les valeurs sont nettement moins élevées pour l'ensemble des métaux que les autres sites. Les facteurs calculés indiquent une contamination le mois d'août avec une valeur de 22 pour le cadmium et le mercure (FE moyen 5.8) et une absence de contamination pour les autres métaux.

Vasière Nord : comme tous les sites de l'estuaire, les sédiments au niveau de la vasière sont largement pollués en mercure (FE moyen = 15.4) et aussi pollués en cadmium (FE moyen = 4). Les sédiments prélevés au mois du décembre sont les plus contaminés en métaux.

		Facteur d'enrichissement						
		Cd	**Cr**	**Cu**	**Zn**	**Ni**	**Pb**	**Hg**
Poses	Février	4,32	1,33	3,40	3,37	1,43	3,10	17,84
	Mai	5,92	1,73	4,87	4,38	1,81	3,35	19,70
	Août	18,69	2,00	7,07	5,35	1,56	4,65	38,86
	Décembre	**28,03**	**2,45**	**8,87**	**7,47**	**1,94**	**6,90**	**38,91**
Oissel	Février	9,09	1,68	5,60	4,48	1,27	5,05	21,09
	Mai	11,42	1,48	3,93	3,25	0,74	3,50	13,89
	Août	**22,13**	**2,13**	**5,80**	**4,88**	**1,63**	**5,30**	**55,10**
	Décembre	14,39	1,68	4,00	3,02	1,31	3,65	32,21
La Bouille	Février	**10,32**	**1,25**	**3,00**	**2,60**	**1,18**	**2,70**	11,07
	Mai	4,43	1,05	2,07	2,20	1,07	2,00	**17,24**
	Août	2,95	1,05	1,87	2,18	0,81	2,05	11,45
	Décembre	2,95	1,03	1,53	1,65	0,69	1,70	9,05
Duclair	Février	4,18	**1,30**	**2,33**	1,08	**1,72**	**2,55**	**56,75**
	Mai	**4,57**	0,80	1,00	**1,23**	0,70	1,05	5,74
	Août	2,69	0,88	0,80	0,98	0,50	0,95	5,97
	Décembre	2,55	1,05	0,93	1,17	0,56	1,10	4,38
Caudebec	Février	**4,57**	0,83	0,40	0,60	0,40	0,45	52,43
	Mai	4,51	0,83	0,60	0,78	0,52	0,65	**58,09**
	Août	3,03	**1,28**	**1,33**	**1,43**	**0,81**	**1,55**	13,14
	Décembre	2,55	0,95	0,87	1,08	0,56	1,00	6,92
Quillebeuf	Février	4,14	0,90	0,73	0,87	0,65	0,80	5,76
	Mai	4,56	1,10	1,07	1,10	0,85	1,10	6,36
	Août	**22,82**	**2,25**	**6,13**	**5,13**	**1,63**	**5,60**	**7,94**
	Décembre	6,18	0,95	0,60	0,53	0,38	0,60	3,41
Vasière Nord	Février	4,24	1,55	1,93	1,77	1,14	1,80	16,36
	Mai	4,53	1,60	1,80	1,72	1,29	1,90	16,45
	Août	2,42	1,40	1,91	1,37	0,75	1,55	10,32
	Décembre	**4,82**	**2,05**	**2,53**	**2,20**	**1,00**	**2,40**	**18,77**

Tableau IV.2. Valeurs du facteur d'enrichissement (FE) dans les différents sites et sur les quatre campagnes

Les résultats des facteurs d'enrichissement calculés pour les sept sites indiquent clairement une forte contamination en mercure pour tous les sites et dépasse 50 à Oissel et Caudebec à proximité des industries d'activité mécanique, de traitement de surface et de fabrication de moteurs et transformateurs électriques. D'après Dufresne (Dufresne, 2004), 45 % du flux de mercure total estimé sont issus du ruissellement urbain et rejets communaux.

L'amont est sous l'influence directe de l'agglomération parisienne et sa vallée, et particulièrement à Poses où le FE trouvé pour le Pb par exemple augmente jusqu'à 7 et baisse à moins de 1 à Caudebec et Quillebeuf. Sur cette partie de l'estuaire sont implantées des industries comme le traitement de surface dont les rejets contiennent du chrome, du cuivre et du zinc, les industries liées aux activités chimie et parachimie qui contaminent l'estuaire par le cuivre le chrome et le plomb et des établissements de raffinage du pétrole (IREP.INERIS, 2009)

En ce qui concerne le Zn, l'accumulation est par ailleurs élevée (toujours FE supérieur à 3 en amont). Le zinc prend sa source principalement des toitures de la région Parisienne, 85 % de Zn lessivé des toitures seraient sous forme ionique qui se fixent très facilement sur les particules (Heijerick et al., 2002).

Par contre, les autres métaux tels que Ni, Cu, Pb, et Cr ont un facteur toujours supérieur à 1 en amont et inférieur à 1 à Caudebec.

La comparaison des résultats reportés dans cette étude à ceux de travaux antérieurs réalisés au niveau de l'estuaire (Chiffoleau et al., 1994; Boust et al., 1999; Guézennec et al., 1999; Chiffoleau et al., 2001; Clarisse, 2003) montre une baisse significative des teneurs de l'ensemble des métaux étudiés. Néanmoins, les conditions physico-chimiques au moment de l'échantillonnage et les variations saisonnières peuvent être aussi à l'origine de cette diminution.

IV.2.3. Traitement statistique : Interaction physico-chimique du sédiment et concentrations en contaminants

Dans cette section une étude statistique les résultats d'analyses est présentée en utilisant, comme dans le chapitre 3, l'analyse en composante principale (ACP) pour tracer les relations entre variables chimiques et biologiques en utilisant le logiciel StatBox. Cette méthode permet d'analyser plusieurs variables simultanément et de rechercher d'éventuelles corrélations entre elles.

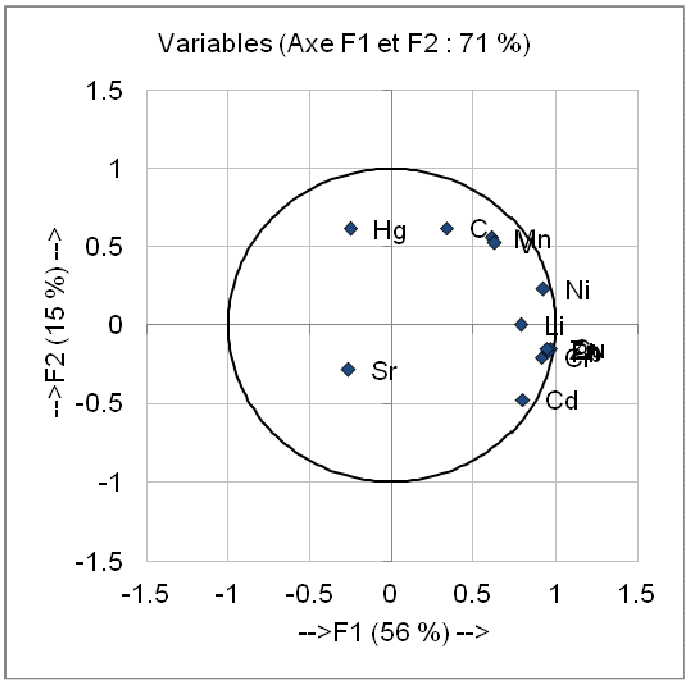


Figure IV.10. Analyse en composante principale des métaux dans les sédiments

Les résultats de l'ACP montrent que les deux premières composantes principales, F1 et F2 dégagent plus que 71 % de la dispersion des résultats. L'ACP fait également apparaître une forte corrélation positive entre les ETM (Cd, Zn, Ni, Cu, et Pb).

En outre, le Hg et le Sr qui sont fortement non corrélés avec les ETM. Ces relations s'expliquent par la nature des phases solides formant les sédiments

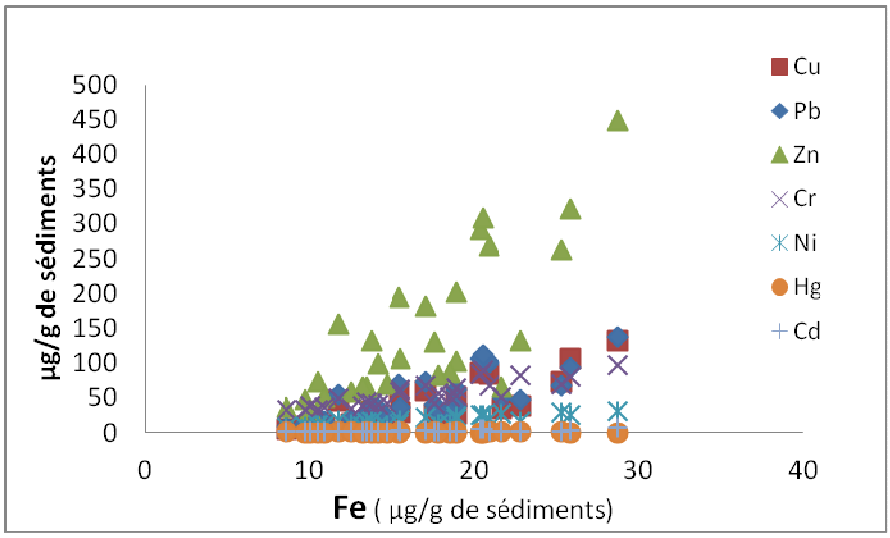


Figure IV.11. Corrélation entre le fer et les métaux traces

Les éléments traces métalliques de cette catégorie de sédiment avaient en commun une faible corrélation avec l'aluminium et le calcium. Par contre des corrélations significatives

entre le fer et les ETM sont présentées dans la figure IV.11, (Zn 0.61, Cu 0.65, Pb 0.62, Cr 0.77, Ni 0.66, Hg 0.66). Cette corrélation signale une origine anthropique des métaux traces.

IV.2.4. Variations saisonnières

Les phénomènes saisonniers tels que, la baisse de concentration en oxygène dissous en été, la variation de l'activité bactérienne et les déplacements désordonnés de banc de sédiments sous l'effet de crues peuvent agir sur la concentration et la disponibilité des contaminants et par conséquence sur la toxicité des sédiments. L'activité bactérienne est affectée et influe sur la quantité en azote ammoniacal et en AVS dans les sédiments.

Pour le mois de f**évrier** tous les sites sont pollués en Cd, Pb, Cu, Zn, Cr notamment Oissel et dans une moindre mesure Caudebec et Quillebeuf. En ce qui concerne le mois de **mai** : Oissel et Poses sont les plus pollués en particulier pour le cadmium. Au mois d'août on remarque des pics au niveau de Quillebeuf. Enfin, pour le mois de **décembre** le site de Poses se distingue par une forte pollution.

Ces résultats montrent une faible variabilité des teneurs en métaux en fonction des saisons, notamment du fait des variations de débits de la Seine. Normalement un débit fort en période de crue et les apports en eaux douces diluant les contaminants présents. Cette situation n'est pas trop illustrée dans notre cas. Apparemment pendant le mois de février les apports des contaminants à l'estuaire étaient bien plus importants dû aux apports par ruissellement des métaux avec un grand débit 786 m^3/s. D'un autre côté en période d'étiage (mois **d'août**) les concentrations en contaminants sont plus élevées du fait des phénomènes de concentration et de sédimentation.
Les variations saisonnières ne montrent pas des comportements similaires pour tous les sites de l'estuaire : par exemple le Cd à Poses augmente de 0.94 µg/g le mois de **février** à 4.11 µg/g au mois d'août, mais le Pb à Oissel diminue de 101 µg/g au mois de février à 70 µg/g le mois de mai, par contre dans la Vasière Nord des valeurs sont quasiment constantes pour la plupart des métaux.

Plusieurs phénomènes naturels peuvent être responsables de changement des concentrations dans le même site : phénomène naturel rapide de solubilisation, d'adsorption-désorption, d'apport dans la colonne d'eau par diffusion d'eau interstitielle enrichie en métaux et, érosion des horizons supérieurs du sédiment par les courants de marée.

De plus, le mélange des eaux fluviales avec des eaux marines, généralement moins contaminées, provoque la diminution des concentrations des contaminants apportés par le fleuve. Ce phénomène de dilution est observé à partir du début du gradient de salinité et augmente de façon proportionnelle avec la salinité. La courbe de dilution est plus ou moins visible selon les contaminants et leurs propriétés physicochimiques.

IV.3. Evaluation des risques potentiels au niveau de l'estuaire

IV.3.1. la disponibilité des métaux : fraction réactive et AVS

Comme on l'a vu précédemment le calcul du facteur d'enrichissement ne permet pas de statuer sur l'impact de la contamination métallique et la dangerosité associée pour les organismes aquatiques. Donc la connaissance du devenir de ces éléments qui sont pour la majorité potentiellement toxiques est déterminante pour une préservation de l'écosystème Seine, en particulier en ce qui concerne la fraction biodisponible. La mobilité des métaux traces a été évaluée, dans les sédiments de l'estuaire selon le protocole d'extraction décrit au chapitre 3.

La fraction réactive a été extraite par l'acide chlorhydrique (chapitre IV.3). Les métaux présents dans cette phase sont susceptibles d'être libérés lors d'une ingestion du sédiment par la faune benthique ou lors d'une modification d'un ou plusieurs paramètres physico-chimiques ou biologiques dont la mobilité d'un métal dépend (modification de l'activité bactérienne, du potentiel redox, du pH…) (Huerta-Diaz et al., 1998; Lesven, 2008).

a) Répartition géographique du niveau de mobilité des métaux

Les résultats de la somme des métaux Cd, Pb, Zn, Cu, Hg et Ni extraits dans la fraction réactive du sédiment par l'HCl 1M (SEM) dans les différents sites pour les quatre campagnes sont présentés dans la Figure IV.12.

Les valeurs de mobilité des métaux sur l'ensemble du secteur permet de visualiser des zones plus sensibles que d'autres, la concentration des métaux extractibles varie d'un site à un autre.

La quantité des métaux mobiles est plus importante aux mois d'août et décembre et peut être dépassé d'un facteur de 10 (Oissel). Les sites amont de l'estuaire notamment Poses

(SEM= 40 mmol/kg) et Oissel (SEM= 41 mmol/kg) contiennent plus de métaux labiles que les autres sites.

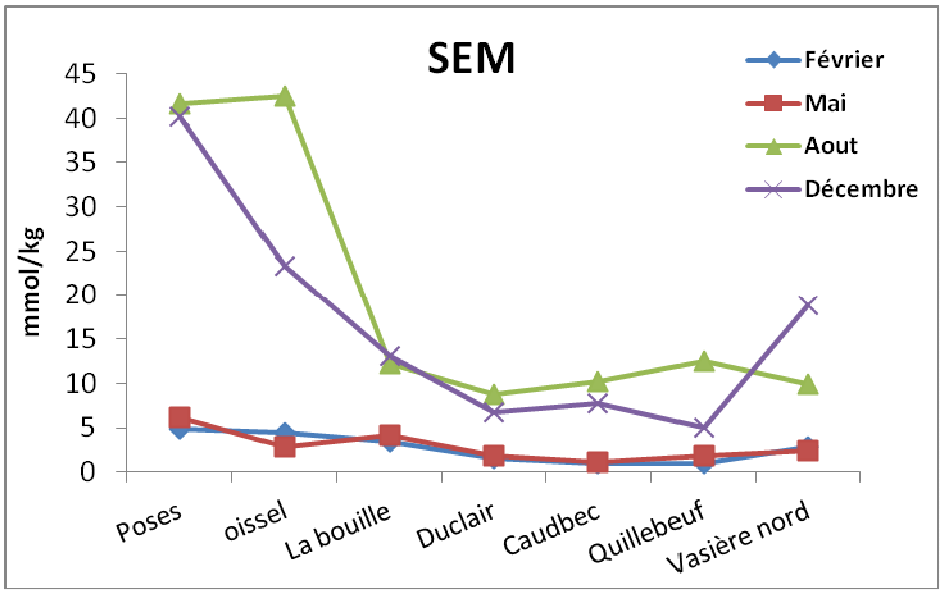


Figure IV.12. Métaux simultanément extraits avec HCl 1M

A partir de ces concentrations métalliques trouvées dans cette fraction réactive (Figure IV.12) on peut obtenir des informations sur le risque potentiel de certains éléments traces. Les éléments métalliques trouvés en grande quantité dans les sédiments de l'amont sont plutôt liés à la phase mobile. Les principaux facteurs qui peuvent agir sur la mobilité sont : l'adsorption, désorption, variation de salinité, changements des conditions redox (précipitation, complexation).

Cette mobilité n'est toujours pas certaine, de nombreux auteurs (DiToro et al., 1992; Allen et al., 1993) ont constaté que la biodisponibilité est très fortement liée à la quantité de sulfures fraîchement précipités (AVS) présents dans le sédiment et qui participent au piégeage des métaux. Ces éléments (Cd, Pb, Zn, Cu, Hg et Ni) sont présents en grande quantité dans les sédiments de surface de l'estuaire, présentent en effet une grande affinité pour les sulfures qui constituent pour eux des phases pièges et limitent leur mobilité.

b) Evolution des teneurs en AVS dans les différents sédiments

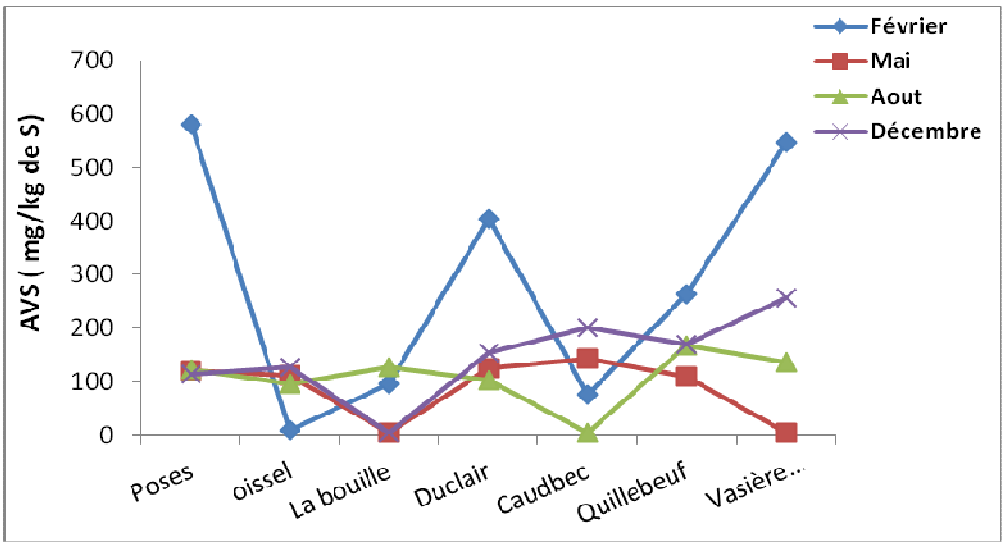


Figure IV.13. Les sulfures fraichement précipités dans les différents sites

Dans les couches superficielles, les sulfures fraichement précipités dénommées AVS (Acid Volatile Sulphides) sont des minéraux solides qui jouent un rôle important dans le piégeage des métaux (zinc, cuivre, plomb, cadmium…) d'une façon définitive ou non. En général, dans l'estuaire de la Seine les sulfures sont produits par la communauté sulfurogène dsrAB (Quillet et al., 2005). Les sédiments prélevés au mois du février sont les plus riches en AVS (Figure IV.13). Un maximum de 600 mg/kg à Poses, 411 mg/kg à Duclair, et 570 mg/kg dans la Vasière Nord.

On constate aussi d'après les résultats que dans la Vasière Nord on observe une grande variabilité des AVS d'un mois à un autre qui résulte de la fluctuation de la marée au niveau de ce site.

Tandis que pour les sédiments de Oissel et Duclair, les concentrations en AVS sont quasi constantes en fonction des saisons il en est de même pour l'azote ammoniacal : ces sites ne sont pas trop affectés par l'effet saisonnier. Les apports en MO et SO_4^{2-}, la vitesse de réduction de SO_4^{2-} et le potentiel redox de sédiments tous ces facteurs affectent la concentration en AVS. Certaines études ont montré que les sédiments contenant des plantes (colonisés) ont des conditions plus oxydantes que les autres pauvres en plantes, ce qui peut affecter la concentration en AVS.

c) Indice de toxicité : Rapport SEM/AVS

Le rapport SEM/AVS déjà décrit dans le chapitre 3 (sous forme logarithmique) a été calculé pour les sédiments de surface des quatre campagnes de prélèvements. Les valeurs calculées pour les sédiments de l'amont sont plus élevées que pour ceux de l'aval (Figure IV.14). Les sites en aval sont moins contaminés en métaux et plus riches en sulfures (particulièrement au mois de février), la biodisponibilité des métaux est donc plus réduite et ces sédiments ne semblent pas présenter une toxicité marquée. Par contre, l'indice est plus fort pour la campagne de décembre notamment dans les sites de la Bouille et de Poses, en raison d'une sulfuration des sédiments, présentant ainsi un risque avéré pour l'écosystème. La quantité de sulfures volatils (AVS) est plus importante dans les sédiments prélevés au mois de février avec deux pics au niveau de Poses et la Vasière Nord (Figure IV.13). Ces sulfures fraichement précipités jouent un rôle clé vis-à-vis des ETM (zinc, cuivre, plomb, cadmium…) puisqu'ils sont susceptibles d'être piégés temporairement ou définitivement par précipitation sous formes de sulfures métalliques et/ou par coprécipitation avec les sulfures de fer.

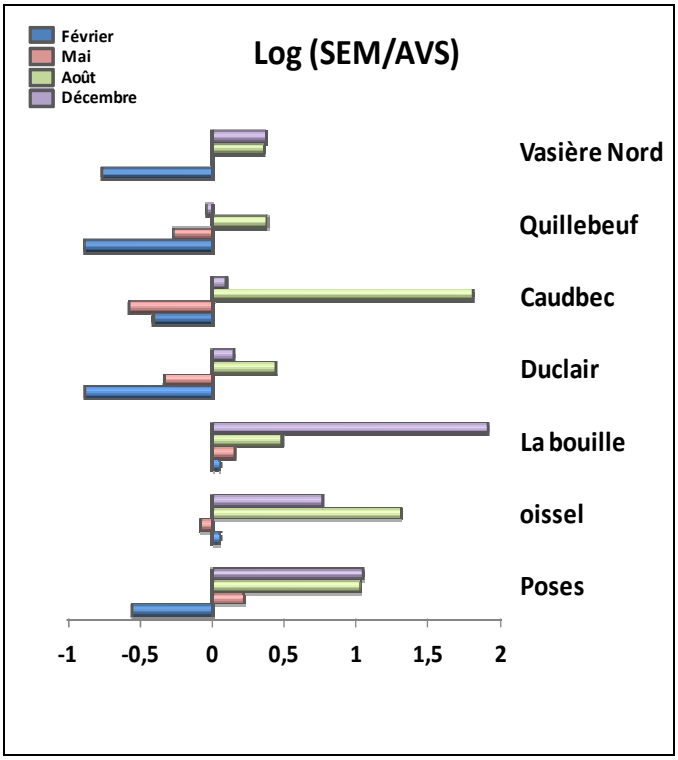


Figure IV.14. Evolution du logarithme de l'indice de toxicité (IT) dans les différents sites

Les logarithmes des indices de toxicité sont supérieurs à 0 au mois d'août et décembre pour tous les sites (Figure IV.14). Ces résultats montrent qu'au moins un des éléments traces métalliques (ETM) utilisés pour le calcul d'IT devrait être présent dans une fraction plus labile comme les carbonates. Ces sédiments qui apparaissent plus contaminés et avec un faible

excès d'AVS laisse supposer que ces métaux pourraient être relativement disponibles pour le biotope. La toxicité des sédiments en février et mai apparait plus réduite, cela signifie que les sulfures particulaires sont ici en quantité suffisante pour immobiliser et piéger les éléments traces métalliques.

L'ammonium provient de la dégradation au fil de l'eau des matières organiques rejetées essentiellement en région urbaine. Il est responsable de 60 à 90 % de la consommation d'oxygène dissous en Basse Seine. Une teneur supérieure à 0,5 mg/l d'ammonium dans une rivière est un état anormal mais plus de 2 mg/l constitue une nuisance importante.
En 2004, dans la section entre Poses et Rouen, le premier seuil de 0,5 mg/l d'ammonium est toujours atteint et même dépassé.

IV.3.2. Potentiel toxique des sédiments

Après avoir décrit la géochimie, la concentration des métaux dans les sédiments et après l'évaluation de la disponibilité de cette contamination, dans cette partie on va décrire les réponses biologiques de la *vibrio fisheri* avec les sédiments étudiés.

Sur les echantillons prélevés au mois d'aoùt, un prise d'essai de 6 g de sédiment dans 30 ml de dilluant (eau+ NaCl) a été faite.

Nomenclature	Masse extraite (g)	Volume diluant (ml)	Concentration initiale testée (g/ml)	pH
Poses	6	30	0.2	8.2
Oissel	6	30	0.2	8.06
Duclair	6	30	0.2	8.24
Caudebec	6	30	0.2	7.68
Vasière Nord	6	30	0.2	8.1

Tableau IV.3. Les conditions expérimentales du test Microtox

Pour ce test les bactéries *Vibrio fisheri* sont mises en présence de la solution d'extraction des sédiments pendant 5 à 15 min. La luminescence des bactéries est alors mesurée, plus elle diminue, plus l'échantillon est toxique.

IV.3.2.1. Toxicité des sédiments : test Microtox®

L'évaluation de la réponse de toxicité a été effectuée en utilisant le protocole dit « 100 % test protocole » sur extraits aqueux de sédiment (Environnement Canada, rapport SPE1/RM/24, 1992). Des essais préliminaires ont été effectués sur le sédiment de Poses de décembre 2009 après 1, 2, 5 et 15 min d'agitation (300 tr/min) pour définir les conditions d'agitation. L'inhibition étant maximale après 2 minutes et 15 minutes d'agitation ces conditions ont été choisies pour la suite de l'analyse.

Les résultats obtenus pour la radiale de décembre 2009 (Tableau IV.4) montrent que les réponses biologiques confirment généralement les analyses chimiques pour les sédiments faiblement contaminés et les sédiments fortement contaminés. Les échantillons de Poses et Oissel apparaissent les plus toxiques avec une inhibition autour de 40 %. Les échantillons de Caudebec et Vasière Nord apparaissent modérément toxiques (inhibition entre 20 et 30%) et ceux de La Bouille sont non toxiques dans nos conditions opératoires (Tableau IV.4). Au vu des résultats d'inhibition, le classement des sédiments par ordre de toxicité croissante est le suivant : Duclair < Caudebec < Vasière Nord < Poses < Oissel. A l'exception du sédiment de La Bouille ces données Microtox sont globalement en accord avec l'indice de toxicité.

Site	% d'inhibition de *Vibrio Fisheri* à la plus forte Concentration (200mg/ml)	$CE50_{30mn}$
Poses 2 min	37 %	> 200 mg de sed humide/ml
Poses 15 min	38.9 %	> 200 mg de sed humide/ml
Oissel 2min	46.3 %	> 200 mg de sed humide/ml
Oissel 15min	46.3 %	> 200 mg de sed humide/ml
Duclair 2 min	Pas d'inhibition	> 200 mg de sed humide/ml
Duclair 15 min	Pas d'inhibition	> 200 mg de sed humide/ml
Caudebec 2 min	17.3 %	> 200 mg de sed humide/ml
Caudebec 15 min	23 %	> 200 mg de sed humide/ml
Vasière Nord 2 min	28.1 %	> 200 mg de sed humide/ml
Vasière Nord 15 min	34 %	> 200 mg de sed humide/ml

Tableau IV.4. Les résultats des essais de Microtox effectués sur les sédiments de la radiale

IV.3.3. Interaction entre réponses des bioessais et caractéristiques des sédiments

Selon Long et al., (1998); Long and MacDonald, (1998) le risque toxique des sédiments est plus important si la concentration en éléments métalliques dépasse les valeurs de référence. D'après ces auteurs la probabilité d'observer un effet toxique augmente avec l'intensité de la pollution. Après la caractérisation de nos échantillons en termes de pollution et les risques liés de toxicité on va étudier les corrélations possibles entre les différentes informations chimiques et biologiques, à l'aide d'un mode de régression linéaire STATBOX nous allons chercher les relations possibles entre la chimie (somme des métaux disponibles, SEM) et les caractéristiques biologiques du sédiment.

La réalisation de ACP entre les réponses des bioessais Microtox et les principaux contaminants montre qu'il existe un certain nombre de corrélations significatives que nous résumons dans le tableau IV.5. En considérant la concentration des contaminants des sédiments, le contaminant le plus souvent corrélé aux réponses des bioessais est la somme des métaux dans les phases réactives (0.738) la toxicité étant d'autant plus importante que la concentration en métaux disponibles est élevée.

	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	Ni	Microtox	SEM	NH_3	SEM/AVS
Cd	1	0,788	**0,988**	**0,988**	**0,978**	**0,973**	0,666	**0,962**	**0.907**	**1**
Cr		1	0,862	0,871	0,844	**0,899**	0,665	**0,922**	0.729	0,799
Cu			1	**0,998**	**0,995**	**0,984**	0,649	**0,985**	**0.932**	**0,99**
Pb				1	**0,988**	**0,992**	0,681	**0,991**	**0.908**	**0,991**
Zn					1	**0,963**	0,585	**0,969**	**0.962**	**0,98**
Ni						1	0,751	**0,996**	**0.853**	**0,976**
Microtox							1	0,738	0.384	0,664
SEM								1	**0.870**	**0,966**
NH_3									1	**0.908**
SEM/AVS										1

Tableau IV.5. Tableau de corrélations existantes entre les métaux totaux et disponibles (SEM) et la réponse biologique

D'autre part, les concentrations en métaux traces disponibles semblent aussi influencer les variables biologiques faites par les deux tests. Une corrélation positive entre l'indice de toxicité calculé des métaux disponibles et des quantités des AVS présents dans les sédiments et le pourcentage d'inhibition de *Vibrio fisheri* (réponses biologiques) de 0.934

vient confirmer la disponibilité des métaux traces et les risques biologiques liés (Figure IV.15).

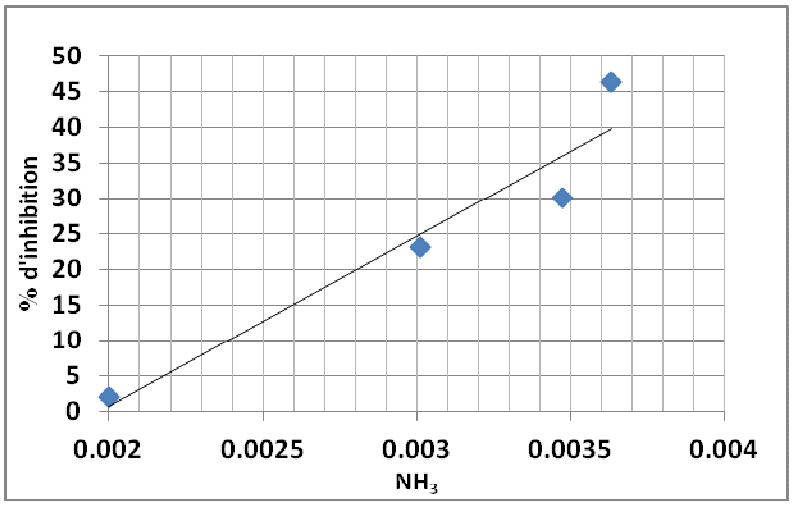


Figure IV.14. Corrélation entre azote ammoniacal (en abscisse), Microtox (en ordonnées)

Du même une corrélation positive de 0.918 est remarquée entre la concentration en azote ammoniacal dans les sédiments la réponse d'inhibition des organismes lors des bioessais.

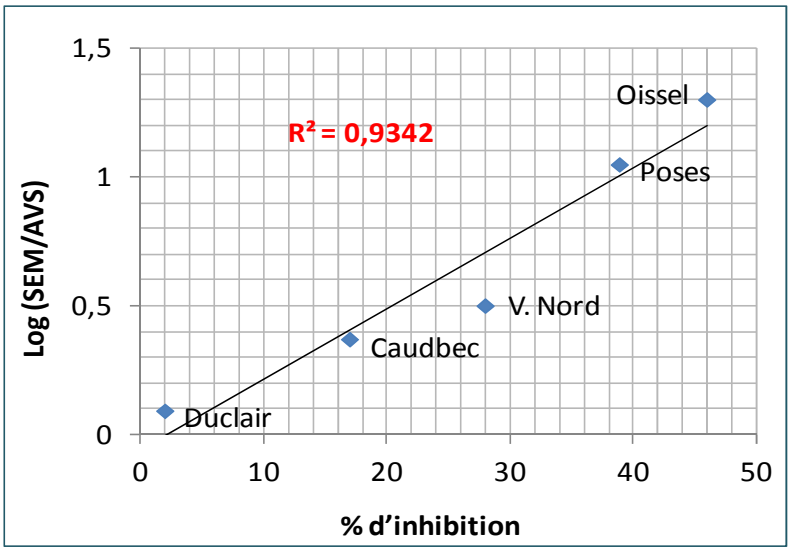


Figure IV.15. Corrélation entre log(SEM/AVS) (en ordonnées) et % Microtox (en abscisse),

IV.3.4 Cartographie des niveaux de danger dans l'estuaire de Seine

Enfin, dans le rapport final du projet TOXSEINE (2012) Cachot et al. 2012 utilisent les données chimiques et biologiques trouvés, pour cartographier les niveaux de danger dans l'estuaire. Ces auteurs signalent que la mise en relation entre la réponse biologique et la

cause de la toxicité est difficile à faire sur la base de mesures chimiques quantitatives. Les effets observés sur les microorganismes et les organismes aquatiques exposés à des sédiments contaminés, ne sont pas la simple résultante d'une sensibilité à des concentrations en contaminants mais plus certainement d'une exposition à un mélange complexe ou la qualité et la quantité des contaminants ainsi que les caractéristiques de la matrice sédimentaire interviennent. Toutefois, dans le cadre du projet ToxSeine les tests biologiques étaient nombreux.

Afin de mieux identifier et cartographier les niveaux dangers liés à la contamination chimique des sédiments de l'estuaire de Seine ils ont construit une échelle de danger à cinq niveaux (Tableau IV.6) prenant en compte à la fois les niveaux de contamination pour les métaux et polluants organiques analysés, les réponses sur des tests *in vitro* de toxicité, les réponses sub-létales sur des tests *in vivo* et enfin les réponses létales sur des tests *in vivo*.

Niveau de danger	Critères pris en compte
0	Niveau de contamination faible (< NQE)
1	Niveau de contamination modéré à fort (>NQE)
2	Toxicité in vitro avérée
3	Toxicité subaiguë in vivo avérée
4	Toxicité aiguë in vivo avérée

Tableau IV.6. Cotation des niveaux de danger associés à la contamination chimique des sédiments (Cachot et al., 2012)

En appliquant cette grille de cotation des dangers aux sédiments de l'estuaire de Seine il a été possible de produire une carte des niveaux de danger en fonction des sites et des saisons (Tableau IV.7). Les données obtenues sur embryons de Médaka étant partielles, elles n'ont pas été prises en compte pour cette analyse. Au vu de cette carte il apparaît très clairement que le site de Poses constitue quelle que soit la saison considérée un « point chaud » de danger. La portion d'estuaire comprise entre Oissel et Caudebec est une zone à danger plus modérée avec néanmoins une variabilité saisonnière importante notamment au niveau du site de Duclair. Enfin, la partie basse de l'estuaire de Quillebeuf à l'embouchure constitue une zone de moindre danger avec une toxicité plus réduite des sédiments.

	Février	Mai	Août	Décembre
Poses	4	4	4	4
Oissel	1	3	3	3
La Bouille	4	3	3	3
Duclair	4	1	1	4
Caudebec	3	3	1	3
Quillebeuf	1	3	1	1
Vasière Nord	1	1	1	1

Tableau IV.7. Distribution spatio-temporelle des niveaux de dangers des sédiments de l'estuaire de la Seine (Cachot et al., 2012)

Pour construire cette grille ont été pris en compte les teneurs en métaux et polluants organiques, le potentiel génotoxique, les effets aigus et subaigus sur Corophium sp et E. affinis.

IV.4. Conclusion

L'estuaire de la Seine fait partie des régions côtières les plus contaminées à travers le monde. Dans ce chapitre, nous avons dressé l'état de contamination par les métaux traces sur l'ensemble des échantillons prélevés au niveau de sept sites au cours du programme Seine-aval IV. Cette contamination évaluée par le calcul du facteur d'enrichissement est importante surtout pour le mercure, le cadmium, le zinc et le plomb. Ainsi elle est plutôt liée aux activités anthropiques et diminuent au fur et à mesure que l'on s'approche de la façade maritime de l'estuaire. Les sédiments de la région de l'amont particulièrement Poses et Oissel sont les plus contaminés par les métaux, à noter que la teneur en métaux traces diminue de l'amont vers l'aval.

La disponibilité et le potentiel toxique des métaux ont également été évalués notamment grâce au rapport SEM/AVS (Simultaneous Extracted Metas/Acid Volatil Sulfide) qui permet de dégager des informations théoriques sur la toxicité en métaux des sédiments. Cette caractérisation théorique du potentiel toxique a été confirmée par des bioessais (Test Microtox) surtout en amont de l'estuaire avec des pourcentages d'inhibition de *Vibrio fisheri* représentative du niveau de la contamination.
Les résultats biologiques trouvés montrent aussi des interactions et des corrélations significatives avec les contaminants chimiques au niveau des matrices sédimentaires.

Chapitre V

Mobilité des métaux traces associés aux sédiments et impact sur la qualité chimique et toxicologique du milieu

Chapitre V

Mobilité des métaux traces associés aux sédiments et impact sur la qualité chimique et toxicologique du milieu.

La distribution des contaminants métalliques parmi les constituants des sédiments et l'eau aboutit à un certain nombre de formes sous lesquelles vont être présents ces métaux. A travers différents mécanismes (adsorption, précipitation, …), les éléments traces vont se retrouver dans les phases plus ou moins accessibles et donc sous des formes plus ou moins mobilisables.

Toutes modifications physico-chimiques du milieu pourraient en effet engendrer une modification au niveau de la répartition des ETM dans les sédiments suite à une remise en suspension des sédiments. Toutefois cette re-suspension peut entraîner une augmentation des espèces métalliques potentiellement biodisponibles vers la colonne d'eau qui peut affecter la qualité de l'eau. Il est donc intéressant d'étudier la nature et la force des liaisons entre ces éléments traces et les sédiments et évaluer leur mobilité pour prédire leur effet toxique sur la vie biotique dans les différentes conditions du milieu.

Après l'étude du niveau de contamination de plusieurs sites le long de l'estuaire dans les chapitres précédents, les travaux seront orientés principalement dans ce chapitre sur l'étude de la répartition de éléments traces métalliques (Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, et Hg) dans les différentes fractions sédimentaires, de leur comportement et de la mobilité dans des sédiments plus ou moins contaminés. L'effet de la remise en suspension des sédiments les plus contaminés (Poses, Oissel) et ceux les moins contaminés (la Risle) sera étudié dans l'eau de la Seine à différentes conditions. Ainsi que l'impact de phénomène de remise en suspension sur la toxicité des sédiments en réalisant des bioessais (Microtox) sera caractérisé.
En plus, les différents phénomènes d'adsorption et de désorption et les études de la cinétique de relargage et d'adsorption des métaux seront abordés.

V.1. Formulation du problème

Le transfert particulaire dans l'estuaire de la Seine a été étudié par plusieurs auteurs (Guézennec, 1999; Clarisse, 2003). Les travaux antérieurs, réalisés sur la Seine et sur son estuaire, laissent entrevoir une activité hydrodynamique importante et des zones de mélange turbides (Bouchon vaseux) (Chiffoleau et al., 2001). Ces activités peuvent se résumer par :

1. Des cycles de marée semi-diurnes, semi-lunaires et lunaires (Guézennec et al., 1996) caractérisant l'estuaire de Seine. Ces courants de marée entraînent l'apparition de cycles d'érosion/sédimentation provoquant une fluctuation des concentrations pondérales de matériel particulaire en suspension (Guézennec et al., 1996). Ces interactions entre courants de marée et concentrations pondérales de MES dans l'estuaire sont toujours complexes.

2. Des cycles saisonniers crue/étiage : les débits des cours d'eau subissent des variations liées à ces cycles (Cossa et al., 1994), selon Guézennec et al., (1996; Guézennec et al., (1999) ces variations saisonnières et interannuelles sont très marquées. Par exemple les valeurs des débits moyens mensuels mesurés par SNS à Poses en 2009 masquent des situations de crue exceptionnelles (2 200 $m^3.s^{-1}$) et d'étiage (40 $m^3.s^{-1}$) très marquées (Cachot et al., 2012). Dans notre estuaire, l'amont de Rouen apparaît plus sensible à ces variations de débits. Toutefois ces variations, même faibles ont des conséquences importantes sur la recharge de la rivière en particules. Les travaux Avoine, (1981); Cossa et al., (1994); Meybec et al., (1998) montrent une forte dépendance entre variations du débit fluvial et concentrations pondérales de MES à l'entrée amont de l'estuaire (barrage de Poses) et aval (Caudebec-en-Caux).

3. Les barrages réservoirs surtout le barrage de Poses en amont de l'estuaire qui sert à réguler les débits de la Seine. les problèmes liés au barrage c'est surtout lors de l'ouverture des vannes qui entraine des modifications du régime hydraulique (Bonnet, 2000) et un remaniement des sédiments avec un relargage des contaminants initialement piégés (Garric et al., 1990). Au niveau du barrage de Poses différentes techniques sont employées pour lutter contre ces perturbations possibles, toutefois cette régulation n'empêche pas l'accélération des vitesses de courants qui provoque un accroissement des concentrations pondérales de MES dans la colonne d'eau.

Guézennec (1999) a vérifié l'influence de barrage de Poses sur les concentrations pondérales de MES avec des variations diurnes du signal de turbidité qui apparaissent (Bonnet, 2000).

4. Les différents aménagements et dragages ont pour conséquence d'altérer la répartition des métaux entre les deux phases solide et liquide (Simpson et al., 2000). Sur l'ensemble de l'estuaire, les volumes annuels de sédiments dragués sont de 5000 à 6 106 m^3. Ces sédiments de dragage qui sont parfois pollués, perturbent la qualité du milieu (rapport de suivi Port de Rouen, 2008). Plus précisément c'est le Port Autonome de Rouen qui procède à d'importantes campagnes de dragages d'entretien dans le chenal de navigation ainsi que dans le port lui-même.

Tous ces mécanismes hydrosédimentaires montrent l'importance des facteurs hydrologiques dans le transfert particulaire au sein de l'estuaire. Ces courants de différentes origines engendrent un pompage tidal dont le résultat est la remise en suspension de matériel particulaire et par suite un changement de comportement et de spéciation des métaux toxiques liés.

V.2. Etude expérimentale des interactions des ETM : eau- sédiments

Notre étude de mobilité métallique s'est focalisée sur les sites de Poses et Oissel (prélèvement du mois de décembre) et de la Risle : Tout d'abord Poses comme étant considéré le plus contaminé en ETM (facteurs d'enrichissement les plus élevés). En plus ce site est sous l'effet de la chasse d'eau lors de l'ouverture des écluses de barrage. Le deuxième site c'est Oissel (encore pollué) où l'influence de la marée dynamique est très présente (Clarisse, 2003). Ce site caractérisé par les dépôts vaseux est le siège d'une érosion progressive par remise en suspension des sédiments lors des cycles des courants (Guézennec, 1999). Des variations importantes de l'ordre de 30 cm de hauteurs de vases ont été décrites par Lesourd, (2000) entre les périodes de crues et de décrues. Ces deux sites aussi ont des concentrations en sulfures limitées ce qui faciliteraient la remobilisation des métaux.

Le troisième site est la Risle : les sédiments prélevés sont considérés propres par rapport à la contamination métallique. Ce site est caractérisé par des montées de crue très rapides avec une durée assez courte.

Les étapes se résument donc par une évaluation de la mobilité de ces métaux piégés dans la phase sédimentaire puis la réalisation d'étude plus détaillée sur les phénomènes de «sorption/ désorption» pour simuler les changements pendant et après resuspension dans des conditions qui simulent plus ou moins ce qui se passe dans le milieu naturel.

V.2.1. Extraction séquentielle

Comme on a vu précédemment, la connaissance des teneurs totales en métaux dans les sédiments n'est pas suffisante pour évaluer la mobilité potentielle des ETM. La prédiction du risque lié à cette contamination est plutôt liée à la mobilité et la nature des phases solides auxquelles les métaux sont associés. L'adsorption de ces éléments sur une phase solide est contrôlée par plusieurs paramètres, notamment la charge spécifique de la surface concernée qui détermine le nombre de sites adsorbants, l'intensité de liaison, et la quantité de métal disponible dans le milieu. Le pH joue un rôle déterminant dans la charge de surface et le nombre de sites actifs.

Plusieurs méthodes de caractérisation de métaux ont été citées dans la littérature : les méthodes physiques telle que la microscopie électronique à balayage (MEB) (Grosbois et al., 2006; Priadi et al., 2011), et les méthodes chimiques (Priadi et al., 2011). Dans le cadre de ce travail et pour identifier quantitativement les phases porteuses des sédiments dans lesquelles les métaux sont impliqués, des extractions chimiques séquentielles ont été réalisées sur une série d'échantillons de sédiments les plus pollués (ceux de Poses et Oissel) et les moins pollués (ceux de La Risle). Il est évident que cette méthodologie n'est pas spécifique à une phase particulière mais permet de déterminer l'appartenance des ETM à certaines fractions représentant une forme générale de liaison et d'avoir une vue sur la mobilité de ces métaux dans l'environnement (Quevauviller, 1998). Les analyses ont été conduites selon le protocole d'extraction séquentielle le plus communément utilisé, celui établi et recommandé par le BCR (Bureau Communautaire Européen de Référence) fondé sur des travaux précurseurs (Rauret et al., 2000; Pueyo et al., 2008).

Dans son principe ce protocole consiste en des extractions des métaux par des réactifs chimiques de forces croissantes de plus en plus agressifs et relativement spécifiques des grands types de liaisons des polluants avec la matrice sédimentaire. La mobilité ou la stabilité d'un métal est donc défini par la façon dont il réagit envers ces réactifs spécifiques. La procédure se décompose en quatre étapes d'extraction (tableau V.1) qui ont été réalisées sur des sédiments humides non tamisé. Afin d'éviter l'oxydation d'une partie des sulfures,

certaines extractions sont réalisées sous azote et donc éviter une possible modification de la réactivité des éléments métalliques vis-à-vis des oxydants successifs (Billon, 2001).

Fraction	Phases ciblées	Conditions d'extraction
Echangeable/ Carbonate	Cations échangeable, Carbonates, Hydroxydes de manganèse amorphes	• 40 mL CH_3COOH 0,11 M • Agitation continue 16 h à Température ambiante • Centrifugation 3000 rpm, 20 min • Filtration de la partie surnageant puis conservation à 4℃
Oxyde	Oxyhydroxydes de fer et manganèse, Sulfures Fraichement Précipités	• Le résidu de la première extraction attaqué avec NH_2OH, HCl 0,5 M 16 h à Température ambiante sous agitation continue • Centrifugation 3000rpm 20min • Filtration de la partie surnageant puis conservation à 4℃
Organique et sulfure	Matière organique, Sulfures plus réfractaires comme les CRS	• Résidu de la seconde étape : H_2O_2 8,8M 10 mL (pH 2, HNO_3) • Attaque à 85℃ puis réduction du volume jusqu'à environ 3 mL • Ajout d'un 10 mL de H_2O_2 8,8 M • 85℃ jusqu'à quasi évaporation • Ajout de 50 mL NH_4COOH 1,0 M (pH2, HNO_3) + Agitation continue 16 h à Température ambiante • Centrifugation 3000rpm 20min • Filtration de la partie surnageant puis conservation à 4℃
Résiduelle	Aluminosilicates (argiles) et silicates	• Attaque à 140℃ pendant 48 heures à l'aide de 10 mL d'acide fluorhydrique suprapur • Après évaporation de l'acide ajout de 6 mL d'acide chlorhydrique et 2 mL d'acide nitrique concentrés à 120℃.

Tableau 1. Procédure d'extraction séquentielle en quatre étapes (Rauret et al., 1999; Rauret et al., 2000)

Optimisation de masse de sédiment pour l'extraction

La méthode d'extraction a été optimisée sur un sédiment certifié (BCR-701) en utilisant différentes masses : 1 g, 500 mg et 200 mg de la masse de sédiment. Ce sédiment de

référence (BCR-701) a été utilisé comme matériel de référence pour chaque série d'analyse afin de valider notre méthode d'extraction modifiée.
Après la détermination de la répartition des métaux traces dans les différents constituants minéraux et organiques des sédiments, l'étape suivante a été consacrée à évaluer la mobilité des métaux par des expériences de remise en suspension des sédiments.

V.2.2. Méthode et protocole expérimentaux d'étude de phénomènes de remise en suspension

De nombreux phénomènes physiques et chimiques peuvent se produire à la surface des sédiments (argiles, oxydes, hydroxydes) avec lesquels les métaux sont liés. Les sédiments sont donc capables de libérer dans l'eau et aussi de fixer des quantités d'ions métalliques avant d'atteindre un état d'équilibre. Cet équilibre dépend de la nature de surface des particules adsorbantes, des apports en pollution métallique et aussi bien de beaucoup d'autres facteurs du milieu (pH, salinité..). Les phénomènes de relargage avec ou sans complexant et les phénomènes de fixation ont été étudiés par des expériences simples en batch en laboratoire.

V.2.2.1. Traitement des échantillons

Les expériences de remise en suspension dans l'eau de Seine ont été réalisées avec du sédiment de surface brut caractérisé chimiquement (chapitres précédents). L'eau de Seine a été prélevée à l'aide des grands flacons en polyéthylène, préalablement rincés avec une solution d'acide nitrique diluée. L'eau a été filtrée à 0,22 µm et utilisée immédiatement ou bien congelée. Les expériences de cinétique de remobilisation ont été réalisées en laboratoire dans des conditions contrôlées et toutes ont été menées en milieu oxique.
Durant 10 jours, toutes les expériences ont été réalisées dans un réacteur en polyéthylène en dispersant différentes masses de sédiments dans un volume donné d'eau naturelle. Le dispositif utilisé lors de ces essais est présenté dans la figure V.1. L'agitation a été assurée par une tige avec hélice en téflon reliée à un moteur agitateur équipé d'un variateur de vitesse électronique, permettant de régler en continu la vitesse de rotation : de 100 à 2000 trs/min.

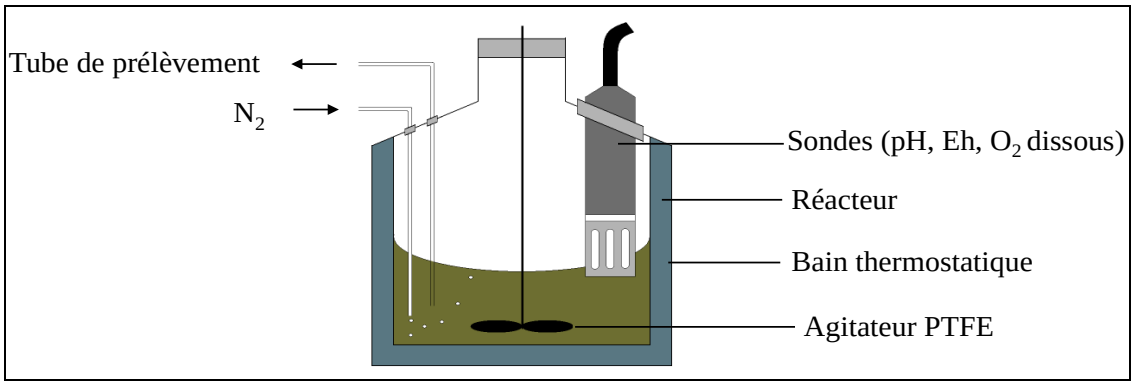


Figure V.1. Montage pour les expériences de remise en suspension

Pour mesurer simultanément et en continu les paramètres physico-chimiques, des électrodes ont été plongées en permanence dans le réacteur permettant la mesure du pH, du potentiel d'oxydoréduction, de la température, et de l'oxygène dissous. Un tube en Téflon a également été connecté au réacteur pour permettre l'échantillonnage.

Une série d'expériences de remobilisation ont été réalisées dans différents cas :

- Différents rapport : masse de sédiments / volume (g/l)
- Différents vitesses d'agitation
- Différents cycles d'agitation et d'arrêt

	EXP 1	EXP 2	EXP 3	EXP 4
Ratio m/v (g/l)	0.2	**0.4**	**1**	**5**
Prélèvements	0,1,2,5,10,15,30 minutes /1,2,3,4,5,6 heures /1,2,3,4,5,6,7,8,9,10 jours			
Paramètres mesurés	pH, Eh, Oxygène dissous, conductivité			
Conditions	Pression, température, conditions oxiques			

Tableau V.2. Conditions expérimentales des essais de remise en suspension

A noter que les principaux avantages de cette approche en batch et en mode statique sont la simplicité de mise en œuvre et la possibilité de simuler les conditions naturelles relativement proches de la réalité du terrain. Des échantillons de 5 ml pour l'analyse des éléments métalliques ont été prélevés à différents intervalles de temps (2, 5, 15, 30 min ; 1, 2, 4, 8, 24, 48 h), filtrés et acidifiés avec de l'acide nitrique ultrapur puis analysés par l'ICP-MS.

Outre les sédiments de Poses, les essais de remobilisation ont été effectués avec les sédiments de Oissel et Risle.

V.2.2.2.Test de toxicité Microtox

Des bioessais permettant de caractériser l'impact de la remise en suspension ont été utilisés, en utilisant les tests-Microtox avec les *Vibrio fisheri* comme dans les cas précédents (chapitre 3 et 4).

Pour mieux expliquer les mécanismes de relargage et des échanges entre l'eau et les particules d'autres expériences ont été conduites en présence d'un agent complexant (EDTA).

V.2.2.3. Relargage et extraction avec un agent complexant: l'EDTA

L'EDTA a été utilisé comme étant un réactif d'extraction à fort pouvoir complexant d'après les constantes de dissociation des complexes (K_c) formés entre l'EDTA et les éléments (Delmas-Gadras, 2000). Il présente l'avantage de former des complexes très stables avec la plupart des cations métalliques relargués des différents compartiments du sédiment (matière organiques, complexes inorganiques, oxydes et oxyhydroxides de Fe et de Mn, argiles) (Paya-Perez *et al.*, 1993). Par la suite, il est fortement utilisé comme réactif d'extraction pour la mobilisation des fractions importantes d'ETM d'origines géochimiques variées en limitant les problèmes de réadsorption ou de reprécipitation des ETM dans la phase solide du sédiment (Abi Ghanem, 2008). On pourrait donc expliquer les phénomènes possibles pendant la resuspension des sédiments. Selon plusieurs auteurs, cet extractant évaluerait la mobilité des métaux de la phase solide (François, 2004). Pour ce faire deux types d'expériences ont été réalisés en utilisant les sédiments les plus pollués donc ceux prélevés à Poses. Le protocole de resuspension, le réacteur utilisé et le mode d'agitation sont identiques à ceux employés pour les essais dans la partie précédente. Le temps de remise en suspension est de 4 jours, la concentration en EDTA est de 0.01 M, à pH quasiment neutre.

En plus de l'effet de l'EDTA comme complexant des métaux et donc inhibant des phénomènes de réadsorption, le pH étant un des principaux facteurs influençant les phénomènes d'adsorption et de désorption. En effet les travaux de Segues, (1998) et Delmas-Gadras, (2000) ont mis en évidence l'amélioration de l'efficacité de l'extraction par EDTA en milieu basique.

V.2.2.4. Etude de la mobilité des métaux au moment de la marée montante

Les variations du pH, Eh et les concentrations des métaux traces ont été évalué sur le terrain lors de la marée montante au niveau de la vasière de Oissel en décembre 2011 (Coefficient de marée 52).

Deux suivis ont été effectués : un au niveau de la resuspension des sédiments de surface et un autre pour la resuspension de sédiment anoxique (une fosse d'environ 10 cm a été creusée en utilisant un racleur en plastique propre (Figure V.2).

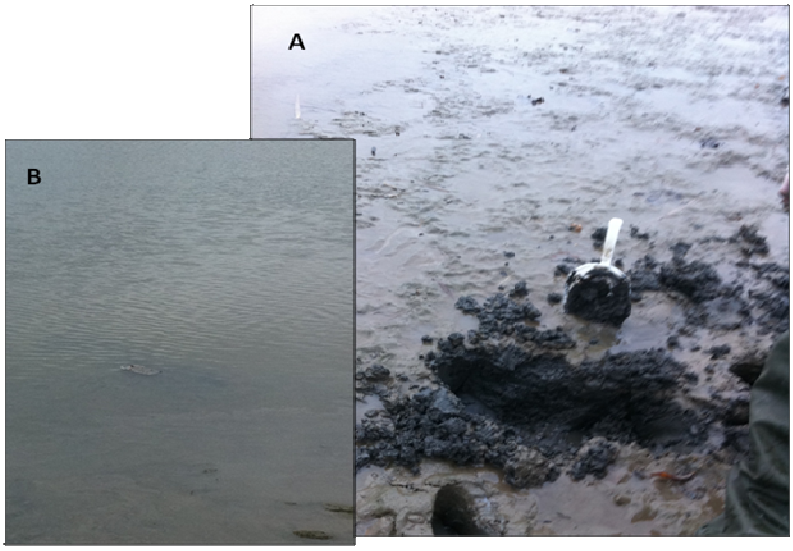


Figure V.2. Vasière de Oissel : Les sédiments profonds avant la montée de la marée (A), et la couverture après la marée (B)

En outre, d'autres phénomènes physico-chimiques peuvent intervenir dans le sens inverse du relargage : c'est le transfert des éléments traces de la phase liquide vers la phase solide d'où on parle de l'adsorption non spécifique et l'adsorption spécifique (Delmas-Gadras, 2000; Marchat, 2005).

V.2.3. Protocole des expériences d'adsorption

Pour comprendre mieux le comportement des ETM un des processus physico-chimiques majeur de rétention sur la phase solide doit être étudié, il peut intervenir sur l'interaction entre les cations métalliques libres et la phase solide c'est l'adsorption non spécifique. Cette étude a été établie par des expériences de sorption multiélémentaire utilisant différentes

masses en sédiments bruts, et différents apports en métaux (Pb, Ni, Cd et Zn). Les expériences mettent en jeu les sédiments de surface bruts contaminés (prélevés à Poses) et non contaminés (prélevés dans La Risle) pour aborder la notion d'équilibre solide-liquide. Pour interpréter les résultats un modèle d'adsorption (modèle de Langmuir) a été appliqué.

Les concentrations de métaux en solution utilisées varient entre 0 et 200 mg/l. Une eau naturelle de la Seine (de composition connue) est utilisée pour préparer les solutions. Ces essais ont été réalisés sous agitation en réacteur fermé sous forme d'essais batch. Cette méthode présente avant tout l'intérêt d'être simple et rapide à mettre en œuvre. Des études préalables ont montré qu'un temps d'agitation de 24 heures était suffisant pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint, quelle que soit la température (Marchat, 2005).

La cinétique de sorption est évaluée en suivant l'évolution de la concentration du métal en solution au cours du temps pendant 2 jours à température ambiante (Tableau V.3). Des prélèvements ont été effectués à différents temps d'agitation de 1 minute à deux jours, le pH est maintenu quasi constant. Pour chaque prélèvement, l'échantillon est filtré à 0.45 µm pour analyse à l'ICP-AES. Les quantités des métaux en solution et fixés sur les sédiments sont calculées.

	EXP I	**EXP II**	**EXP III**	**EXP IV**
[Métaux ajoutés] en µg/L	80	100	150	200
Ratio m/v (g/l)	0.2 / 0.4 / 1			
Prélèvements	1, 2, 5, 15 min,1h, 2h, 6h, 12h, 24h et 48h			
Conditions	pH de l'eau, Pression atmosphérique, température ambiante, agitation continue			

Tableau V.3. Récapitulatif des paramètres expérimentaux pour les cinétiques de fixation

V.3. Evaluation cinétique de la mobilité et du comportement des ETM et risques liés

V.3.1. Fractionnement des métaux traces par extraction séquentielle

Dans le compartiment aquatique et sédimentaire, la mesure de la concentration totale des éléments traces métalliques ne suffit pas pour déterminer leur mobilité. Le risque est plus particulièrement lié à la forme chimique de l'élément qui influe sur sa mobilité et sa biodisponibilité potentielles et par suite sa capacité à altérer la chaîne alimentaire (DiToro et al., 1990; Bryan and Langston, 1992; Eggleton et al., 2004). D'où l'intérêt majeur d'étudier la répartition chimique des métaux.
Dans ce cas l'application des extractions séquentielles a permis de quantifier les phases porteuses des métaux d'où le terme "fractionnement" (Ure et al., 1993; Quevauviller et al., 1997). Par ce protocole expérimental on peut différencier les métaux extraits comme : échangeables, liés aux carbonates, liés ou adsorbés sur des oxydes de Mn et des oxydes de Fe, associés à des sulfures ou à la matière organique et liés à du matériau lithogénique (oxydes insolubles, silicates).

La répartition des ETM dans ces quatre fractions du sédiment exprime leur mobilité, par exemple les éléments liés à la fraction réellement échangeable, c'est-à-dire les éléments situés essentiellement dans l'espace interfoliaire des minéraux argileux, sont très labiles. Ils sont susceptibles d'être solubilisés lors d'un tel changement (une diminution du pH ou d'une augmentation de la salinité). Les éléments solubilisés avec la fraction acido-soluble seront, comme leur nom l'indique, très sensibles à une diminution du pH, tandis que les éléments piégés par les fractions oxydables (essentiellement composées de matière organique) et réductibles (essentiellement les oxydes de fer et de manganèse) seront, quant à eux, plus sensibles aux variations du potentiel d'oxydoréduction.

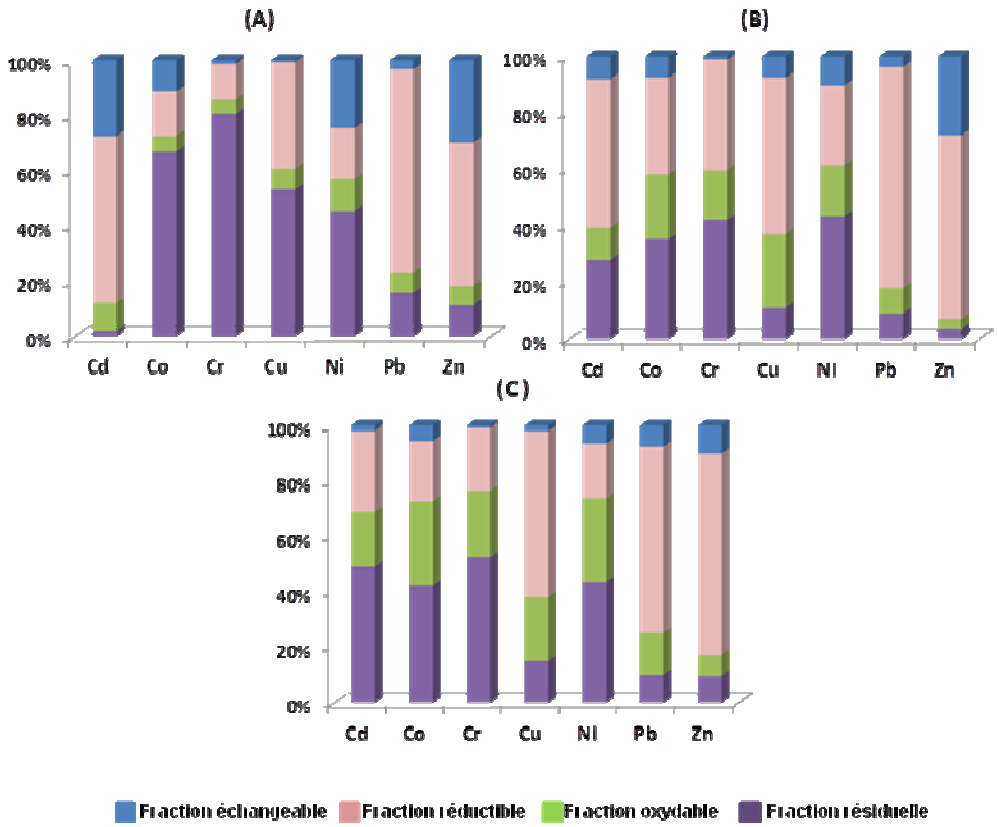


Figure V.3. Répartitions (en %) des différentes métaux dans les quatre fractions sédimentaires pour les trois sites, A : Poses, B : Oissel, C : Risle.

D'une manière globale, chacun des métaux présents dans les sédiments montre une répartition chimique qui lui est spécifique et qui change d'un site à un autre, avec toutefois une certaine similarité (Figure V.3). Dans le site de Poses on trouve plus des métaux liés à la fraction résiduelle par rapport à Oissel et la Risle où les métaux sont plutôt présents dans la fraction réductible.

Les métaux associés à la fraction 1 sont en faible pourcentage pour les trois sites, sauf le zinc à Oissel et le cadmium, nickel et zinc (25%) à Poses. Le Pb, Zn et le Ni ont quasiment la même distribution avec une fraction résiduelle beaucoup plus faible que les autres métaux.

Plomb : il a quasiment la même distribution dans les trois sites. Il est majoritairement présent dans la phase réductible (> 70 %). La fraction échangeable est toujours inférieure à 5 % pour les trois sites. Sa présence dans la fraction réductible lui permet d'être facilement mobilisé par une diminution de pH ou de potentiel redox. Cette forte affinité pour la phase réductible a également été rapporté par Carter et al., (2006); Sutherland and Tack, (2007), ces auteurs associent préférentiellement le Pb à la fraction réductible en association avec les

oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse. De tous les métaux, le Pb semble être le métal le plus labile (Delmas-Gadras, 2000), il est le moins associé à la fraction résiduelle.

Cadmium : le cadmium est présent à plus de 80 % (Poses) et 61% (Oissel) dans les fractions échangeable et réductible, ce métal est connu pour son affinité pour les oxyhydroxydes de fer (Luoma and Bryan, 1982). Dans les sédiments oxiques il est adsorbé et/ou lié aux carbonates (Yuan et al., 2004)
Le Cd parait comme un métal labile, ce profil a été montré aussi sur des sites en amont de la Seine (Priadi et al., 2011) programme PIREN SEINE. La proportion du Cd résiduelle augmente dans le site de Oissel et de la Risle. Cette différence d'affinité pour les phases de fixation est probablement due à l'origine distincte de la pollution entre les sites de prélèvement.

Zinc : au niveau de trois sites le zinc est principalement associé aux phases réductibles et échangeables avec 82, 92 et 82 % respectivement à Poses, Oissel et la Risle. Ainsi, cette préférence implique une grande mobilité de ce métal. Cette mobilité a été confirmée par l'observation d'une grande variation de zinc dissous à plusieurs périodes de l'année dans la Seine (Pepe et al., 2008) (pepe et al 2008). Une source importante du Zn présent dans les sédiments serait le lessivage des toitures (Robert-Sainte et al., 2009) 85% à 100% de ce Zn seraient sous forme ionique (Heijerick et al., 2002), qui s'adsorbe très facilement sur les particules dans le cours d'eau. Il est logique qu'il soit plutôt extrait de la phase échangeable.
Parmi tous les métaux, le Zn est le plus présent dans la fraction échangeable suivi du Cd et du Ni, ce classement a été montré dans plusieurs études sur la répartition des métaux (Tusseau-Vuillemin et al., 2007).

Cuivre : le cuivre a quasiment la même distribution à Oissel et la Risle. Dans ces deux sites il est concentré surtout dans la fraction réductible suivie par la fraction oxydable. Parmi les autres métaux la proportion du cuivre oxydable est la plus élevée 26% à Oissel. Dans l'environnement, le Cu est connu pour son affinité pour les ligands organiques (Luoma and Rainbow, 2008). Plus récemment, dans le cadre du programme PIREN SEINE plusieurs études ont montré la grande capacité du cuivre à se complexer avec la matière organique. Celle-ci est due à la présence de matières organiques dissoutes d'origines urbaines qui ont complexent le Cu (Pernet-Coudrier et al., 2008). Ces complexes cuivre-matières organiques pourraient floculer et se fixer sur les particules en suspension. Il pourrait y avoir également la formation de biofilm à la surface des particules qui seraient un piège efficace du Cu. Sur le

site de Poses, le cuivre est associé à 53 % à la fraction résiduelle et considéré comme piégé dans la fraction la plus stable.

Chrome : le chrome est présent principalement dans la fraction résiduelle (80 % à Poses et 40 % à Oissel). La fraction réductible est très variable entre les 3 sites Poses 12%, Oissel 39 % et la Risle 24 %, cette différence peut être expliquée par les apports industriels d'origines variés. Le Cr est présent à 80% dans la fraction résiduelle avec un EF de 2 dans le site de Poses, ce qui suggère plutôt une origine naturelle. Cet élément quasiment absent dans la fraction échangeable est considéré comme réfractaire (Carter et al., 2006).

Cobalt : la plus forte proportion de Co (64 %) se trouve dans la fraction résiduelle à Poses tandis que pour le sédiment de Oissel la proportion dans cette fraction est plus faible (34 %). Cette différence peut etre expliquée par la nature et l'origine des sédiments.

Nickel : le nickel dans les sédiments prélevés dans les trois sites se trouve essentiellement dans la fraction résiduelle avec quasiment le même pourcentage (environ 45 %). Par contre au niveau des sédiments de Poses le nickel est plus mobile que sur les autres sites (24 % dans la fraction échangeable).
Au niveau des sédiments de Oissel 28 % du Ni est lié à la fraction réductible, tandis que 26% du Ni se trouve lié à la fraction oxydables dans les sédiments de la Risle.

Pour résumer, les deux premières fractions (échangeable et réductible) sont sensibles aux variations de pH, de cations dissous avec un risque de libération de métaux vers la colonne d'eau. Un classement des métaux traces en termes de labilité Fraction échangeable + Fraction réductible (F1+F2) décroissante dans les trois sites d'études est présenté dans la figure ci-dessous :

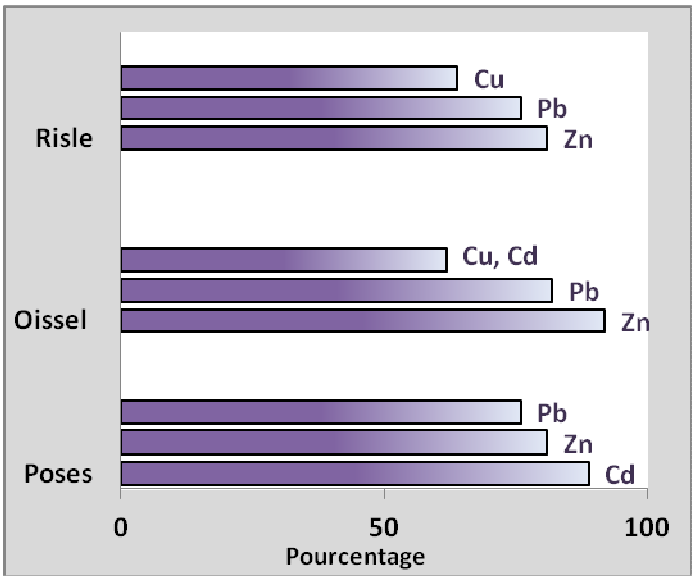


Figure V.4. Pourcentage des métaux dans les deux fractions labiles (F1 : échangeable et F2 : réductible) dans les trois sites

Selon la figure V.4, il apparait que la mobilité de Cd, Pb et Zn est plus importante à Poses. A Oissel et la Risle le Zn, Pb, Cd et Cu sont les plus mobiles.

L'extraction chimique est une méthode adéquate et largement utilisée pour évaluer une fraction mobile. Après l'évaluation de la mobilité des métaux dans les trois sites, nous avons focalisé l'étude sur l'influence de la remise en suspension des sédiments dans le contrôle de la désorption des métaux vers la colonne d'eau. En raison de l'important réservoir de métaux disponibles et adsorbés sur les particules, une partie peut être relarguée dans l'eau même quand la teneur en ETM est faible. Tandis que pour de fortes concentrations, les ETM peuvent s'adsorber à la surface des particules.

Les phénomènes d'adsorption/désorption seront étudiés par une approche cinétique.

V.3.2. Impact de remise en suspension des sédiments de Poses sur les caractéristiques chimiques et toxicologiques de l'eau

L'application de l'approche cinétique sur les sédiments est restée limitée, les premières études correspondaient au suivi de la cinétique de désorption des ETM des sédiments des rivières (Yu et Klarup, 1994 ; Lin et Chen, 1998) (Yu et al., 2001)et qui a permis de modéliser la mobilité des ETM dans ces sédiments. Plus récemment les travaux (Cantwell and Burgess, 2004; Kalnejais et al., 2010; Bennedsen et al., 2012) concernant la remobilisation

de la phase solide ont montré que la variations des concentrations métalliques et l'évolution majeure dépendent principalement des caractéristiques sédimentaires et des conditions du milieu (Cantwell and Burgess, 2004), les métaux sont plus ou moins relargués selon les cas. Récemment, plusieurs auteurs ont établi des protocoles expérimentaux variés : Particle Entrainment Simulator (PES) (Cantwell and Burgess, 2004) et Modified EROMES Erosion Chamber (Kalnejais et al., 2010) pour étudier les changements des paramètres au cours d'une érosion (nutriments, métaux…).

V.3.2.1. Les variations des paramètres physico-chimiques

Pour les expériences réalisées avec un rapport masse/volume variable (200, 400, 1000 et 5000 mg/L) en utilisant les sédiments de Poses, les résultats des paramètres physico-chimiques sont présentés dans la figure V.5. Ces graphes résument l'évolution des paramètres pH, potentiel d'oxydoréduction et l'oxygène dissous pour les expériences réalisées.

Au cours de toutes les expériences de remise en suspension, l'évolution du pH est relativement commune pour les différentes expériences en suivant une augmentation de 7,2 jusqu'à 8,6 en fonction du temps. Cette lente augmentation du pH (Figure V.5) est probablement due à une dissolution partielle des sédiments qui provoque alors une libération d'ions hydroxydes selon les réactions :

$$H_2O + FeS \rightarrow Fe^{2+} + HS^- + OH^-$$

$$CaCO_3 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^-$$

Cette variation peut être expliquée par le caractère carbonaté des sédiments de la Seine. La phase carbonate qui est caractéristique du bassin de la Seine vient tamponner le milieu et diminuer l'effet d'acidification due à l'oxydation de la matière organique (Cantwell and Burgess, 2004). Cette hypothèse a été validée par une augmentation du calcium dissous relargués sous forme du $CaCO_3$ dans la phase dissoute lors de la remobilisation (Ca^{2+} augmente de 56 au 62 mg/l). Les conditions du milieu sont toujours oxiques avec une variation de l'oxygène dissous de 6.3 mg/l à 9.6 mg/l.

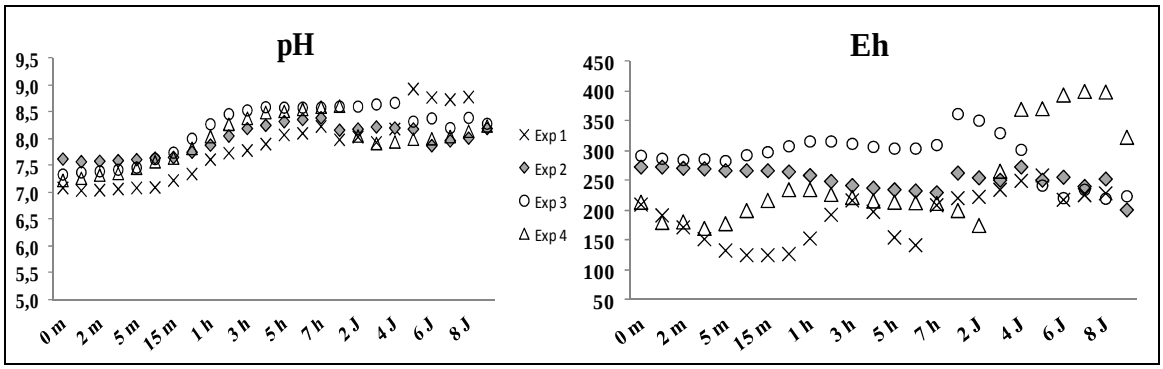


Figure V.5. Evolution du pH, du potentiel, de potentiel d'oxydo-réduction en fonction du temps de remobilisation dans les quatre expériences

L'évolution des valeurs du potentiel redox en fonction du temps est relativement commune dans les quatre expériences. On observe une légère diminution de ce paramètre dans les premières minutes après la resuspension, ensuite une légère augmentation a été détectée signalant que le milieu réactionnel semble s'oxyder lentement. Ces variations annoncent que le système tend à retrouver des conditions proches de l'équilibre (Clarisse, 2003; Cantwell and Burgess, 2004).

Les variations des paramètres mesurés lors de ces essais révèlent que des phénomènes rapides et des modifications profondes peuvent être induits au niveau d'un système eau-sédiment lors d'une simple perturbation.

V.3.2.2. Influence du rapport solide/liquide sur les quantités de métaux relargués

Les concentrations métalliques trouvées dans les sédiments de Poses étant caractérisées comme supérieures aux valeurs de référence, avec un SEM (somme des métaux disponibles) important et un pourcentage d'inhibition égal à 38 % (test Microtox, chapitre IV).

Ce rapport (S/L), quantité des sédiment et volume d'eau mise en contact, joue un rôle dans l'ensemble des interactions chimiques entre la solution et les particules solides (François, 2004).

Les résultats d'une série d'expérience réalisée (partie expérimentale chap V) avec quatre rapports S/L différents (0.2, 0.4, 1 et 5 g/l) sont présentés dans la figure V.6:

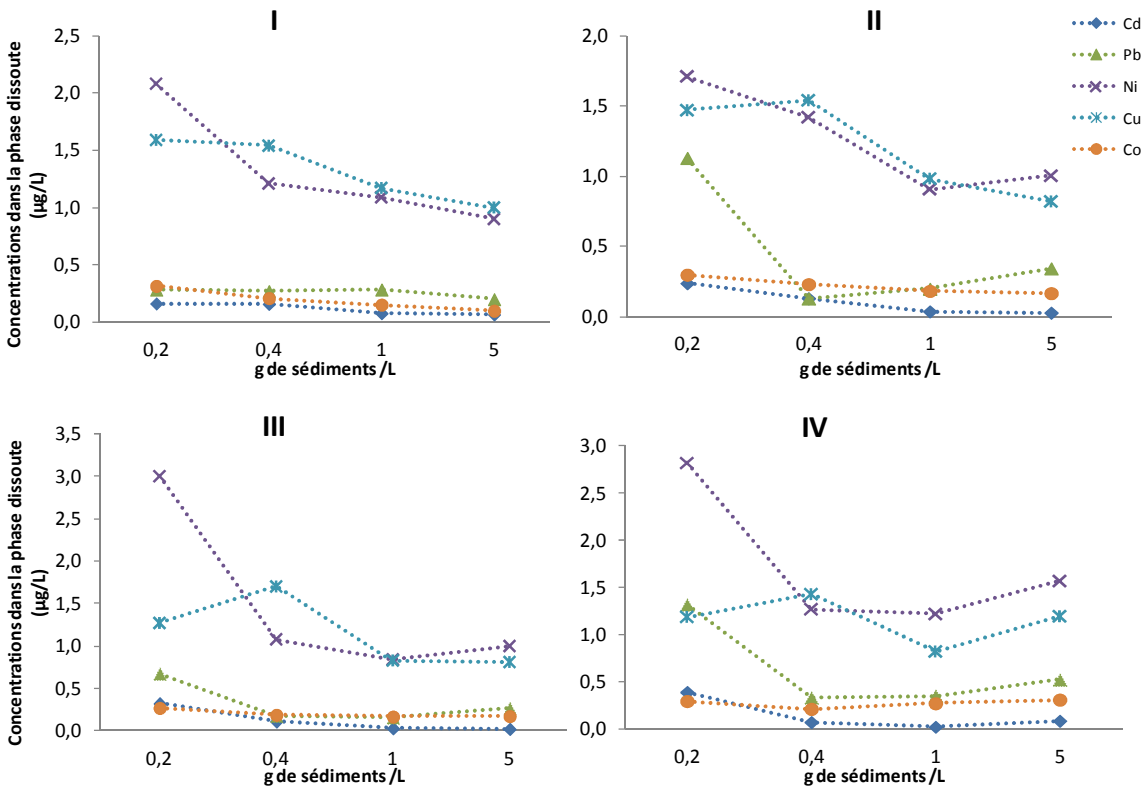


Figure V.6. Concentrations en métaux trouvés dans l'eau après (I : une minute, II : 30 minutes, III : une heure et IV : un jour) d'agitation

L'évolution des concentrations en Cd, Pb, Cu, Co et Ni pour quatre points de prélèvement choisis est présentée dans la figure 6.

Les concentrations des métaux trouvés dans l'eau varient selon le temps et la masse de sédiment remis en suspension dans l'eau. Le profil de relargage des métaux traces n'est pas similaire dans les différentes expériences. En général, les allures des graphes montrent que le taux de relargage est plus important quand la masse du sédiment en solution est faible par exemple pour 0.2 g/L de sédiments, le cuivre augmente jusqu'à 1.5 après une minute d'agitation, tandis que pour le 5g/L de sédiment, l'augmentation n'est que de 1 µg/L (Figure V.6). Le nickel évolue de la même manière, il passe de 3 µg/L pour l'expérience à 0.2 g/L de sédiment et dépassent 1.5 µg/L pour l'expérience à 5g/L de sédiments après une minute d'agitation. (Bordas and Bourg, 2000) ont obtenu le même résultat pour leurs expériences de remobilisation sur des sédiments contaminés, ils ont montré que la diminution du rapport S/L augmente considérablement le pourcentage de métal remobilisés du sédiment (55 % de Cu et 23 % de Pb et 37 % de Cd quand le rapport passe de 50 à 0.1g/L de sédiment).

En ce qui concerne la cinétique de relargage des polluants organiques, (partie réalisée par l'équipe EPOC de l'université de Bordeaux 1 (Cachot et al., 2012). Les concentrations en HAP totaux dans l'eau utilisée pour les tests de remise en suspension (t=0 min) sont

respectivement de 6 et 8 ng/L pour les expériences à 400 mg et 5 g de sédiment (Poses, décembre 2009) (Figure V.7). Dans l'expérience réalisée avec 400 mg de sédiment, un pic de relargage des HAP (70 ng/L) apparaît dès la première minute de remise en suspension du sédiment. Si la plupart des HAP sont détectés, ce sont les HAP tri- et tétra-aromatiques qui présentent les concentrations individuelles les plus élevées (environ 5 ng/L), en particulier le fluoranthène et le pyrène (environ 20 ng/L). Les concentrations des HAP de haut poids moléculaire sont inférieures à 2 ng/L. Au-delà d'une minute d'agitation, seuls les HAP légers (di-aromatiques) sont détectés, laissant supposer que les HAP de plus hauts poids moléculaires se sont rapidement réadsorbés sur les particules de sédiment. Le naphtalène représente 94 - 98% de la somme des HAP avec des concentrations comprises entre 140 et 300 ng/L (à partir de 2 min d'agitation), les concentrations individuelles des autres HAP di-aromatiques restant inférieures à 10 ng/L. Dans l'expérience réalisée avec 5 g de sédiment, seuls les HAP légers (di-aromatiques) ont été relargués dans l'eau après remise en suspension du sédiment, à l'exception de quelques traces de fluoranthène et de pyrène après 5 min et 60 min d'agitation (1 - 1,5 ng/L). Le naphtalène représente 88 - 98% de la somme des HAP retrouvés dans l'eau avec des concentrations comprises entre 270 et 430 ng/L. Les autres HAP, le fluorène et l'acénaphtène, ont été détectés en concentrations individuelles variables (2 – 60 ng/L). En conclusion, seuls les HAP légers, et très majoritairement le naphtalène, sont relargués dans l'eau lors de la remise en suspension du sédiment et ce sans effet apparent de la durée de resuspension, exception faite ici de la première minute d'agitation de la plus petite quantité de sédiment testée (400 mg).

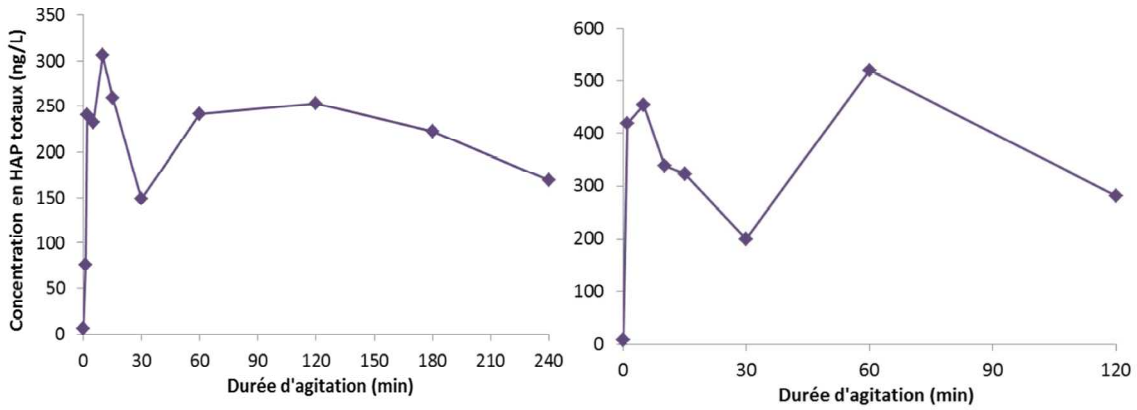


Figure V.7. Concentrations en HAP totaux en fonction de la durée de remise en suspension de 0.4 et 5 g/L de sédiment

Pour bien comprendre la cinétique de relargage des métaux, les variations au cours des expériences 1 et 2 seront détaillés. Dans ces expériences qui se déroulent en présence d'oxygène, dès les premières minutes d'agitation tous les métaux ont été relargués rapidement avec un pic assez important les premières minutes. En présence d'oxygène,

l'oxydation des sulfures de la phase solide notamment les AVS et la dissolution du carbonate semble entrainer une libération temporaire (Rickard and Morse, 2005) de métaux. Au niveau des particules, la matière organique peut s'oxyder aussi et modifier la répartition chimique et par suite entraîner la mobilisation des ETM qui y étaient initialement associés (Abi-Ghanem, 2008). Gobeil et al., (1987) ont signalé que la dissolution des oxydes de Fe et Mn ainsi que la dégradation aérobie de la matière organique sont les principaux facteurs contribuant à la remise en solution du Pb dans les sédiments

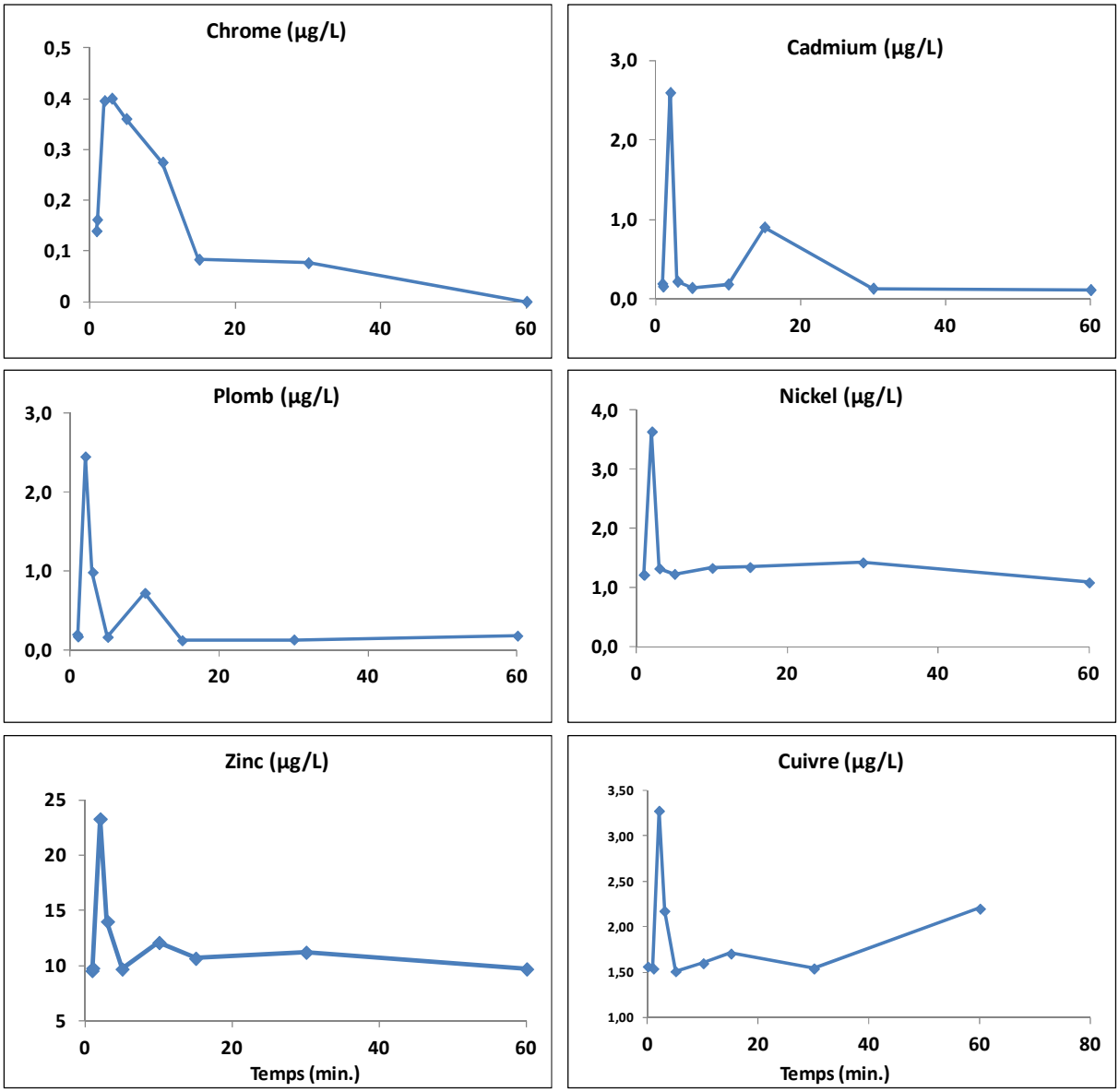


Figure V.8. Evolution de la concentration des éléments traces dans l'essai de remobilisation en fonction du temps

A noter que des nombreux auteurs Eggleton et al., (2004), Förstner (1989), Förstner (1995) ont trouvé que dans les cas d'une resuspension des sédiments oxiques où la variation en pH et Eh n'est pas trop marquante le relargage des métaux est limité.

Cette étude des cinétiques de relargage des métaux en solution nous a permis de choisir le paramètre expérimental « masse du sédiment » pour étudier l'effet de la vitesse d'agitation, les métaux sont sensibles aux changements et sont relargués dans les premières minutes de l'expérience.

Pour les métaux étudiés les concentrations augmentent instantanément lorsque le sédiment est introduit dans l'eau. Le Cd, Ni, Zn, Pb, et le Cu augmentent jusqu'à 2.5/ 3.2/ 14/ 2.5 et 3.2 μg/L respectivement dans l'expérience 2 indiquant un relargage rapide suivi d'une diminution peut être expliquée par des phénomènes d'adsorption ou de coprécipitation avec des oxydes de Fe et de Mn ou sur des matières humiques présentes (cas du Pb) (Evans, 1977). Après cette diminution les métaux se comportent d'une manière assez différente. Un léger pic est détecté pour le Zn, Cd, Pb et le Cr après 20 minutes d'agitation. Le plomb montre un comportement similaire à celui du zinc avec globalement des concentrations plus faibles. Dans les heures et les jours suivants les concentrations en métaux subissent des petites fluctuations et ne montrent pas de changements particuliers que des légers pics après 2 et 4 jours pour le zinc, cadmium et plomb, cuivre et nickel.

Des études antérieures ont trouvé qu'un maximum du fer est observé entre 15 et 30 minutes de resuspension (Saulnier and Mucci, 2000) suivi d'une variation plus faible des concentrations dans les 2 semaines suivantes. Taillefert et al., (2000) ont mis en évidence une remobilisation du Pb à l'interface eau-sédiment dans un milieu lacustre qu'ils ont attribué à la réduction des oxyhydroxydes de Fe et de la redissolution des complexes Fe-EPS (Substances Polymériques Exocellulaires). En plus, Cantwell and Burgess, (2004) ont trouvé que des maximums de cadmium et de nickel avaient lieu après 6 heures et 12 heures d'agitation respectivement. D'une autre côté Kalnejais et al., (2010) ont montré que moins de 1% de plomb et 6% de cuivre de la phase particulaire ont été relargués après 90 heures d'incubation avec deux vitesse d'agitation différentes. La plupart des auteurs cités précédemment ont montré que les caractéristiques de sédiments contrôlent la quantité des métaux relargués.

V.3.2.3. Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité des métaux relargués

La remobilisation à vitesses d'agitation différentes permet de différencier l'impact des phénomènes différents qui peuvent exister dans le milieu naturel. Par exemple la perturbation du milieu et la remise en suspension des sédiments se déroulent lentement

dans le cas de la marée ou d'apport en eaux rapide (augmentation du débit). Tandis que lors de passage de bateaux, de l'ouverture d'écluses et/ou l'opération de dragage la resuspension des sédiments se fait à des vitesses plus importantes. Pour comprendre l'effet de la vitesse de resuspension de la phase solide sur la quantité des métaux relargués ces deux expériences ont été effectuées.

Les resultats pour les deux expériences à deux vitesses une faible et l'autre plus forte (V faible : 150 trs/min, V forte : 300 trs/min), sont présentés dans la figure V.8 . Les variations de concentrations des métaux en µg/L en fonction du temps montrent qu'à faible vitesse les quantités de métaux relargués sont plus importantes qu'à forte agitation sauf pour le cuivre. Les différents types de liaisons avec les phases porteuses comme certains oxydes/hydroxides peuvent être à l'origine des différences entre la stabilité des composés formés. Les interactions compétitives des cations métalliques pour les sites d'adsorption influent également sur l'adsorption d'un métal sur les phases solides.

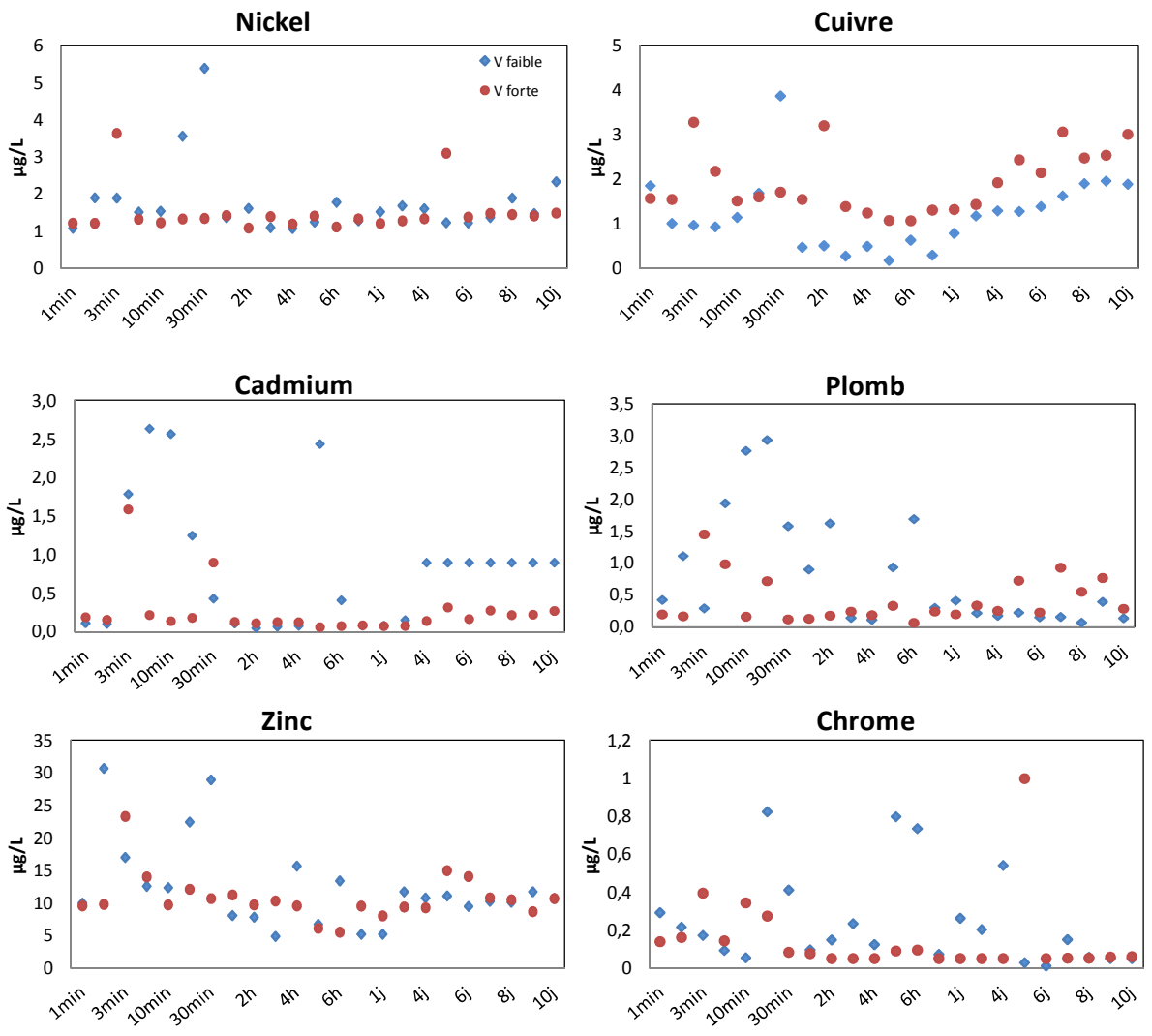


Figure V.9. Cinétique de relargage des métaux traces (µg/L) à deux vitesses (V faible et V forte)

Kalnejais et al., (2010) ont trouvé que la quantité de Cu et de Pb relargués dans la phase dissoute sont plus faible ou égale à la quantité libérée par augmentation de la pression appliqué lors de la resuspension des sédiments côtiers. D'autre part les études de Cantwell et al., (2002) ont signalé un relargage des métaux plus importante lors de la diminution de la vitesse d'agitation. A noter que plusieurs études antérieures ont montré que les caractéristiques des sédiments sont plus importantes que la force d'agitation pour la libération de métaux lors de la remise en suspension (Jain et al., 2001).

La dernière série d'expériences a été réalisée afin de mieux comprendre la stabilité des nouvelles phases et composés formés après les phénomènes de co-précipitation ou réadsorption. Elle a été conduite avec les sédiments de Poses et dans les mêmes conditions que les expériences précédentes. Après relargage de sédiments dans de l'eau naturelle on a arrêté l'agitation pendant 3 heures ensuite une deuxième remobilisation est relancé par un redémarrage de l'agitation.
Les paramètres physico-chimiques : pH, Eh, O_2 (Annex..) ne montrent pas de différences avec les résultats obtenus lors de la série d'expériences précédente.

La comparaison des concentrations pour les deux cycles de remise en suspension souligne que tous les métaux gardent des valeurs stables dans le deuxième cycle de remise en suspension. Ces résultats présentés dans la figure V.9 permettent de classer les métaux dans deux catégories :

- le nickel, le cuivre et le chrome dont leurs concentrations ne varient pas entre les deux cycles.
- Le cadmium, plomb et zinc dont les concentrations augmentent lors du deuxième cycle de remobilisation par rapport au premier.

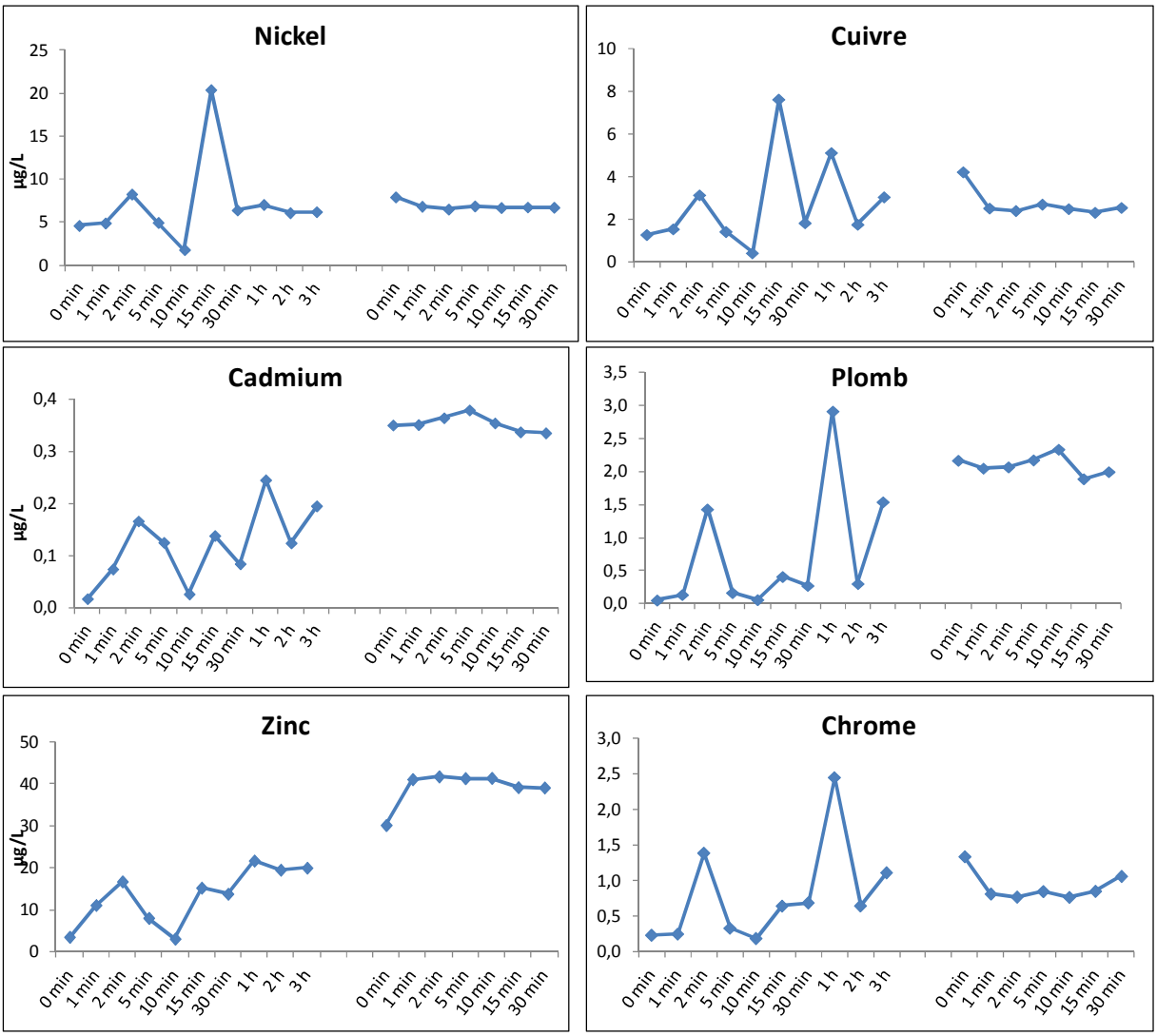


Figure V.10. Concentration des métaux (µg/L) relargués dans la phase dissoute lors de deux cycles de remise en suspension

La concentration en Cd reste quasi-constante (environ 0.3 µg/L) au cours du deuxième cycle de resuspension par contre le zinc est beaucoup plus mobile la concentration augmente jusqu'à 40 µg/L. pour le plomb les valeurs oscillent entre 2.5 et 3 µg/L. Ces résultats montrent que les métaux ne réagissent pas de la même manière et que les composés néoformés au cours du premier cycle de remise en suspension pour le nickel, le cuivre et le chrome sont plus stables que les autres métaux.

Pour mieux comprendre la répartition avant et après remobilisation des métaux, une extraction séquentielle des sédiments a été réalisée (figure V.11).

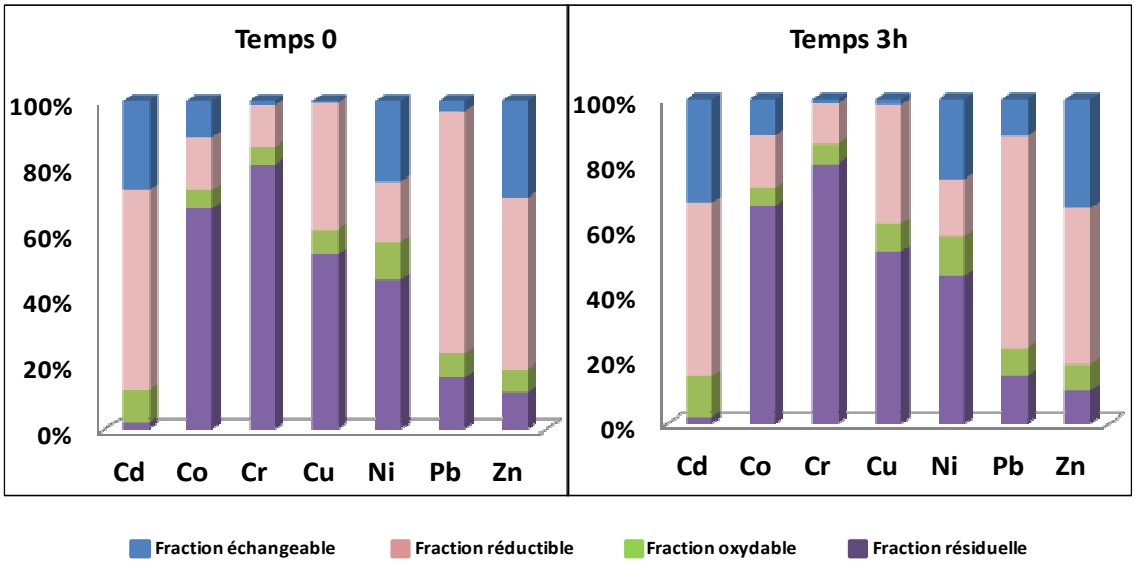


Figure V.11. Evolution de la répartition de métaux dans la phase sédimentaire de Poses avant et après 3 heures de resuspension

En général la répartition des métaux présentés dans la figure V.11 entre les fractions échangeable, réductible, oxydable et résiduelle ne montre pas de variation remarquable entre le sédiment initial et après 3 heures d'agitation. Les concentrations du plomb, zinc et cuivre liées à la phase échangeable dans les sédiments au début sont plus faibles qu'après 3 heures de resuspension. Ces métaux passent de la phase réductible vers la phase échangeable et deviennent plus mobiles. Le cadmium passe de la fraction oxydable à la fraction échangeable. D'après les résultats obtenus on peut conclure que les composés formés lors de l'essai de remobilisation sont plus labiles que ceux existants initialement.

Les méthodes de fractionnement aboutissent à la quantification d'un élément dans une phase donnée, il manque de sélectivité des réactifs les risques de réadsorption des métaux extraits ou de précipitation des complexes formés avec les solvants sur la phase solide du sédiment constituent leurs principaux inconvénients (Yousfi and Bermond, 1997) (Rauret et al., 1999; Gomez-Ariza et al., 2000),. Outre les problèmes déjà cités, ces extractions restent toujours incomplètes à cause de l'insuffisance des calculs thermodynamiques et de l'absence de l'aspect cinétique indispensables pour toute modélisation (Tack and Verloo, 1995).

V.3.2.4. Cinétique de relargage et solubilisation avec EDTA

L'étude de la cinétique de remobilisation des sédiments en présence d'un agent complexant permet de bien identifier la nature des phénomènes possibles qui peuvent exister tels : la

réabsorption des ETM extraits où la coprécipitation avec les nouvelles phases formées. En effet, l'agent chélatant synthétique utilisé dans cette étude est l'EDTA qui forme des complexes forts avec les métaux à l'aide de ses groupements donneurs d'électrons. Dans la littérature il est largement utilisé à pour étudier la mobilisation des métaux dans la chimie des sols et des sédiments (Davis and Singh, 1995; Nowak et al., 2001; Zeng et al., 2004). Ces études ont montré que le pH et la concentration de la solution d'EDTA influent sur la désorption des ETM comme le Cd, le Pb et le Cu ou au contraire l'adsorption du complexe sur la phase solide du sédiment. En plus, cet agent en complexant les métaux dissous peut jouer un rôle dans la dépollution des sédiments surtout à pH neutre (Fangueiro et al., 2005).

Les conditions opératoires sélectionnées : pH neutre et concentration en EDTA relativement faible présentent l'avantage d'être proches des conditions susceptibles d'intervenir dans le milieu naturel. Le choix des conditions de la température et d'oxygène permet aussi de respecter ceux du milieu naturel. Les résultats de la cinétique de relargage sont présentés dans la figure V.12 :

Dans ces conditions expérimentales on a remarqué d'une façon générale qu'à pH neutre (compris entre 6 et 7) un temps de 3 heures est suffisant pour que le Cu, Pb et Cd présents atteignent un pseudo-équilibre. D'autre part, au début de l'expérience et après quelques minutes d'agitation on remarque une légère augmentation suivie par une diminution et stabilisation des concentrations des métaux dans la solution.

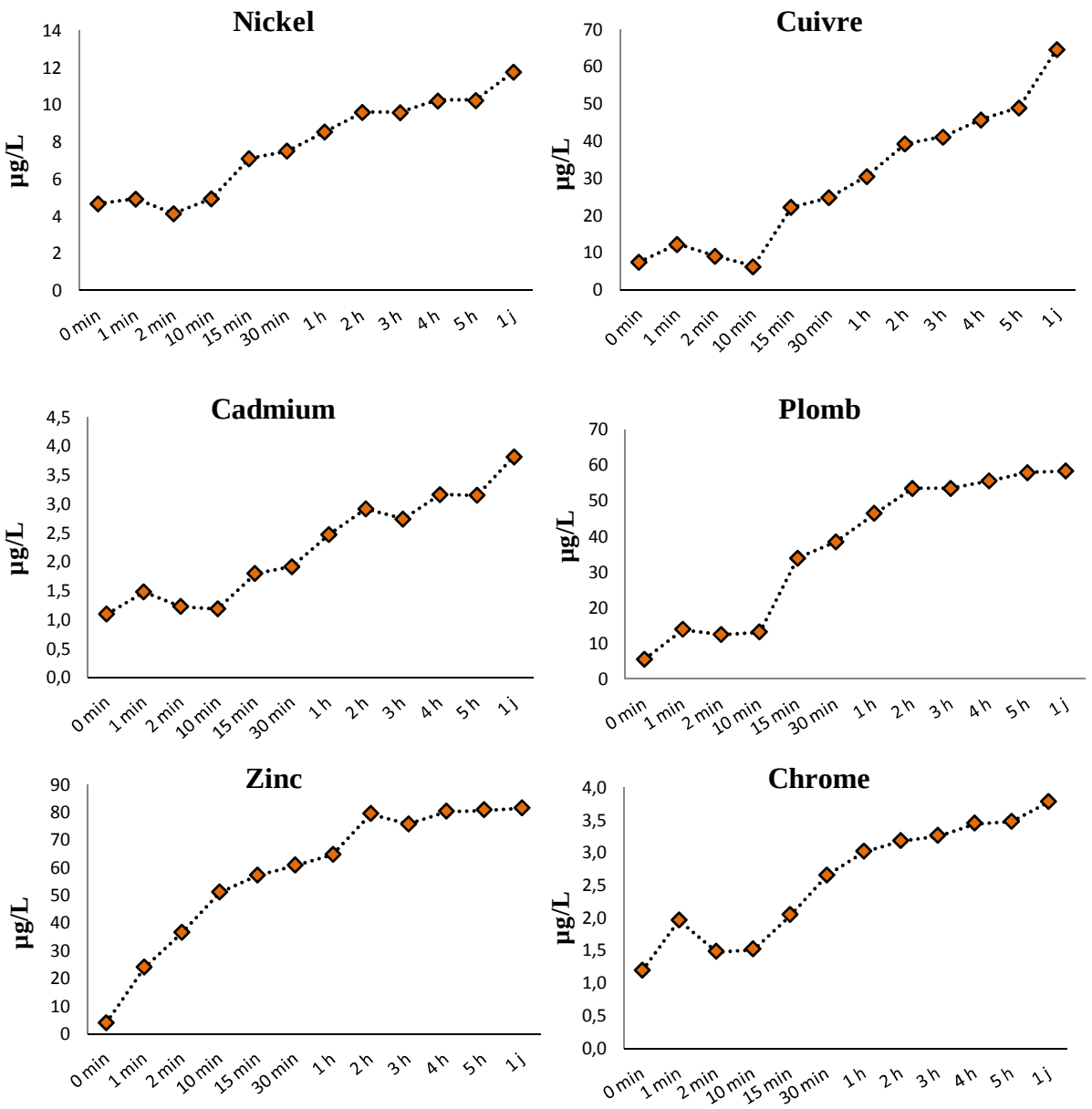


Figure V.12. Evolution de concentration en métaux dan l'eau lors de remise en suspension des sédiments de Poses en présence de l'EDTA

Tout d'abord, les fractions de métaux rapidement complexés par l'EDTA se sont les métaux libérés suite à une oxydation dans l'eau, en particulier ceux qui étaient associées au FeS amorphes et les métaux sous forme de sulfures métalliques comme CuS, PbS et ZnS (Vanthuyne and Maes, 2006). La diminution observée entre 2 et 5 minutes peut être dû à la présence des phénomènes de compétition tels que l'adsorption et la coprécipitation. Les métaux qui subissent les différentes réactions finissent par se complexer avec l'EDTA.

D'après Nowak et al., (2001), l'EDTA peut augmenter la concentration des métaux dissous soit (i) en dissolvant une partie de la phase solide par formation des complexes stables, soit (ii) par la remobilisation des métaux adsorbés ou précipités sur la surface du sédiment. En

plus, l'EDTA est capable d'extraire les métaux se trouvant dans des produits organiques et organométalliques insolubles, les métaux inclus dans les oxydes ou associés à des mineraux argileux ainsi que les métaux adsorbés sur des composés inorganiques (Paya-Perez et al., 1993). Le plomb est particulièrement bien solubilisé par l'EDTA, sa concentration passe de 5.8 à 58 µg/L dans la solution. Les métaux tels le Pb, Cu et Cd sont extraits à partir des sédiments en présence d'EDTA avec des facteurs respectivement 10, 9 et 3 plus que la concentration déjà trouvée dans l'eau naturelle par une remobilisation de 1 g/L de sédiments.

Pour comparer le comportement des métaux entre eux, le pourcentage de solubilisation avec l'EDTA a été calculé en divisant la concentration du métal trouvé à l'équilibre sur la quantité trouvés dans le sédiment par extraction totale (Figure V.13).

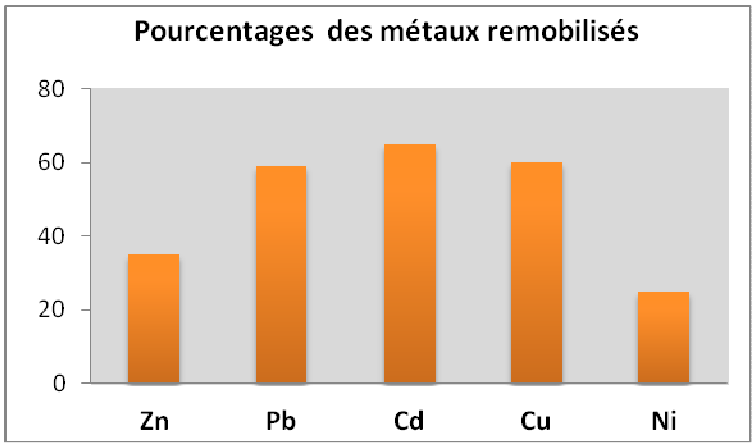


Figure V.13. Les pourcentages des métaux remobilisés en présence de l'EDTA

Le Pb et le Cu sont particulièrement les plus solubilisés par l'EDTA, et les rendements sont de l'ordre de 60 % par rapport à l'attaque totale (ou HCl 1M), tandis que le Zn et Ni sont les moins solubilisés.

La grande capacité d'extraction de ces métaux par l'EDTA est en accord avec les constantes de complexation présentées dans le tableau V.4 :

Eléments	pKc
Cu^{2+}	15.4
Ni^{2+}	15.2
Pb^{2+}	14.9
Zn^{2+}	12.9

Tableau V.4. Constantes de complexation avec l'EDTA à pH 7 (Marchat, 2005)

Le pouvoir complexant de l'EDTA est très faible avec les métaux se trouvant dans certaines structures minérales comme les silicates (Fangueiro et al., 2005). Nowak et al., (2001) ont montré que l'EDTA non complexé ajouté à des sédiments de rivière carbonatés, est rapidement transformé en CaEDTA qui, à son tour, remobilise très rapidement certains ETM comme le Zn.

Leleyter and Baraud, (2005) ont montré que l'EDTA est un bon extractant du Pb et du Cd et des sédiments marins, entre 50-85 % le Pb sont extrait par l'EDTA.

V.3.2.5. Resuspension et toxicité

Les sédiments bruts de Poses avant les essais de remobilisation, sont considérés comme ayant un risque d'inhibition de *Vibrio fisheri* de 43 % (chapitre 4)

Le tableau V.5 résume les résultats des effets biologiques basés sur des bioessais réalisés sur les échantillons prélevés lors des expériences de resuspension. Partant d'une eau sans risque sur les *Vibrio fisheri,* la resuspension des sédiments modifie les équilibres chimiques (comme on a vu précédemment) et peut perturber les réponses biologiques.

Temps	Echantillons	% d'inhibition de *Vibrio fisheri*		
		0.4 g/L	**5 g/L**	**10 g/L**
0 min	Eau filtrée	Pas d'inhibition	Pas d'inhibition	Pas d'inhibition
1 min	Eau filtrée	Pas d'inhibition	14.8 %	19.7 %
2 min	Eau filtrée	Pas d'inhibition	7.8 %	31.1 %
5 min	Eau filtrée	Pas d'inhibition	4.8 %	29 %
10 min	Eau filtrée	Pas d'inhibition	3.4 %	34 %
15 min	Eau filtrée	Pas d'inhibition	4.3 %	44 %
30 min	Eau filtrée	Pas d'inhibition	15 %	43 %

Tableau V.5. Résultats des essais Microtox effectués dans des expériences de remise en suspension de sédiments de Poses

Les tests Microtox® sur des échantillons d'eau filtrée, issus des trois expériences de remobilisation, n'entrainent pas d'inhibition sur les *Vibrio fischeri* pour l'expérience à 400 mg/L de sédiment dans l'eau de Seine, par contre la resuspension de 5 g/L entraîne respectivement 14 % et 4.8 % et 15 % d'inhibition après une minute, 5 minutes, et 30 minutes d'agitation (Tableau V.5). Le pourcentage d'inhibition varie en fonction du temps et peut atteindre 44 % après 15 minutes d'agitation pour l'essai de remobilisation à 10 g/L. on

perçoit clairement que l'augmentation de la masse est accompagnée par une réponse plus importante ce qui montre que les micro-organismes sont sensibles aux particules et à leurs resuspension.

L'absence d'inhibition des *Vibrio fisheri* au début peut être expliquée par la capacité de ces microorganismes à tenir en compte des particules sédimentaires chargés en polluants. L'effet observé est la combinaison de la présence d'éléments organiques, métalliques disponibles et d'ammonium. Les résultats d'inhibition des *Vibrio fisheri* sont en accord avec la charge contaminant et le potentiel toxique (SEM) du sédiment.

En effet, la description de l'interaction entre les analyses chimiques et les effets microtoxiques ne montre aucune corrélation entre le changement des concentrations en métaux dissous avec la variation du pourcentage d'inhibition de *Vibrio fisheri.* Enfin on peut dire que les changements de réponse toxicologique après remobilisation des sédiments sont bien confirmés par ces expériences. Mais cet effet observé peut être la combinaison de plusieurs facteurs (présence des éléments métalliques dans les particules solides, les contaminants organiques, …). Au vu de ces données il apparaît que la toxicité des échantillons vis-à-vis la *Vibrio fisheri* est proportionnelle à la quantité de sédiments pollués remis en suspension.

V.3.3. Impact de remise en suspension des sédiments au niveau de Oissel

La vasière de Oissel située dans la partie fluviale de l'estuaire est caractérisée par l'influence de la marée dynamique. Les marées et les tempêtes peuvent provoquer la remise en suspension des sédiments, et jouer ainsi un rôle sur la remobilisation de contaminants. Quant aux fortes pluies, elles sont responsables de l'apparition de pics de contamination du fait du lessivage des sols du bassin versant (Clarisse, 2003). Les résultats des paramètres physico-chimiques et des métaux lors des expériences de resuspension des sédiments de Oissel sont présentés dans le tableau V.6 et la figure V.14.

D'après Clarisse (2003), les sédiments de cette vasière sont riches en carbonates, les métaux associés peuvent être facilement libérés dans la phase dissoute suite à une variation de pH. D'où l'intérêt d'étudier aussi la remise en suspension des sédiments sur site.

	Forte agitation		Faible agitation	
Temps	**pH**	***Eh***	**pH**	***Eh***
0min	7,48	215	7,18	228
1min	7,51	174	7,22	181
2min	7,52	155	7,22	150
3min	7,52	138	7,23	134
5min	7,53	132	7,25	125
10min	7,55	145	7,28	124
15min	7,58	160	7,3	125
30min	7,65	183	7,44	139
1h	7,77	208	7,61	164
2h	8,12	224	7,83	199
3h	8,23	230	8,14	214
4h	8,3	231	8,25	220
5h	8,4	234	8,33	224
6h	8,43	235	8,42	226
7h	8,47	238	8,48	227
1j	7,96	244	7,97	239
2j	7,92	242	8.02	240
3j	7.7	243	8,14	256
4j	7,7	251	7,77	251
5j	7,75	254	7,93	244

Tableau V.6. Variation du pH et du potentiel redox (mV) en fonction du temps dans les deux expériences à forte et faible agitation

Les essais de remobilisation ont été faits en laboratoire et sur le terrain (dans le milieu naturel).

Comme dans l'expérience sur les sédiments de Poses, on distingue deux groupes pour les métaux : zinc, nickel et chrome qui ne subissent pas beaucoup de variation à part les pics du début des expériences. L'autre groupe pour les métaux : plomb, cuivre et cadmium qui subissent beaucoup des fluctuations en fonction du temps avec des pics après 10 minutes d'agitation.

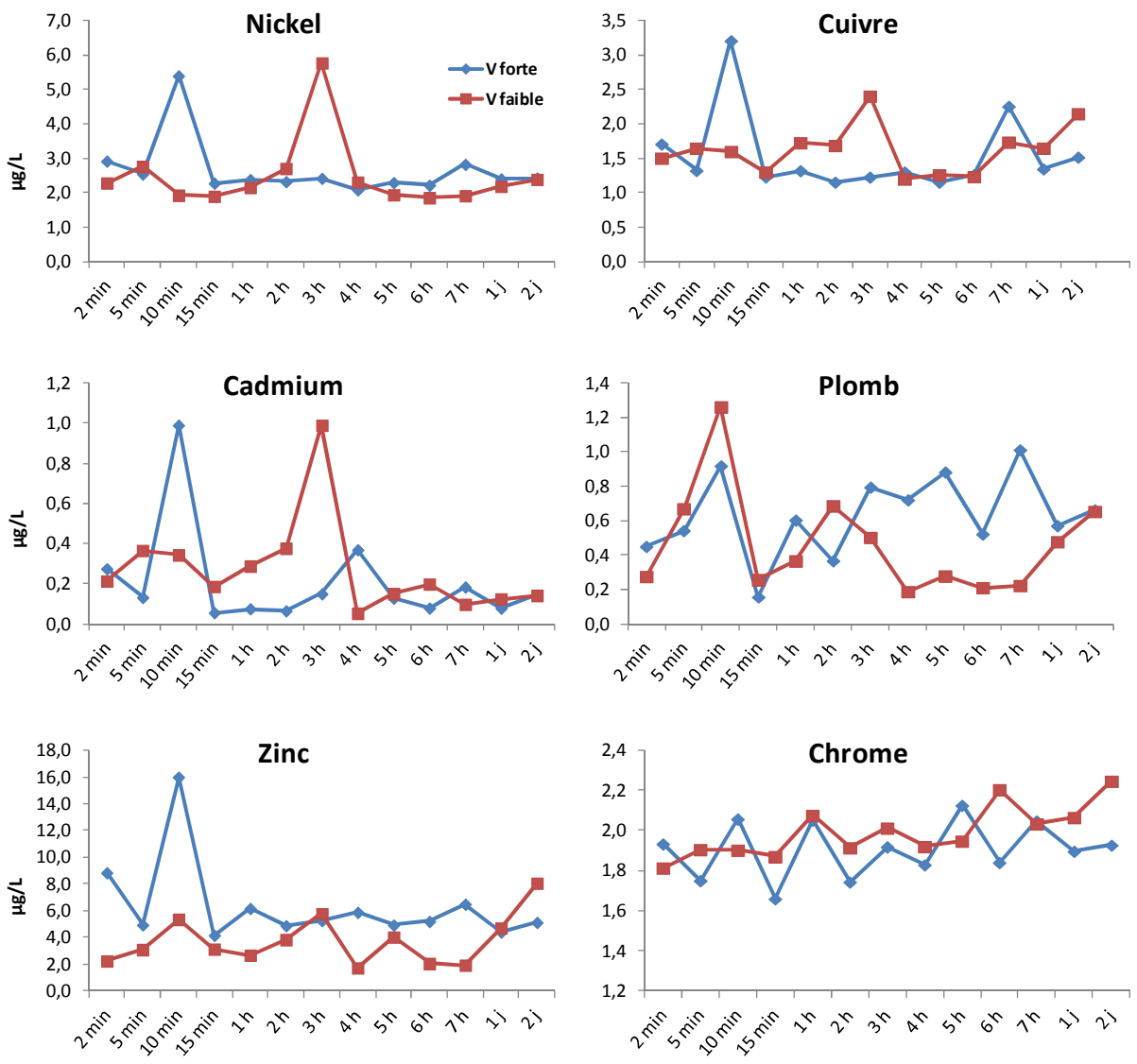


Figure V.14. Evolution de la concentration des éléments traces (µg/L) dans l'essai de remise en suspension de sédiment de Oissel en fonction du temps à deux vitesses d'agitation

Une comparaison entre les expériences avec les sédiments de Poses et celles de Oissel dans les mêmes conditions du rapport m/V et de vitesse d'agitation montre que :

- Pour le nickel dans les deux cas les concentrations pendant l'intervalle de 10 jours de temps d'agitation varient entre 2 et 3 µg/L pouvant aller jusqu'à 6 µg/L.
- Pour le cuivre la concentration varie entre 1 et 3.5 µg/L
- Le cadmium est relargué beaucoup des sédiments de Poses et la concentration peut atteindre 2.5 µg/L tandis qu'à Oissel elle ne dépasse pas 0.4 µg/L.
- Les variations de concentration en plomb relargués par les sédiments de Oissel et de Poses sont comparables.

- En ce qui concerne le zinc, les sédiments de Poses libèrent beaucoup plus de zinc dans l'eau que ceux de Oissel. La concentration oscille entre 10 et 30 µg/L pour Poses et entre 2 et 6 µg/L pour Oissel.
- Le chrome au contraire des autres métaux est plus relargué des sédiments de Oissel en particulier après deux heures à faible vitesse d'agitation.

Pour comparer les métaux entre eux le pourcentage du métal remobilisés a été calculé selon la formule suivante :

$$\text{Pourcentage de remobilisation} = \frac{[Me]_{dissoute}}{[Me]_{attaqué\ HCl\ 1M}}$$

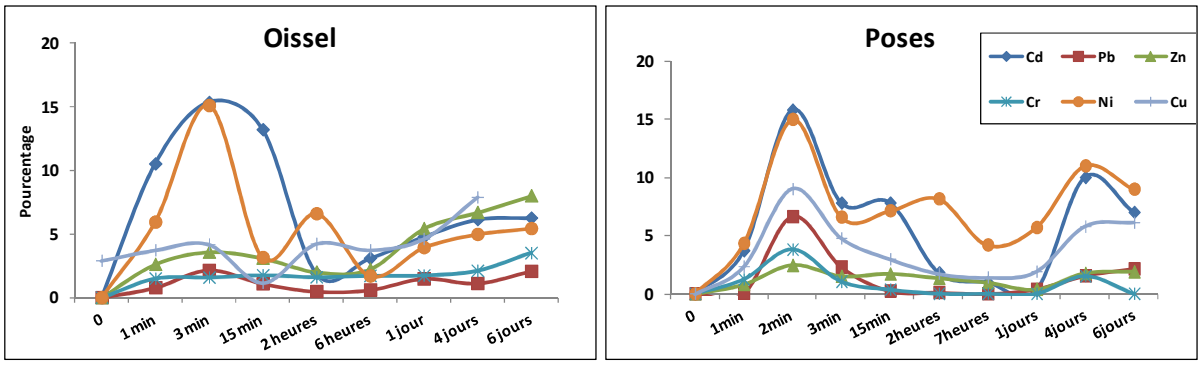


Figure V.15. Pourcentage de relargage des métaux à Poses et Oissel

A partir de la figure V.15, les métaux peuvent être classés selon leur mobilité : le cadmium et le nickel sont les plus mobiles avec un pourcentage qui peut atteindre 16 % après 2 et 3 minutes de resuspension. Le Cu et le Pb arrivent en deuxième position à Poses avec un pourcentage de 7 et 8 % respectivement suivi par le chrome et le zinc.

V.3.3.2. Relargage des métaux à marée montante

La réalisation des prélèvements directement sur le terrain pendant la marée montante a l'avantage de suivre l'évolution cinétique réelle de relargage des métaux et de comparer cette évolution aux expériences réalisées au laboratoire. Les sédiments de fond sont caractérisés par un potentiel d'oxydo-réduction négatif de -136 mV, et les sédiments de surface par un potentiel positif de 101 mV.

Les quantités des métaux traces trouvés après attaque totale dans les sédiments étudiés sont présentées dans le tableau. A partir de ces résultats les sédiments du fond paraissent plus pollués que ceux de la surface.

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Sédiment profonds	6,09	3,28	120,92	112,64	21,50	99,99	366,82
Sédiments de surface	3,23	2,47	55,35	57,15	12,94	55,52	184,06

En ce qui concerne l'effet de la marée sur la resuspension des sédiments de surface, les valeurs de concentrations des ETM trouvés sont présentées dans la figure V.16 :

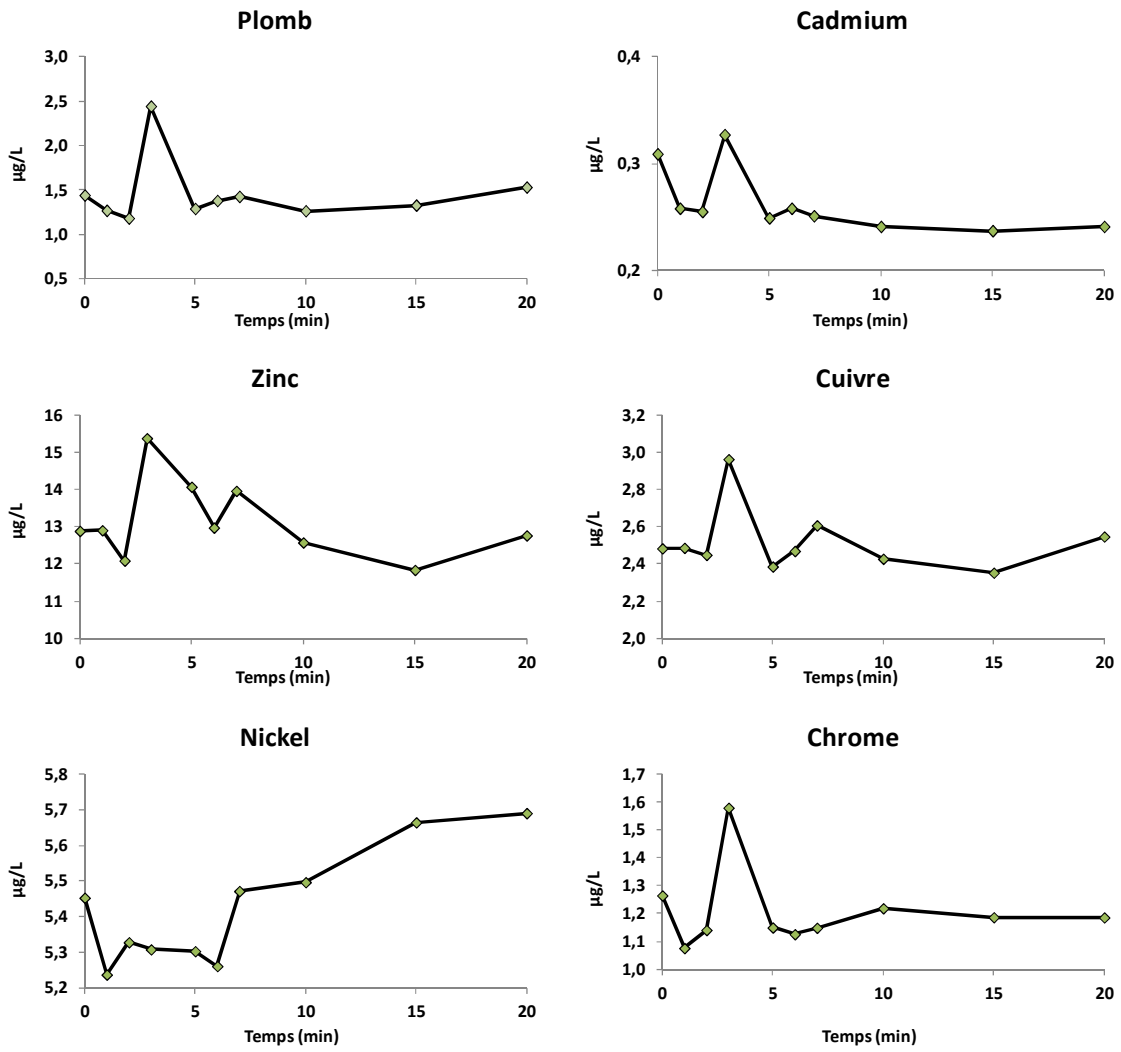


Figure V.16. Evolution des concentrations en métaux (µg/L) dans l'eau de Seine en fonction du temps (min) lors de la marée montante (sédiments de surface)

Durant la marée les concentrations des métaux trouvés dans l'eau montrent des variations semblables par rapport à ce qui a été observé dans les expériences de laboratoire. Pour le cuivre, le cadmium, le zinc, le plomb et le chrome on retrouve globalement les mêmes profils

de remobilisation. Un pic des métaux a été observé après 3 minutes du début de la montée des eaux (la marée) suivi par une diminution des concentrations suggérant une adsorption par les particules sédimentaires. En effet, les concentrations en Pb, Cd, Zn, Cu et Cr augmentent jusqu'à 2,5 ; 0,32 ; 15,5 ; 3 et 1,6 µg/L respectivement. Tandis que le nickel est relargué progressivement dans l'eau.

A l'inverse l'effet de la marée sur la resuspension des sédiments anoxiques de fond les résultats montrent une différence par rapport aux valeurs trouvés avec les sédiments de surface. Les résultats dans la figure V.17 montrent un relargage plus important des métaux (une augmentation des concentrations au début de la marée suivie par une légère diminution).

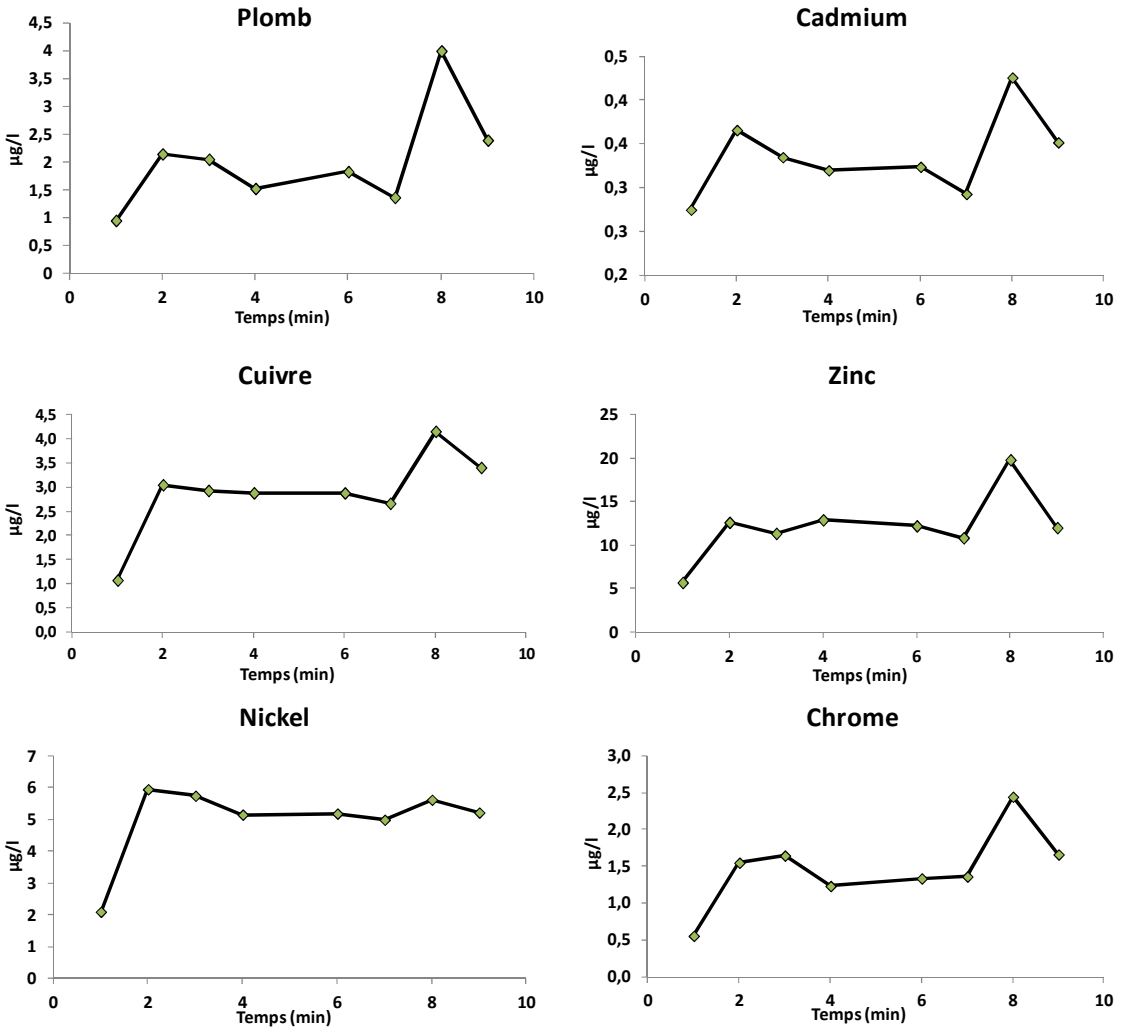


Figure V.17. Evolution des concentrations en métaux (µg/L) dans l'eau de la Seine en fonction du temps (min) lors de la marée montante (sédiments de surface)

Après 8 minutes une augmentation a été détectée pour tous les métaux, Le zinc augmente jusqu'à 20 µg/L, le cadmium 0.45 µg/L, le plomb 4.1 µg/L et le cuivre 4.5 µg/L.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer les concentrations élevées dans l'eau du milieu:

- Une contamination plus importante de sédiments du fond,
- Dans les sédiments anaérobies et avec un potentiel d'oxydoréduction inférieur à -100 mV, les métaux sont, à priori, associés aux sulfures et aussi adsorbés sur des sulfures métalliques tels que le FeS et le FeS_2 d'où une oxydation de ces phases aboutit à une libération des métaux associés (Saulnier and Mucci, 2000; Schippers and Jorgensen, 2001).
- il peut y avoir une dégradation de matière organique avec des changements de phase et d'état et une désorption des contaminants qui passent en phase dissoute (Petersen et al., 1997; Bonnet, 2000).

Dans le sédiment anoxique le métal associé aux éléments soufrés et à la matière organique se complexe aux oxy-hydroxydes de fer et de manganèse suite au passage en milieu oxique lors du brassage.

Elément (µg/l)		Essais du laboratoire		Marée lente
Zn	*min*	*4,1*	*2*	*11*
	max	*20*	*8*	*16*
Cd	*min*	*0,05*	*0,05*	*0,2*
	max	*0,9*	*0,9*	*0,33*
Cu	*min*	*1,1*	*1,3*	*2,3*
	max	*3,2*	*2,8*	*3*
Cr	*min*	*1,6*	*1,8*	*1*
	max	*2,2*	*2,7*	*1,9*
Ni	*min*	*2*	*1,9*	*5*
	max	*5,3*	*5,7*	*5,9*
Pb	*min*	*0,1*	*0,18*	*1*
	max	*1*	*1,3*	*2,5*

Tableau V.7.Comparaison entre mesures sur le terrain et effectués au laboratoire

La comparaison entre les expériences réalisés au laboratoire (in vitro) et celles effectuées dans la Seine au moment de la marée montante (in vivo) est présentée dans le tableau V.6 avec les concentrations minimales et maximales des différents métaux. Les valeurs mesurées montrent que la quantité des métaux libérés dans les deux cas est à peu près similaire.

V.3.4. Impact de remise en suspension des sédiments au niveau de la Risle

Après avoir décidé de la méthodologie des processus de remise en suspension des sédiments, les mêmes paramètres ont été suivis pour caractériser les changements de la qualité du milieu lors de la resuspension des sédiments considérés comme « propres ».

Lors de la remise en suspension des sédiments de Risle dans l'eau, les métaux sont relargués dès les premières minutes.

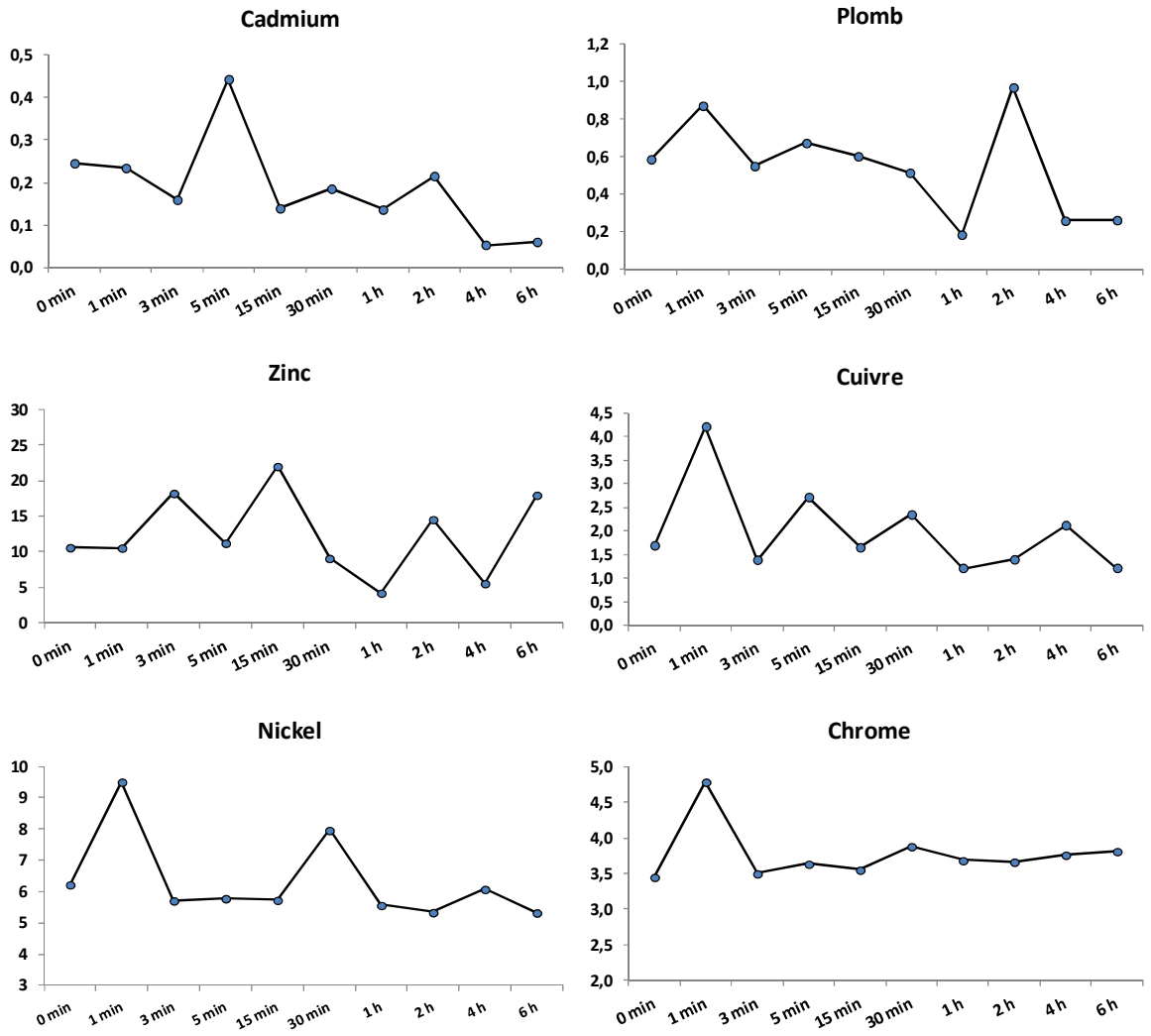


Figure V.18. Evolution des concentrations en métaux (µg/L) en fonction du temps par resuspension des sédiments de Risle.

Les quantités de métaux désorbés sont faibles par rapport aux deux cas précédents (Poses et Oissel).

Les teneurs en plomb et zinc présentes dans l'eau sont inférieures aux teneurs limites autorisées dans les eaux selon les critères définis par l'agence de l'eau Seine-Normandie

pour définir une eau de surface respectant les normes de qualité pour l'eau de surface. Ces expériences soulignent que les sédiments propres comme les sédiments pollués relarguent également les métaux traces mais à des niveaux différents (Figure V.18).

Afin d'estimer l'impact de la marée continue qui peut exister dans ce milieu deux cycles de remobilisation ont été réalisés pour évaluer la mobilité des métaux traces. Les figures ci-dessous présentent l'évolution des concentrations en Cd, Pb, Ni, Cu, Cr et Zn en fonction du temps pour les 2 séries d'expériences

Les concentrations en Ni et Cr dans le deuxième cycle sont supérieurs aux concentrations trouvées dans le premier cycle. Pour les autres métaux dans le deuxième cycle les changements continuent avec les mêmes ordres de grandeur.

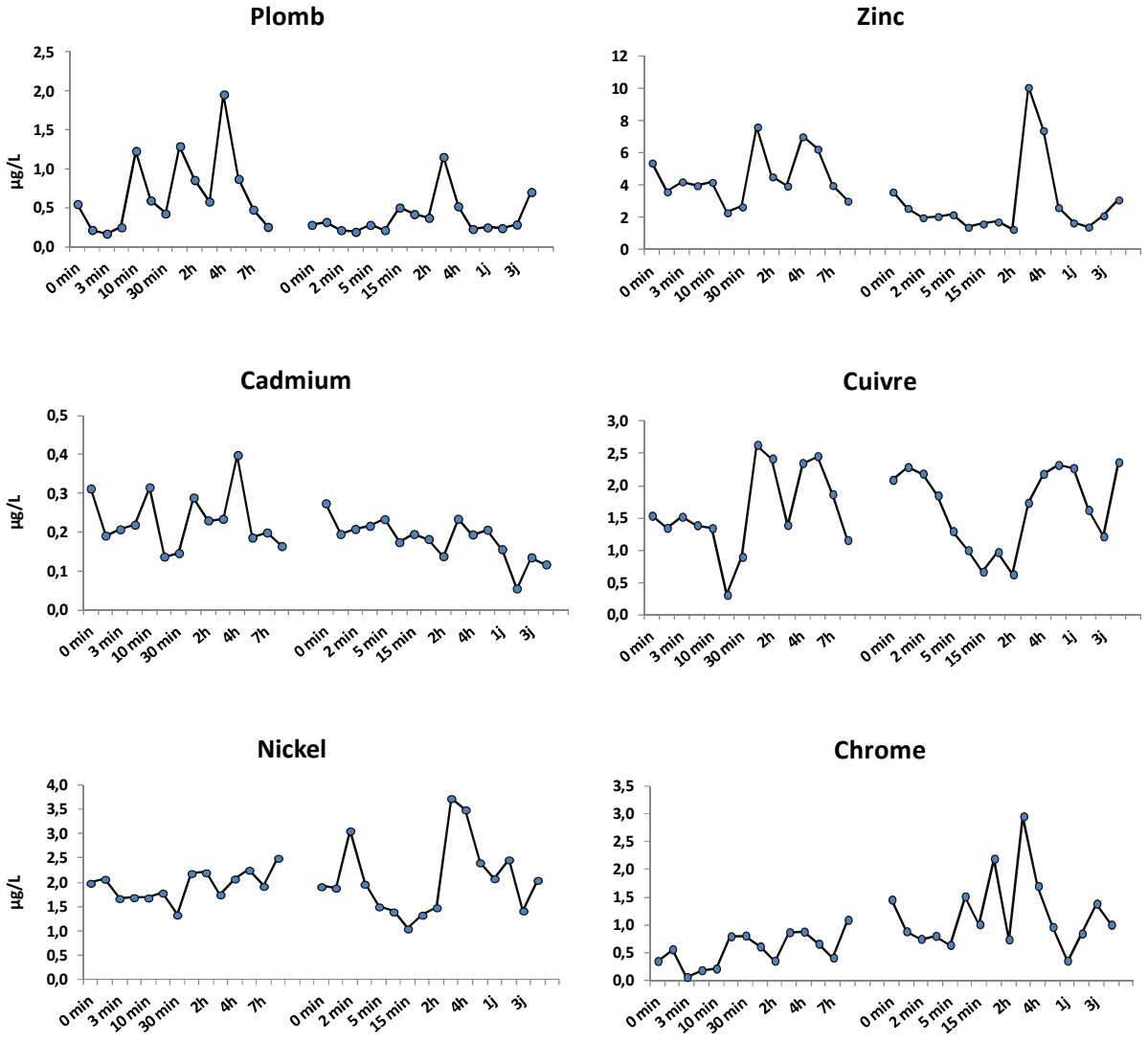


Figure V.19. Evolution des concentrations en métaux (µg/L) en fonction du temps après remise en suspension des sédiments de Risle (deux cycles de resuspension).

En effet, selon les extractions séquentielles des sédiments avant et à la fin du premier cycle de remise en suspension (après 7 heures), la distribution des métaux dans les fractions solides ne montrent pas des variations remarquables.

Après avoir vu la désorption des métaux à partir de la phase sédimentaire vers la phase aqueuse, l'interaction de ces métaux avec la phase solide et spécialement le phénomène opposé d'adsorption seront abordés.

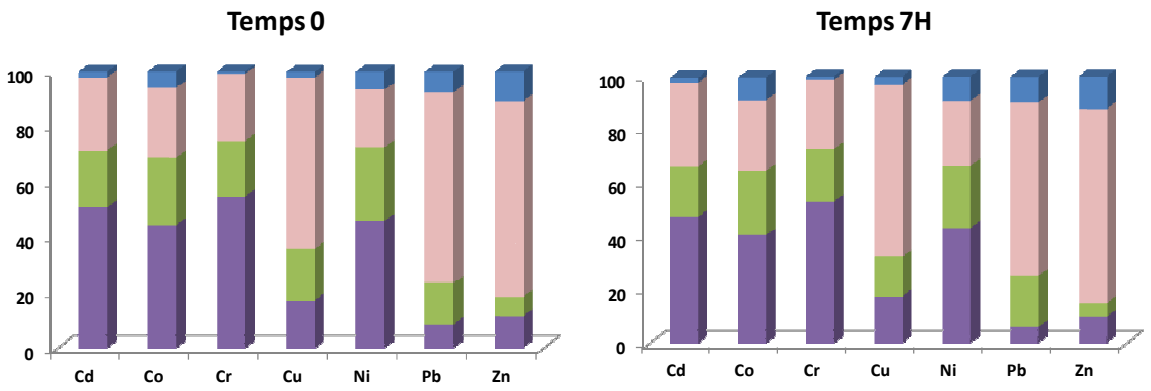


Figure V.20. Evolution de la répartition de métaux dans la phase sédimentaire de Risle avant et après 3 heures de resuspension

Afin de mieux comprendre le rôle de rétention de sédiments vis-à-vis des apports en éléments métalliques, l'évolution des métaux libérés ou piégés par les sédiments (pollués de Poses, et propres de la Risle) a été suivi. Dans cette partie, l'étude de répartition et le suivi de la cinétique d'adsorption et de mise en équilibre ont été menés. Tout d'abord une présentation des réactions de fixation mises en jeu lorsqu'un métal est en contact avec un solide. Puis, les résultats expérimentaux seront exposés, comparés aux modèles théoriques et discutés.

V.4. Adsorption des métaux sur la phase solide

V.4.1. Généralités bibliographiques

Plusieurs phénomènes physico-chimiques interviennent au cours des transferts des éléments traces de la phase liquide vers la phase solide ou inversement : l'adsorption non spécifique, l'adsorption spécifique, la précipitation et la co-précipitation. Ces processus physico-chimiques de rétention peuvent intervenir simultanément, avec une plus ou moins

grande importance sur l'interaction totale entre les cations métalliques et la phase solide. L'adsorption d'une substance par un solide est la fixation des molécules du soluté en contact avec la surface du corps selon un arrangement en deux dimensions (Sposito, 1989). C'est un phénomène de surface correspondant à des interactions électrostatiques ou des réactions chimiques.
En effet, les sédiments contiennent de nombreux sites de rétention pour les espèces métalliques, comme des sites à charges permanentes présents notamment dans les phyllosilicates, ou des groupes de surface très réactifs dont le comportement est semblable à celui d'un acide faible. Les phénomènes de «sorption » (absorption ou adsorption) pouvant être réversibles. Au niveau des sédiments l'adsorption se fait assez rapidement et on aboutit à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restant en solution. Cet équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant.

L'étude expérimentale en batch appliquée dans notre cas permet une dispersion de particules solides dans une solution aqueuse. Cette expérience constitue un système biphasé. Les deux phases en contact sont séparées par une interface où s'effectuent des échanges.

V.4.2. Résultats expérimentaux et modèles d'adsorption non linéaire

V.4.2.1. Influence de la surface adsorbante

L'influence de la quantité des sédiments (suite la surface responsable de la fixation des métaux) sera étudiée.

La réalisation d'une série d'expériences avec différents rapport masse de sédiments / volume d'eau contenant des concentrations différentes en métaux a permis de tracer les isothermes de sorption des métaux sur les particules solides.

Les courbes de la figure V.21 présentent l'évolution de la quantité du Cd, Cr, Ni, Zn et Pb piégés en fonction de la quantité des sédiments pollués (Poses) après un jour de mise en contact et d'agitation. En général, ces figures indiquent que la quantité des métaux fixés sur les particules est une fonction linéaire de la quantité des particules solides, la quantité du métal fixé augmente avec la masse des sédiments.

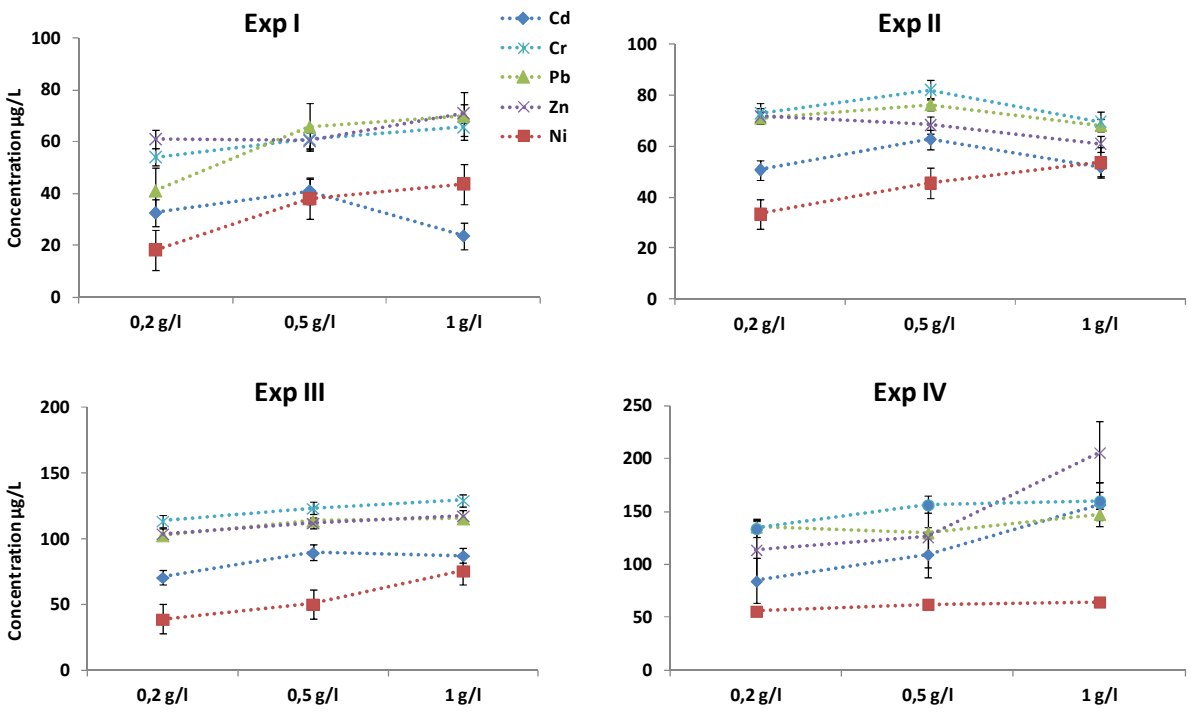


Figure V.21. Quantité de métaux fixés (µg/L) sur la phase solide en fonction des différents rapports concentration sédiment/eau (Poses)

L'adsorption des cations métalliques est corrélée à un phénomène de surface (c'est-à-dire que plus la quantité des particules est grande, plus la surface est importante plus l'adsorption est favorisée). Elle est nécessairement associée à un mécanisme faisant intervenir la surface des particules, tel qu'une adsorption (échange ionique, complexation de surface) ou une précipitation de surface. En plus, en ce qui concerne les sédiments de Poses, les quantités du plomb et zinc fixées et piégées par les sédiments sont plus que le nickel et le cadmium.

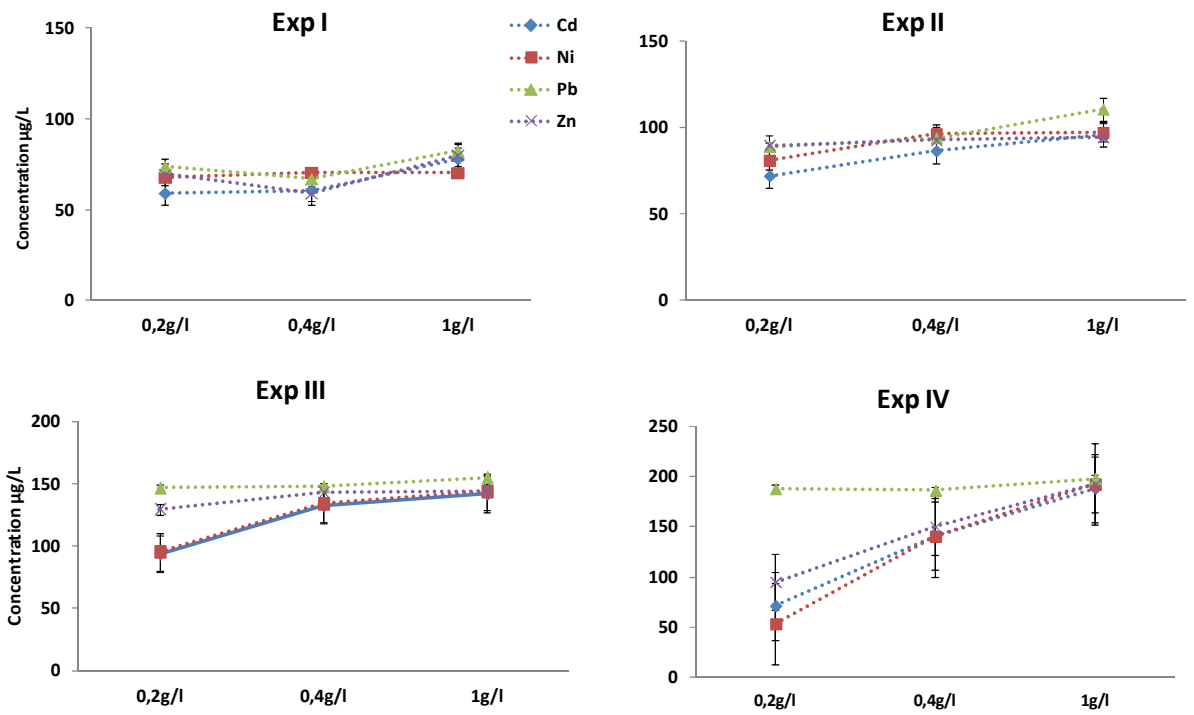


Figure V.22. Quantité de métaux fixés (µg/L) sur la phase solide en fonction des différents rapports concentration sédiment/eau (Risle)

Les valeurs de métaux fixés par les sédiments de Risle montrent le même profil de changement en fonction de la quantité du solide dans l'eau (figure V.22).

Par contre l'adsorption par les sédiments propres est beaucoup plus importante qu'avec les sédiments pollués. Pour les quatre expériences quasiment la totalité des métaux ajoutés est fixée par les sédiments.

En conclusion de cette partie on déduit que la quantité et la qualité des sédiments sont importantes pour le piégeage des métaux traces, plus la phase solide est importante plus les métaux sont piégés. En plus avec les sédiments considérés comme « propres » le piégeage des métaux est plus important. Bourg and Bertin, (1996) ont trouvé une corrélation linéaire entre la concentration en métaux traces et la fraction de particules sédimentaire inférieure à 20 µm (Jain and Ram, 1997).

V.4.2.2. Cinétique de sorption des métaux

La cinétique de sorption est évaluée en suivant l'évolution de la concentration de chaque métal en solution au cours du temps. Dans ces expériences, différents rapports masse de sédiments sur volume de l'eau chargée en différentes concentrations initiales en métaux ont

été utilisées. La quantité du métal fixé se déduit de la quantité restante en solution et la quantité initialement présente selon :

$$[Me]_{fixé} = [Me]_o - [Me]_{restant}$$

Quels que soient les métaux et les autres paramètres (concentrations, masses de sédiments) l'allure générale des courbes est sensiblement la même (Annexe 4). La quantité de métaux fixés augmente toujours avec le temps, et la fixation des métaux peut être divisée en deux étapes : une phase linéaire au début et après quelques minutes de contact (fixation rapide), et un état de quasi-équilibre (vitesse de fixation faible) (Jain and Ram, 1997)

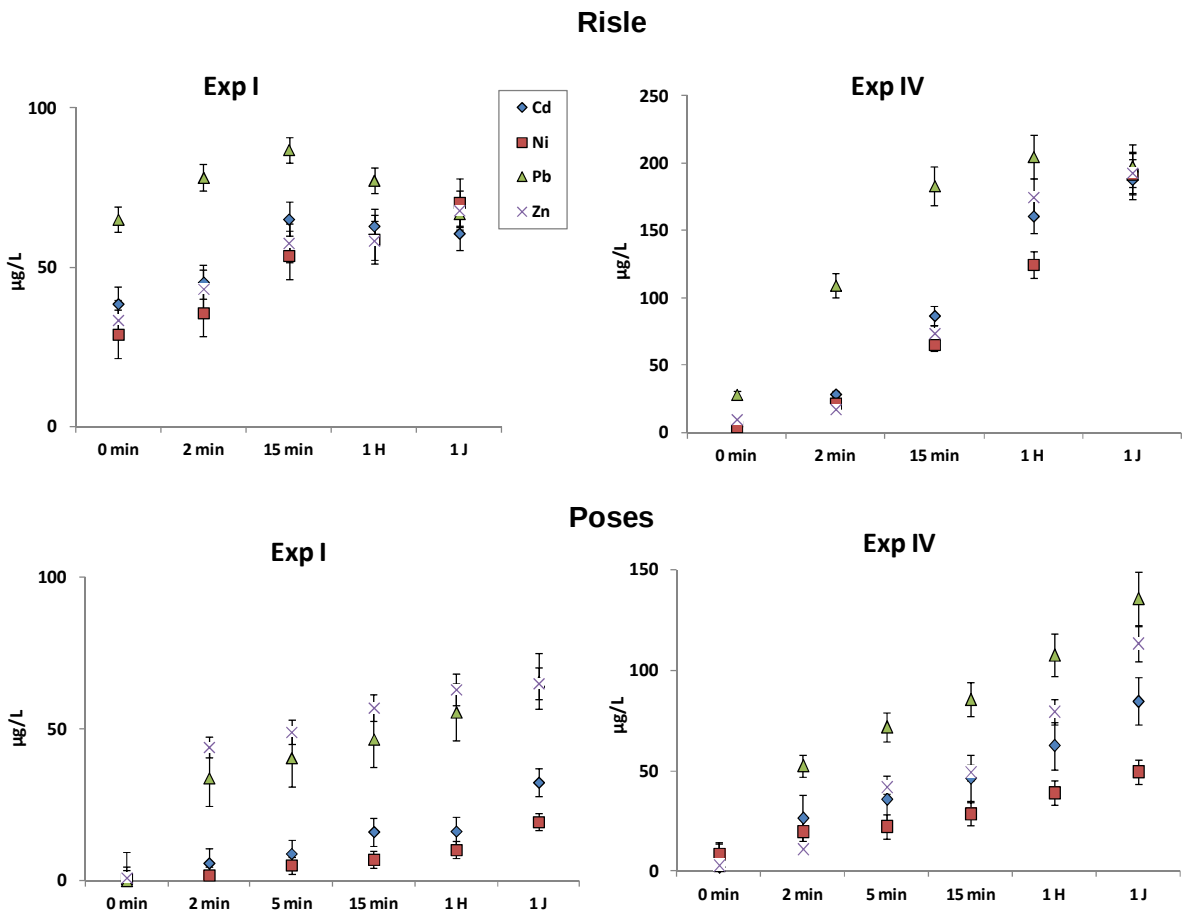


Figure V.23. Suivi de la sorption des métaux traces µg/L sur les sédiments de Poses et Risle en fonction du temps

Les courbes dans la figure V.23 présentent les évolutions de la quantité de Cd, Zn, Pb et Ni fixés en fonction du temps de contact ($t_{contact}$). Seuls les résultats de deux exemples pour les deux sédiments ont été présentés en fixant un rapport de 5 g/L de sédiment et pour deux concentrations (80 µg/L, et 200 µg/L).

Globalement ces données indiquent que les sédiments propres (Risle) ont une capacité d'adsorption plus importante que les sédiments pollués (Poses). Après 24 heures d'agitation

les sédiments propres immobilisent la totalité des cations métalliques particulièrement le Pb introduit initialement en solution.
Au contraire le Cd, Ni introduit dans la solution ne sont pas totalement adsorbée sur la phase sédimentaire polluée (Poses). Ces résultats sont en accord avec les comportements des métaux lors de la remise en suspension où on a constaté que le Cd et le Ni étaient les plus labiles contrairement au Pb et Zn.

En ce qui concerne les expériences d'adsorption avec les sédiments de Poses dans la figure V.23 les cinétiques de sorption des métaux montre que le plomb et le zinc s'adsorbent plus que le nickel et le cadmium. Du même les sédiments de la Risle adsorbent le plomb plus que les trois autres métaux. Ceci peut s'expliquer par la compétition des ions entre eux comme par exemple le Ni et le Pb qui peuvent inhiber l'adsorption du Cd (Cowan et al., 1991). Contrairement au Pb, le Cd ne forme pas de liaisons stables avec le carbone (Yuan et al., 2004). Le suivi de la sorption du Pb sur les sédiments de Risle met en évidence que la concentration en Pb dans la phase solide après une heure d'agitation augmente jusqu'à 80 et 200 µg/L dans les deux cas. Tandis que la sorption du Pb sur les sédiments de Poses augmente après un jour d'agitation pour atteindre 60 et 120 µg/L. Les sédiments de Poses immobilisent également le zinc avec des quantités importantes.

Dans ces deux cas où le pH est quasiment neutre pendant l'expérience la totalité de Pb mis en solution est adsorbée. Ayant une très forte affinité pour la matière particulaire le plomb à pH neutre a une solubilité faible et son adsorption avec les oxydes et les oxyhydroxydes de Fe et de Mn augmente (Lion et al., 1982). Dans une étude plus récente sur la réactivité du Fe et du Pb et leur cycle dans un milieu lacustre, Taillefert et al., (2000) ont montré que le Pb dissous est entraîné vers les sédiments du fait de son inclusion dans des complexes résultant de l'agrégation des substances organiques polymériques avec des hydroxydes de Fe hydratés formés dans la colonne d'eau au niveau de la transition oxique-anoxique (Abi Ghanem, 2008).

Ces résultats de fixation peuvent s'expliquer par la forme des sites de surface qui dépendent du pH. A pH neutre, la quantité de métal susceptible d'être retenue par les sites déprotonnés est très importante (Delmas-Gadras, 2000). Elzinga et al., (1999) ont signalé que l'augmentation du pH favorise la sorption des cations car la compétition avec les H^+ diminue et la charge de surface négative du solide augmente.

En effet plusieurs auteurs Jain and Ram, (1997); Delmas-Gadras, (2000) ont corrélé l'adsorption à un phénomène de surface. Ils soulignent également que l'adsorption augmente avec le pH.
Enfin, Il faut noter que c'est difficile d'identifier clairement les réactions de fixation mises en jeu lorsqu'un métal est en contact avec un solide. Les incertitudes sur les réactions impliquées peuvent être contournées par la représentation d'isothermes de fixation et leur confrontation.

V.4.2.3. Cinétique des interactions chimiques : Modèle d'isotherme d'adsorption

Une compétition entre l'adsorption et la désorption est toujours existante. En effet, quand la concentration de métal dans la solution est faible, des phénomènes de désorption vont intervenir. Toujours cette adsorption peut être modélisée grâce à des relations empiriques appelées isotherme d'adsorption.

Des expressions mathématiques ont été développées pour lier la concentration de métal adsorbée par les solides à la concentration du métal en solution. Plusieurs modèles empiriques ont été utilisés dans ce cadre dont les plus rencontrés sont ceux de Langmuir et de Freundlich. Dans la suite du travail nous avons choisi d'expliciter l'étude des mécanismes mis en jeu par l'application de deux modèles d'adsorption : le premier modèle classique de Langmuir et le second est dit de complexations de surface.

A noter que pour mieux quantifier l'adsorption il est nécessaire de fixer un rapport masse de sédiments sur volume de solution afin d'éviter que l'échantillon adsorbe la totalité du métal mis en contact (Delmas-Gadras, 2000).

Relation de Langmuir

Le modèle de Langmuir est largement utilisé pour les systèmes biphasiques liquide-solide avec les meilleures corrélations. L'isotherme de Langmuir a souvent été utilisée pour l'étude de la sorption du phosphore, des métaux comme le zinc, le cuivre et cadmium (Marchat, 2005). Ce modèle est toutefois le modèle le plus largement utilisé dans la littérature pour décrire les équilibres de fixation des métaux traces sur l'hydroxyapatite (Christoffersen et al., 1988; Mandjiny et al., 1995; Rocha et al., 2002).

L'établissement de cette loi est fait à partir de certaines hypothèses appelées hypothèses de Langmuir :

- Le nombre de sites d'adsorption à la surface du solide est fixe et le recouvrement du solide s'effectue en couche mono moléculaire.
- L'enthalpie d'adsorption est identique pour chaque site d'adsorption.
- Il n'y a pas de gène stérique des molécules adsorbées sur deux sites voisins.
- A l'équilibre, la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption.

Linéarisation des isothermes de sorption des métaux :

La linéarisation de chaque isotherme avec le modèle de Langmuir est présentée dans la figure V.24 pour les sédiments de la Risle et dans la figure V.25 pour les sédiments de Poses. Cette linéarisation a été calculée à partir de cette équation en supposant que la surface du sédiment est homogène avec la même réactivité et proportionnelle à la masse du soluté :

$$q_e = \frac{q_{max}\, bC_e}{1 + bC_e}$$

Avec :

q_e = concentration de métal adsorbé (mg/kg)

q_{max} = concentration maximale d'adsorption (mg/kg)

C_e = concentration du métal en solution à l'équilibre (mg/L)

b = constante d'équilibre (L/mg)

Le modèle a donné une description satisfaisante de la sorption des métaux sur les sédiments étudiés avec des bonnes corrélations.

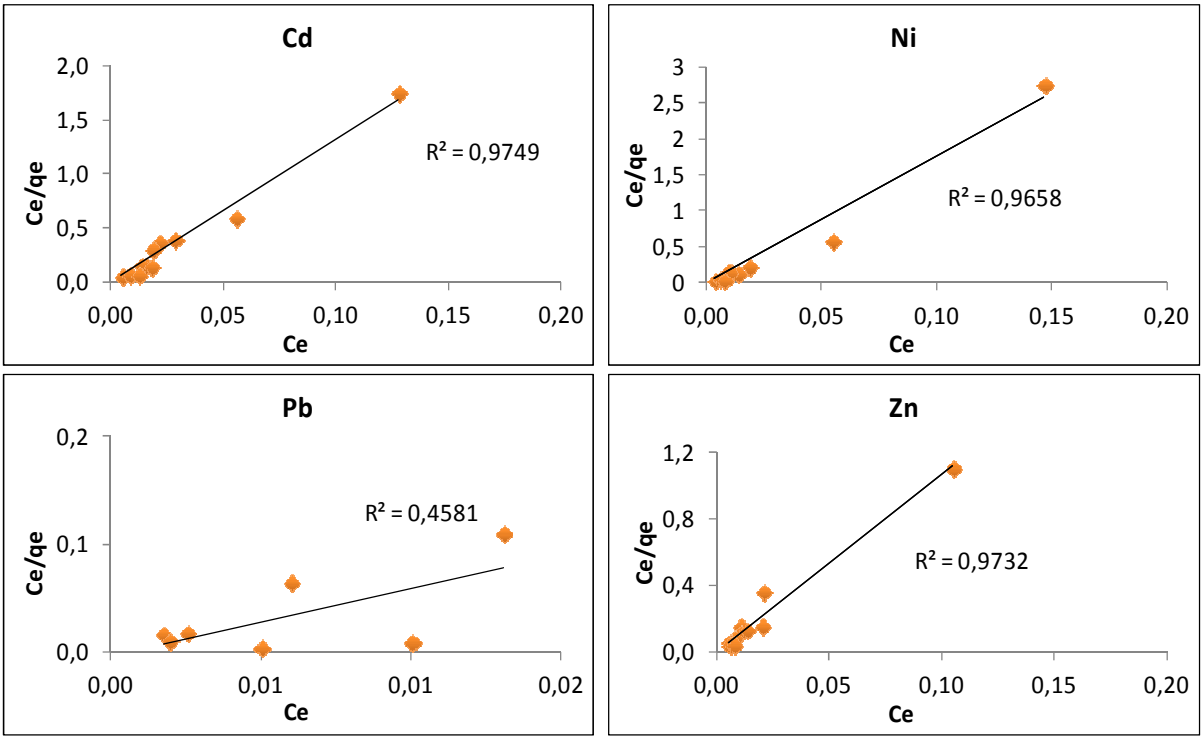


Figure V.24. Isothermes de fixation des métaux par les sédiments de Risle après 1 jour d'agitation

La présentation des isothermes par le modèle Langmuir révèle une affinité relativement haute des sédiments pour les métaux étudiés.

Les coefficients de régressions obtenus avec ce modèle sont relativement élevés (Figure V.24) pour l'adsorption du Zn(0.97), Cd (0.97), Ni (0.97) et Pb (0.45) sur les sédiments de Risle. la sorption de plomb et du zinc sur les sédiments a également été décrite dans les travaux de Delmas-Gadras, (2000) par le modèle de Langmuir.

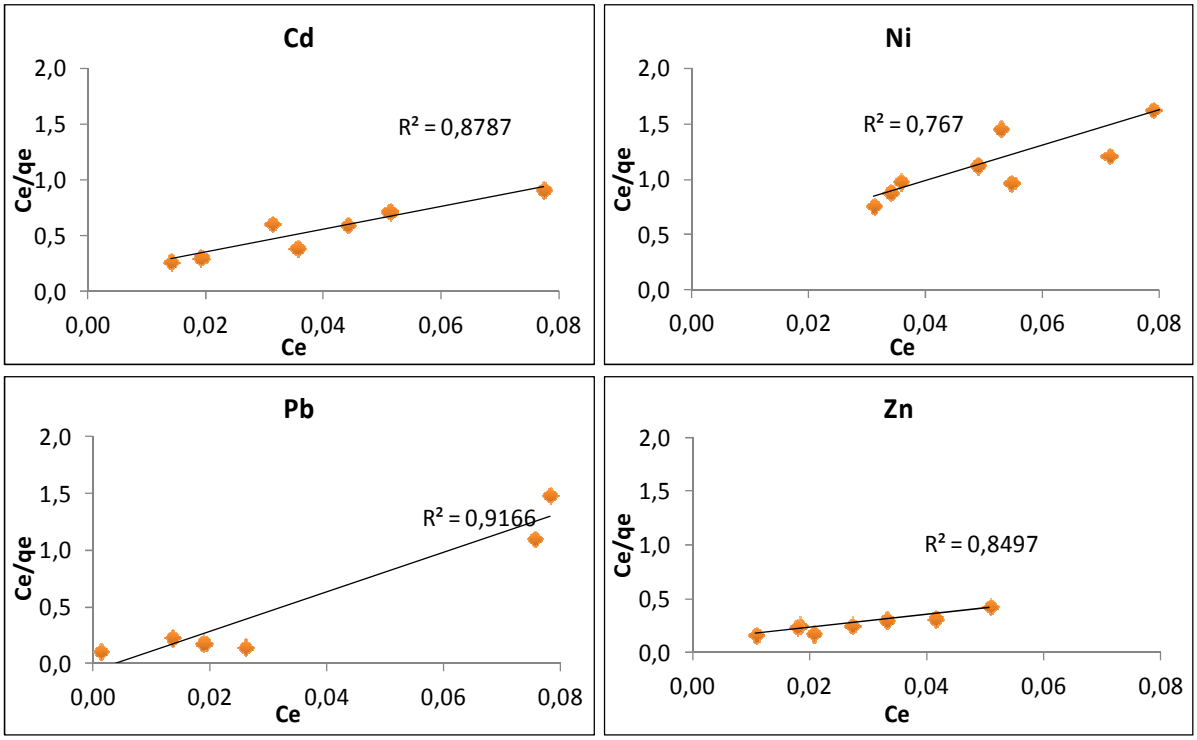


Figure V.25. Isothermes de fixation des métaux par les sédiments de Poses après 1 jour d'agitation

L'adsorption est moins privilégiée sur les sédiments de Poses que sur les sédiments de Risle, cette capacité d'adsorption pour les sédiments de Risle est peut être due à la présence des surfaces spécifiques plus importantes (quantité de sites d'adsorption libres plus importante). Par contre les sédiments de Poses sont beaucoup plus chargés, phases nouvellement formés par des apports industriels contrairement aux sédiments de la Risle qui sont plus naturels.

Toutefois, la représentation satisfaisante des courbes d'adsorption par l'équation de Langmuir, ne renseigne pas sur la nature du phénomène régissant la fixation.

V.5. Conclusion

En conclusion de cette partie, la mobilité des éléments traces métalliques étudiée par plusieurs méthodes présente une variabilité entre les différents échantillons sédimentaires.

Les sédiments de Poses, Oissel et la Risle présentant des caractéristiques géochimiques et des niveaux de contamination métalliques variables. Les fractions sédimentaires, qui servent de supports pour les contaminants métalliques, ont été quantifiées séquentiellement par des traitements successifs (extraction séquentielle). Les résultats ont montré que le Cd, Zn et le Pb sont les plus abondamment mobiles comme étant répartis dans les fractions échangeables et réductibles pour les trois sédiments.

Après l'étude théorique de la mobilité des métaux notre étude a été focalisée sur le relargage possible des métaux lors de la remise en suspension des sédiments dans l'eau de Seine.
Globalement, les études cinétiques de relargage réalisées montrent une variété du comportement pour chaque métal. L'évolution en fonction du temps signale un maximum de relargage après 2 et 3 minutes de resuspension pour tous les métaux.
Les sédiments de Poses les plus contaminés libèrent le Cd et le Ni à concentrations élevées dans l'eau et dans une moindre mesure pour le Pb et le Cu. Cependant cette libération ne montre pas d'effets toxiques par les tests Microtox, l'utilisation d'un agent complexant comme l'EDTA mobilise les métaux avec des quantités plus importantes par complexation en solution pour éviter les phénomènes de réadsorption.
En ce qui concerne le site de Oissel, une campagne de mesure sur le terrain au moment de la marée montante a été réalisée. Les mesures ont montré un relargage important du Cd, Zn, Pb, Cu, Ni et Cr particulièrement pour les sédiments du fond (anoxiques), à des concentrations comparables à celles des expériences de remobilisation réalisées en laboratoire.
Enfin, la caractérisation des modes de fixation du Pb, Zn, Cd, Ni sur un sédiment contaminé (Poses) ou non contaminé (la Risle) a été réalisée dans le but d'étudier la cinétique de fixation et la différence de mobilité entre les métaux.

Les études cinétiques effectuées ont permis de mettre en évidence un lien de proportionnalité entre la quantité de métaux piégés et la quantité de sédiments. En plus, elles ont permis de montrer que les sédiments considérés comme propres ont plus de capacité à piéger les métaux. L'utilisation du modèle mathématique d'adsorption de Langmuir a montré que l'adsorption du plomb et du zinc sur les sédiments est lus rapide et plus importante que pour les autres métaux.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Les activités anthropiques particulièrement industrielles au niveau de l'estuaire de la Seine ont gravement perturbé l'équilibre de la vie aquatique de l'ensemble de l'écosystème estuarien. Les habitants du bassin de la Seine utilisent, depuis des siècles, de grandes quantités de métaux pour leurs usages personnels comme pour celui de leurs ateliers et usines. Comme dans le bassin il n'y a plus d'activités minières, la totalité des sources de la contamination métallique vient de l'extérieur du bassin et une grande partie est exportée sous forme de produits finis. La pollution générée par ces activités s'est accumulée depuis des siècles, d'où les nombreux programmes de recherche sur le sujet dont SeineAval IV.

En effet, comme il l'a été rappelé dans le premier chapitre de ce manuscrit, les processus biogéochimiques sédimentaires jouent un rôle prépondérant dans le devenir des contaminants métalliques au sein du milieu aquatique. Les sédiments constituent de véritables réservoirs de polluants et présentent une source secondaire de contamination pour l'ensemble de l'écosystème aquatique lors de leur remise en suspension. De nombreux processus hydrodynamiques (marées, crues, tempêtes …), physicochimiques (potentiel oxydo-réduction…) et biologiques (bioturbation) et enfin les activités humaines (dragage, construction d'ouvrages, trafic fluvial …) peuvent conduire au relargage rapide des métaux accumulés dans les sédiments et ainsi faire peser un risque pour les espèces vivant dans le milieu.

Ce travail de recherche doctorale qui fait partie du projet pluridisplinaire TOXSEINE (Programme Seine-Aval IV) avait comme objectif principal d'identifier les contaminants à risque au niveau de l'estuaire. Il s'est organisé autour de deux types d'expériences, plusieurs sites d'études au niveau de l'estuaire de Poses jusqu'à la vasière nord ont été retenus pour aborder les différentes problématiques de ce projet. Des campagnes de prélèvement de sédiments ont ainsi été réalisées sur la Seine. Des carottes sédimentaires ont été prélevées en amont (darse des Docks à Rouen) et en aval (La Risle) de l'estuaire. Des sédiments du surface ont été prélevées le long de l'estuaire allant de Poses jusqu'à l'embouchure (Vasière Nord).

La carotte de sédiment récupérée dans le bassin des docks du port de Rouen couvre une quinzaine d'années d'archives sédimentaires. Cette carotte majoritairement constituée de silt

est très homogène du point de vue physico-chimique. L'analyse des contaminants a révélé des teneurs élevées en éléments traces métalliques (plomb, zinc, cadmium, cuivre et chrome) et notamment en mercure, avec des concentrations qui augmentent nettement de la surface vers les couches les plus profondes.
Au contraire, le site de la Risle est caractérisé par des concentrations en éléments traces beaucoup plus faibles avec un petit enrichissement en mercure.
Au niveau de sédiments de surface dans l'estuaire, nous avons observé un gradient de contamination métallique entre l'amont et l'aval. Cette contamination évaluée par le calcul du facteur d'enrichissement est importante pour le mercure, le cadmium, le zinc et le plomb. Ainsi elle est plutôt liée aux activités anthropiques et diminue au fur et à mesure que l'on s'approche de la façade maritime de l'estuaire. Les sédiments de la région de Poses et Oissel sont les plus contaminés par les métaux, à noter que la teneur en métaux traces a diminué par rapport aux années passées.

Ensuite, une partie de ce travail a été consacrée à l'évaluation du risque potentiel associé à la contamination des sédiments par le calcul de divers indices relatifs à la qualité des phases solide, l'indice de géoaccumulation Igeo et le facteur d'enrichissement, qui estiment la pollution de la phase sédimentaire. De plus, les logarithmes de l'indice de toxicité log(IT) calculés pour les mêmes sites ont montré le piégeage ou non de ces métaux dans la phase sulfure. L'étude de la disponibilité a été confirmée par des bioessais : le test Microtox a été utilisé pour l'évaluation du potentiel cytotoxique (vis-à-vis de *Vibrio fischeri*) des substances présentes dans des sédiments et susceptibles de passer dans la phase aqueuse. Les résultats obtenus dans cette étude montrent des corrélations positives entre le pourcentage d'inhibition de *Vibrio fisheri* et les contaminants chimiques biodisponibles présents. A noter aussi que la toxicité des sédiments varie sensiblement selon les sites et la saison. Les sédiments de l'amont (Poses, Oissel) apparaissent néanmoins comme les plus toxiques

Enfin, dans la dernière partie de ce manuscrit, et pour mieux comprendre le comportement des éléments traces métalliques (ETM) au sein du compartiment sédimentaire, notamment au cours des divers processus une étude détaillée sur la mobilité de métaux a été réalisée. Les sédiments utilisés sont ceux les plus contaminés (Poses, Oissel) et ceux les moins contaminés (la Risle). Principalement on a étudié la répartition de éléments traces métalliques (Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, Hg,) dans les différentes fractions sédimentaires. Les phases piégeant les métaux ont été quantifiées à l'aide de la méthode des extractions séquentielles. Par la suite, des expériences de remobilisation ont été réalisées dans différentes conditions (concentrations en sédiment, vitesses d'agitation, ..). Ces expériences ont permis d'étudier la cinétique de relargage des éléments métalliques et la toxicité induite.

Elles ont permis de montrer que certains métaux tels que le Cd, le Ni et le Pb sont très mobiles et que le maximum de relargage dans la colonne d'eau intervient au bout de deux minutes et après quelques jours. En plus, ces résultats ont permis encore de montrer que la perturbation physique entraîne des modifications de la spéciation des métaux et aussi des modifications de l'inhibition de *Vibrio fisheri.* Le relargage de métaux a été aussi mis en évidence lors d'un suivi sur le terrain au moment de la montée de la marée au niveau du site de Oissel. La remobilisation des sédiments lors de la marée montante a conduit à un relargage important de Cd, Pb, Cu, Zn et Ni dans l'eau avec un cinétique semblable.

Le suivi cinétique en utilisant l'EDTA comme agent complexant a été appliqué ultérieurement pour comprendre les réactions de relargage et de coprécipitation.
A la fin on a abordé l'étude de la capacité des sédiments à accumuler les métaux trouvés à des concentrations élevées dans l'eau. Dans cette partie les résultats montrent que le plomb s'adsorbe plus rapidement et à des quantités plus importante que le zinc, le cadmium et le nickel. En plus, les sédiments ont montré une capacité importante à adsorber les métaux et même à des concentrations élevées. Ces expériences approfondies nous permettront sans doute de conclure que les sédiments piègent les métaux quand ils sont présents à des concentrations élevées et ils peuvent aussi les relarguer dans certaines conditions. A la fin de cette étude, nous pouvons mieux répondre à la question « le sédiment est-il un puits et/ou une source de contaminants métalliques pour l'écosystème aquatique ? » tout simplement c'est un système non stable.
A l'avenir, il serait pertinent de continuer les expériences de remise en suspension et surtout continuer les suivis directs au niveau de l'estuaire de la Seine lors des perturbations naturels ou humaines (dragage, marée, navigation..). Cet effort doit être poursuivi avec la mesure d'autres paramètres notamment les paramètres physico-chimiques, les contaminants organiques et les réponses biologiques afin de mieux comprendre les échanges eau-sédiments.

Des études transdisciplinaires avec des partenaires écotoxicologues, microbiologistes et biologistes plus approfondies permettraient de mieux expliquer les phénomènes chimiques et qualifier les risques liés aux effets de remise en suspension des sédiments dans l'estuaire de la Seine. Il serait également intéressant de cibler les sites les plus contaminés et les plus dynamiques.

L'utilisation des méthodes électrochimiques permettent le suivi en temps réel de l'évolution des métaux dans la colonne d'eau. Donc le travail peut être complété par la mise en place d'outils de monitoring simple au niveau des sites comme Poses et Oissel afin de mieux préciser les risques en suivant les effets de la navigation et les effets de la marée.

Références bibliographiques

Abbasse, G., 2003. Mise au point de méthodologies analytiques pour l'étude de la spéciation de métaux traces dans les milieux aquatiques naturels : applications aux eaux de mer et interstitielles. Chimie. USTL, Lille.

Abi Ghanem, C., 2008. "SPECIATION" des trois éléments trace mercure, plomb et cadmium dans les sédiments marins des zones côtières libanaises. Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (Agro Paris Tech) Paris-France.

Allen, H.E., Fu, G., Deng, B., 1993. Analysis of acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. Environmental Toxicity and Chemistry 12, 1441-1454.

Ankley, G., Thomas NA, Di Toro DM, Hansen DJ, M.J., Berry WJ, Swartz RC, Hoke RA, Garrison AW, Allen HE, Zarba CS., 1994. Assessing potential bioavailability of metals in sediments: A proposed approach. *Environ Management* 8, 331-337.

Ankley, G.T., 1996. Evaluation of metal/acid volatile sulfide relationships in the prediction of metal bioaccumulation by benthic macroinvertebrates. Environmental Toxicology and Chemistry 15, 2138-2146.

Ankley, G.T., Phipps, G.L., Leonard, E.N., Benoit, D.A., Mattson, V.R., Kosian, P.A., Cotter, A.M., Dierkes, J.R., Hansen, D.J., Mahony, J.D., 1991. Acid-volatile sulfide as a factor mediating cadmium and nickel bioavailability in contaminated sediments. Environmental Toxicology and Chemistry 10, 1299-1307.

Avoine, J., 1981. L'estuaire de la Seine : Sédiments et dynamique sédimentaire. Université de Caen, Caen, p. 236.

Avoine, J., Lesueur, P., Roulaut, T., 1996. Evolution morphologique et couverture sédimentaire de l'estuaire de la seine. Actualisation et fluctuations. In: Rapport programme Seine-Aval 1995/FIN1, t.h.e.t.s. (Ed.), pp. 2-20.

Ayrault, S., Bonté P., Roy-Barman M., Le Cloarec M.F., Lefèvre I., Priadi C., Carbonaro-Lestel L., M.J.M., Eurin J., Tamtam F., Dinh T., Lorgeoux C., Jung J., Tassin B., Moilleron R., Le Bot B. and Göpel C., 2008. Archives sédimentaires, empreinte chimique historique du développement du bassin. Rapport d'activité du programme PIRENSeine, 19.

Batley, G.E., 1990. Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems. CRC Press, Boca Raton, Florida.

Bennedsen, L.R., Krischker, A., JÃ¸rgensen, T.H., SÃ¸gaard, E.G., 2012. Mobilization of metals during treatment of contaminated soils by modified Fenton's reagent using different chelating agents. Journal of Hazardous Materials 199“200, 128-134.

Billon, G., 2001. Géochimie des Métaux et du Soufre dans les Sédiments des Estuaires de la Seine et de l'Authie. Chemistry Department. USTL, Lille.

Billon, G., Ouddane, B., Recourt, P., Boughriet, A., 2002. Depth variability and some geochemical characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in anoxic sediments from Authie Bay (Northern France). Estuarine, Coastal and Shelf Science 55, 167-181.

Bisson, M., Diderich R., Hulot C., Houeix N., L.G., Lefevre J.P., Leveque S., Magaud H. et Morin A., 2005. Zinc, Cadmium, Plomb, Mercure et ses dérivés.

Bonnet, C., 2000. Développement de bioessais sur sédiments et application à l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments dulçaquicoles contaminés. Thèse de Doctorat, Université de Metz, France.

Bordas, F., Bourg, A., 2000. Effect of soild/liquide ratio on the remobilization of Cu, Pb, Cd, and Zn from polluted river sediment. Wter, Air, and Soil Pollution 128, 391-4000.

Boughriet, A., Ouddane, B., Cordier, C., Wartel, M., 1992. Oxidation state(s) of particulate manganese in waters from the Seine river. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry 343, 395-402.

Bourg, A.C.M., Bertin, C., 1996. Diurnal variations in the water chemistry of a river contaminated by heavy metals-Natural biological cycling and anthropic influence. Water, Air and Soil Pollution 86, 101-116.

Boust, D., Rozet, M., Solier, L., Dupont, J.P., Lafite, R., Ficht, A., 1999. Contribution de l'analyse des radionucléides naturels et artificiels à la compréhension des processus hydrosédimentaires sans l'estuaire amont de la Seine. In: DPRE/SERNAT/99612., P.s.S.-A.T.h.e.t.s.R. (Ed.), p. 11.

Boust, D., Thouroude, C., Brunaud, C., Rozet, M., Solier, L., Connan, O., Vrel, A., Deloffre, J., Lesueur, P., 2009. Le remplissage sédimentaire de la darse des Docks: données géochimiques et tendances évolutives. Séminaire Seine Aval.

Boutier, B., 1995. Les métaux lourds dans les sédiments de la Baie de Seine (campagne 1993). *In* Surveillance du milieu marin In: Ifremer, t.d.R.E. (Ed.), pp. 25-32.

Brown, R.H., Baker, D.J., Wilson, W.S., 1995. The Utility of AVS/EqP in hazardous waste site evaluations. NOAA (National Oceanic and atmospheric administration), Seattle, Washington, p. 101.

Bryan, G.W., Langston, W.J., 1992. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. Environmental Pollution 76, 89-131.

Bull, L.J., 1997. Magnitude and variation in the contribution of bank erosion to the suspended sediment load of the river Severn, UK. . *Earth Surface Processes and Landforms*, 22.

Burton, G.A., 1991. Assessing the toxicity of fresh water sediments. Environ. Toxicol. Chem. 10, 1587-1627.

Bustamante, P., Metian, M., Cosson, R., Miramand, P., Oberhansli, F., Teyssié, J.L., Warnau, M., . 2006. Etude de la bioaccumulation et de la biodisponibilité vis-à-vis duconsommateur humain des métaux lourds (Ag, Cd, Hg, Pb) présents dans les tissus des coquilles St Jacques (*Pecten maximus*) pêchées en baie de Seine. In: Rapport Seine-Aval 2005 (Ed.). thème 2, 36 p.

Cachot, J., Geffard, O., Augagneur, S., Lacroix, S., Le Menach, K., Peluhet, L., Couteau, J., Denier, X., Devier, M.H., Pottier, D., Budzinski, H., 2006. Evidence of genotoxicity related to high PAH content of sediments in the upper part of the Seine estuary (Normandy, France). Aquatic Toxicology 79, 257-267.

Cachot, J., Ludovic Vicquelin, Laure Landi, Christelle Clérandeau, Anaïk Pichon, Iris Barjhoux, F.L., Karyn Le Menach, Marie-Hélène Dévier, Jean-luc Giraudel,, Hélène Budzinski, Baghdad Ouddane, Hamzeh, M., Joëlle Forget-Leray, L.V., Céline Boulangé-Lecomte, Nathalie Petrucciani,, Sabria Barka, T.L., Christophe Minier, Sabine Marie,, Julien Deloffre, 2012. Analyse de la toxicité globale et identification des composés toxiques à risque dans l'estuaire de Seine. Projet ToxSeine. In: 4, S.S.-A. (Ed.).

Calmano, W., Forstner, U., Hong, J., 1994. Mobilization and scavenging of heavy metals following resuspension of anoxic sediments from the Elbe river. In Alpers, C N et Blows, D W. Environmental geochemistry of sulfide oxidation American Chemical Society, Washington D , USA, 298-321.

Campanella, L., Dorazio, D., Petronio, B.M., Pietrantonio, E., 1995. Proposal for a metal speciation study in sediments. Analytica Chimica Acta 309, 387-393.

Cantwell, M.G., Burgess, R.M., 2004. Variability of parameters measured during the resuspension of sediments with a particle entrainment simulator. Chemosphere 56, 51-58.

Carlson, A.R., Phipps, G.L., Mattson, V.R., Kosian, P.A., Cotter, A.M., 1991. The role of acid volatile sulfide in determining cadmium bioavalability and toxicity in freshwater. Environmental Toxicity and Chemistry 10, 1309-1319.

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

Casas, A.M., Crecelius, E.A., 1994. Relationship between acid volatile sulfide and the toxicity of zinc, lead and copper in marine sediments. Environmental Toxicology and Chemistry 13, 529-536.

Charriau, A., 2009. Etude de la contamination organique et métallique associée aux sédiments du district hydrographique international de l'Escaut. Chemistry. University of Lille 1, Lille, p. 203.

Chester, R., 1990. Marine Geochemistry. Unwin Hyman Ltd, London.

Chiffoleau, J.f., Claisse D, Cossa D, Ficht A, G.J.L., Guyot T, Michel P, Miramand P, Oger C, Petit F, 2001. La contamination métallique Programme Seine Aval.

Chiffoleau, J.F., Cossa D., Auger D. and Truquet I., 1994. Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. Marine Chemistry, 47, 145-158.

Chiffoleau, J.F., P., M., D., C., D., A., B., A., E., C., J., S., I., T., 1997. Distribution des contaminants métalliques dans l'estuaire de la Seine en période de crue (février 1995). . In: Rapport Seine-Aval 1996 (Ed.). thème 3, pp. 38-54.

Christoffersen, J., Christoffersen, M.R., Larsen, R., Rostrup, E., Tingsgaard, P., Andersen, O., Grandjean, P., 1988. Interaction of cadmium ions with calcium hydroxyapatite crystals: A possible mechanism contributing to the pathogenesis of cadmium-induced bone diseases. Calcified Tissue International, 42, 331-339.

Clarisse, O., 2003. Approche géochimique du fonctionnement et de la dynamique des vasières de l'estuaire de la Seine. USTL, Lille.

Collins, R., G Merrington, Mclaughlin, M.j., Morel., e.J.L., 2003. Organic ligand and pH effects on isotopically exchangeable cadmium in polluted soils. Soil Science Society of America Journal 67, 112-121.

Cooper, D.C., Morse, J.W., 1998. Extractibility of metal sulfide minerals in acidic solutions : application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. Environmental Science and Technology 32, 1076-1078.

Cossa, D., Ficht, A., 1999. La dynamique du mercure. Programme Seine-Aval, fascicule n°11, . In: Editions Ifremer, P. (Ed.), France, p. 24.

Cossa, D., Meybeck, M., Idlafkih, Z., Bombled, B., 1994. Etude pilote des apports en contaminants par la Seine. In: Rapport. Agence de l'Eau Seine Normandie, I., Ministère de l'Environnement (Ed.).

Couperthwaite, J.S., Bull, L.J., Lawler, D.M., Harris, N.M., 1996. Downstream change in channel hydraulics and river bank erosion rates in the Upper Severn, UK. In: *Hydrologie dans les pays Celtiques* In: P. Merot and A. Jigurel). INRA (Ed.), Paris.

Cowan, C.E., Zachara, J.M., Resch, C.T., 1991. Cadmium adsorption on iron oxides in the presence of alkaline-earth elements. *Environ. Sci. Technol* 25, 437-446.

Cripe, G., Carr, R., Foss, S., Harris, P., Stanley, R., 2000. Effects of whole sediment from Corpus
Christy Bay on survival, growth and reproduction of the mysid *Americamysis bahia* (formerly *Mysidopsis bahia*). . *Bull Environ Contam Toxicol* 64 (3), 426-433.

Cukrov, N., Franciskovic-Bilinski, S., Hlaca, B., Barisic, D., 2010. A recent history of metal accumulation in the sediments of Rijeka harbor, Adriatic Sea, Croatia. Marine Pollution Bulletin In Press, Corrected Proof, doi:10.1016/j.marpolbul.2010.08.020.

Dauvin, J.-C., Desroy, N., Janson, A.-L., Vallet, C., Duhamel, S., 2006. Recent changes in estuarine benthic and suprabenthic communities resulting from the development of harbour infrastructure. . Marine Pollution Bulletin, 53 (1-4), 80-90.

Dauvin, J.C., Ruellet, T., O., L., 2009. Le programmeSeine-Aval 3 :context, bilan et enjeux. Fasicule : GIP- Seine Aval.

Davis, A.P., Singh, I., 1995. Washing of zinc (II) from contaminated soil column. *J. Environ. Engin* 121 (2), 174-185.

Davranche, M., Bollinger, J.C., 2001. A desorption-dissolution model for metal release from polluted soil under reductive conditions. Journal of environmental Quality 30, 1581-1586.

De Boissieu G., B.M., Projet d'amélioration des accés maritimes du port de Rouen : dossier de concertation. Port de Rouen vallée de Seine.

Delmas-Gadras, C., 2000. Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier. Université de Pau et des Pays de l'Adour.

DeWitt, T., Swartz, R., Lamberson, J., 1989. Measuring the acute toxicity of estuarine sediments. *Environ Toxicol Chem* 8, 1035-1048.

DeWitt, T.H., Swartz, R.C., Hansen, D.J., McGovern, D., Berry, W.J., 1996. Bioavailability and chronic toxicity of cadmium in sediment to the estuarine amphipod, leptocheirus plumulosus. Environmental Toxicology and Chemistry 15, 2095-2101.

DiToro, D.M., Mahony, J.D., Hansen, D.J., Scott, K.J., Carlson, A.R., Ankley, G.T., 1992. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of Cd and Ni in sediments. Environmental Science and Technology 26, 96-101.

DiToro, D.M., Mahony, J.D., Hansen, D.J., Scott, K.J., Hicks, M.B., Mayr, S.M., Redmond, M.S., 1990. Toxicity of Cd in sediments : the role of AVS. Environmental Toxicity and Chemistry 9, 1487-1502.

Du-Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., Tack, F.M.G., 2009. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. Science of the Total Environment 407, 3972-3985.

Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., Tack, F.M.G., 2009. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. Science of the Total Environment 407, 3972-3985.

Dubrulle-Brunaud C., 2007. les sédiments fins dans un système macrotidal actuel (continnum Seine-Baise de Seine: caractérisations géochimiques et minéralogiques, identification des sources. université de Rouen Rouen, France.

Dufresne, L., 2004. Evaluation du flux de métaux lourds vers les eaux superficielles du bassin Seine-Normandie. In: AESN (Ed.).

Dupont, J.-P., Guézennec, L., Lafite, R., Le hir, P., Lesueur, P., 2001. matériaux fins : le cheminement des particules en suspesnion. Programme Seine- Aval ISBN 2-84433-028-2.

Duport, E., 2006. Quantification de la bioturbation dans les écosystèmes marins côtiers: caractérisation des groupes fonctionnels responsables du remaniement sédimentaire. Université de la Méditerranée Aix-Marseille II, France.

Eggleton, Jacqueline, Thomas, K.V., 2004. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. Environment International 30, 973-980.

El Abida, H., Fisson, C., Allain, S., Bacq, N., J., C., C., G.-L., Fritier, N., Larchevèque, E., Macur, O., J., T., 2010. Le Risque inondation Conditions de déclenchement et perspectives. . In: Aval., F.S. (Ed.).

El Bilali, L., Rasmussen, P.E., Hall, G.E.M., Fortin, D., 2002. Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments. Applied Geochemistry 17, 1171-1181.

Elzinga, E., Rouff AA, RJ., R., 2006. The long-term fate of Cu2+, Zn2+, and Pb2+ adsorption complexes at the calcite surface: An X-ray absorption spectroscopy study. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 2715-2725.

Evans, D.W., 1977. Exchanges of manganese, iron, copper, and zinc between dissolved and particulate forms in the New Port River Estuary, North Carolina. . Thèse à l‘Université d‘Oregon State.

Fangueiro, D., Bermond, A., Santos, E., Crapuca, H., Duarte, A., 2005. Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: choose of kinetic equations and models to achieve maximum information. *Talanta* 66, 844-857.

Förstner, S.-. 1995. Heavy Metals. Problems and solutions. Springer.

Förstner, U., 1989. Contaminated Sediments: Lectures on Environmental Aspects of Particle-Associated Chemicals in Aquatic Systems,, Berlin, Allemagne.

Förstner, U., Wittman, G., 1983. Metal pollution in the aquatic environment. . Springer Verlag, Berlin, Allemagne.

Foucher, D., 2002. Géochimie du mercure dans des sédiments estuariens et côtiers : cas de la Seine (France) et de la baie de Kastela (Croatie). Université Lille1, Lille- France.

François, M., 2004. prédiction de la mobilité du cadmium, du plomb, et du zinc dans des sols contaminés par des usines métallurgiques influence des paramètres physico-chimiques. thèses Université Lille 1.

Gagnon, C., Mucci, A., Pelletier, E., 1995. Anomalous accumulation of acid volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguenay Fjord, Canada. Geochimica et Cosmochimica Acta 59, 2663-2675.

Garnier, C., Lesven, L., Billon, G., Mikkelsen, O., Pizeta, I., 2006. Voltammetric procedure for trace metal analysis in natural waters using home-made gold-disk microelectrodes. Analytical and Bioanalytical Chemistry 386, 313-323.

Garnier, J., Billen, G., Némery, J., Sebilo, M., 2010. Transformation of nutrients (N, P, Si) in the turbidity maximum zone of the Seine estuary and export to the sea, . Estuarine, Costal and Shelf Science 90, 129-141.

Garric, J., Migeon, B., Vindimian, E., 1990. Lethal effects of draining on brown trout. A predictive model based on field and laboratory studies. Water Research 24, 59-65.

Geffard, O., 2001. Toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminés : évaluation chimique et biologique, biodisponibilité des contaminants étudiés. Université de Bordeaux 1, France, Bordeaux.

Gibet et Boillon, 2007. Le barrage de Poses. In: Plaquette d'information du Service de Navigation de la Seine (Ed.).

Gobeil, C., Silverberg, N., Sundby, B., Cossa, D., 1987. Cadmium diagenesis in Laurentian Trough sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 51, 589-596.

Gomez-Ariza, J.L., Giraldez, I., Sanchez-Rodas, D., Moralesm, E., 2000. Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments. Analytica Chimica Acta 414, 151-164.

Gonzalez, J.L., Chiffoleau, J.f., Miramand, P., Thouvenin, B., 1999. Le cadmium : comportement d'un contaminant métallique en estuaire In: (Ifremer), P.S.-A. (Ed.).

Gourlay, C., 2004. Biodisponibilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les écosystèmes aquatiques: influence de la matière organique naturelle et anthropique. Ecole Nationale du Gènie Rural, des Eaux et des Fôrets, Paris, France.

Grosbois, C., Meybeck, M., Horowitz, A., Ficht, A., 2006. The spatial and temporal trends of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in Seine River floodplain deposits (1994-2000). Sci Total Environ, 356, 22-37.

Guézennec, L., 1999. Hydrodynamique et transport en suspension du matériel particulaire fin dans la zone fluviale d'un estuaire macrotidale : l'exemple de l'estuaire de la Seine (France). Université de Rouen, Rouen, p. 240.

Guézennec, L., Dupont, J.P., Lafite, R., Meyer, R., Goujon, R., 1996. Comportement hydrodynamique des suspensions dans la partie amont de l'estuaire de Seine. *Journal de la Recherche Océanographique* 21(1-2), 53-58.

Guézennec, L., Romana L-A, Goujon R, M.R., 1999. Seine -Aval : un estuaire et ses problèmes. Programme Seine Aval ISBN 2-84433-028-2.

Hansen, D., Berry WJ, Mahony JD, Boothman WS, D.D., Robson DL, Ankley DGT, Ma D, Yan Q, Pesh CE., 1996. Predicting the toxicity of metal-contaminated field sediments using interstitial concentrations of metals and acid-volatile sulfide normalizations. *Environ Toxicol Chem* 15, 2080-2094.

Heijerick, D.G., Janssen, C.R., Karlen, C., Wallinder, I.O., Leygraf, C., 2002. Bioavailability of zinc in runoff water from roofing materials. Chemosphere 47 (10),, 1073-1080.

Hochella, J., F., M., Moore, J.N., Putnis, C.V., Putnis, A., Kasama, T., Eberl, D.D., 2005. Direct observation of heavy metal-mineral association from the Clark Fork River Superfund Complex: Implications for metal transport and bioavailability. Geochimica et Cosmochimica Acta 69, 1651-1663.

Horowitz, A., 1991. A Primer on Sediment-trace Element Chemistry. MI. USA: Lewis Publishers.

Horowitz, A.J., Loch, J.P.G., 1988. interpretation of bed sediment trace metal data: methods for dealing with the grain size effect. In: Chemical and biological characterization of sludges, sediments, dredge spoils, and drilling muds. American Society for Testing and Materials, Special Technical Publication, Philadelphia, Etats-Unis.

Huerta-Diaz, M., Morse, J.W., 1992. Pyritisation of trace metals in anoxic marine sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 56, 2681-2702.

Huerta-Diaz, M.A., Tessier, A., Carignan, R., 1998. Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. Applied Geochemistry 13, 213-233.

IREP.INERIS, 2009. IREP.ecologie.gouv.fr. In: La Direction Générale de la Prévention des Risques du Ministère de l'Ecologie, d.D.D., et de l'Energie (Ed.).

Jain, C.K., Ram, D., 1997. Adsorption of lead and zinc on bedsediments of the riverKali. Water Research 31, 154-162.

Johnston, R.K., 1993. Acid volatile sulfides and simultaneously extracted copper, lead, and zinc in sediments of Sinclair Inlet, Washington. Technical Report 1552. Naval Command Control and Ocean surveillance Center, RDT and E Division, San Diego, California.

Kalnejais, L.H., Martin, W.R., Bothner, M.H., 2010. The release of dissolved nutrients and metals from coastal sediments due to resuspension. Marine Chemistry 121, 224-235.

Kevin, G., Philip NO, Ramon JB, Celso G, NO., D.P., 2008. Sediment and contaminant sources and transfers in river basins. Sustainable Management of Sediment Resources. Elsevier 4, 83-135.

Kure, L.K., Forbes, T.L., 1997. Impact of bioturbation by Arenicola marina on the fate of particle-bound fluoranthene. Marine Ecology Progress series, 156, 157-166.

Lachambre, M., Fisson, C., 2007. La contamination chimique: quel risque en estuaire de Seine (Fiche-substance). GIP- Seine Aval.

Leleyter, L., Baraud, F., 2005. Evaluation de la mobilité des métaux dans les sédiments fluviaux du bassin de la Vire (Normandie, France) par extractions simples ou séquentielles. *C.R. Geoscience* 337, 571-579.

Lesourd, S., 2000. Processus d'envasement d'un estuaire macrotidal : zoom temporel du siècle à l'heure ; application à l'estuaire de la Seine. Université de Caen, Caen, p. 280.

Lesueur, P., Lafite, R., Durand, A., Laigne, l., Tessier, B., 2007. Etude du mélange et de dispersion des sédiments par l'utilisation de marqueurs particulaires dans l'estuaire de la Seine. In: 3., R.s.S.-A. (Ed.).

Lesven, L., 2008. Devenir des éléments traces métalliques au sein du sédiment, un compartiment clé de l'environnement aquatique. Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, France.

Lesven, L., Lourino-Cabana, B., Billon, G., Proix, N., Recourt, P., Ouddane, B., Fischer, J.C., Boughriet, A., 2009. Water-quality diagnosis and metal distribution in a strongly polluted zone of Deûle river (northern France). Water, Air and Soil Pollution 198, 31-44.

Leventhal, J., Taylor, C., 1990. Comparison of methods to determine degree of pyritization. Geochimica et Cosmochimica Acta 54, 2621-2625.

Lion, L.W., Altmann, R.S., Leckie, J.O., 1982. Trace metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: evaluation of contributions of Fe /Mn oxides and organic surface coatings. *Environ. Sci. Technol* 16, 660-666.

Loder, T.C., Lyons, W.B., Murray, S., Guinness, M., 1978. Silicate in anoxic porewaters and oxidation effects during sampling. Nature 273, 273-274.

Long, E.R., Field, L.J., MacDonald, D.D., 1998. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. Environmental Toxicology and Chemistry 17, 714-727.

Long, E.R., MacDonald, D.D., 1998. Perspective: recommended uses of empirically derived sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems.

Louriño-Cabana, B., 2010. Trace metal behaviour in aquatic systems contaminated by mining and metallurgical industries. Chemistry Department. University of Lille 1, Lille.

Lourino-Cabana, B., Lesven, L., Billon, G., Proix, N., Recourt, P., Ouddane, B., Fischer, J.C., Boughriet, A., 2010. Impacts of Metal Contamination in Calcareous Waters of Deûle River (France): Water Quality and Thermodynamic Studies on Metallic Mobility. Water, Air and Soil Pollution 206, 187-201.

Luoma, S., 1983. Bioavailability of Trace Metals to Aquatic Organisms - A Review. . *Sci Tot Environ* 28, 1-22.

Luoma, S., Rainbow, P., 2008. Metal Contamination in Aquatic Environments. . Cambridge University Press.

Luoma, S.N., Bryan, G.W., 1982. A statistical study of environmental factors controlling concentrations of heavy metals in the burrowing bivalve *Scrobicularia plana* and the polychaete *Nereis diversicolor*. Estuarine, Coastal and Shelf Science 15, 95-108.

Mandjiny, S., Zouboulis, A., Matis, K.A., 1995. Removal of cadmium from dilute solutions by Hydroxyapatite. I. Sorption studies. Separation Science and Technology 30, 2963-2978.

Marchat, D., 2005. Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique-étude cinétique et thermodynamique Université de Limoges.

Meybeck, M., Marsily, G., Fustec, E., 1998. La Seine et son basin: fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé. Elsevier Paris., 749.

Meybeck, M., Lestel, L., Bonté, P., Moilleron, R., Colin, J.L., Rousselot, O., Hervé, D., de-Pontevès, C., Grosbois, C., Thévenot, D.R., 2007. Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine river basin (France) following a DPSIR approach (1950-2005). Science of the Total Environment 375, 204-231.

Meybeck M., L.L., P. Bonté R. Moilleron J.L. Colin O. Rousselot D. Hervé C. de-Pontevès C. Grosbois D.R. Thévenot, , 2007. Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine river basin (France) following a DPSIR approach (1950-2005). Science of the Total Environment 375, 204-231.

Mikac, N., Niessen, S., Ouddane, B., Wartel, M., 1999. Speciation of mercury in sediments of the Seine estuary (France). Applied Organometallic Chemistry 13, 715-725.

Miller, J., Orbock Miller, S., 2007. Sediment-Trace Metal Interactions. In: Contaminated Rivers:. overview, 33-67.

Miramand, P., Guyot, T., Bustamante, P., 2003. Analyse des concentrations en Ag et en Cd dans les tissus de coquilles St Jacques (Pecten maximus) et de bulots (Buccinum undatum) prélevés en différents points des côtes françaises. In: Rapport Seine-Aval 2002 (Ed.). Application Recherche,, p. 12.

Miramand, P., Oger, C., Petit, F., 2001. La contamination métallique. . In: Programme Seine-Aval (Ed.). Editions IFREMER, Plouzané (France), p. 39p.

Miramand, P., Rybarczyk, H., Mouny, P., Guyot, T., Bessineton, C., Elkaim, B., Dauvin, J.C., 1999. Approche écosystémique de la contamination du compartiment biologique del'estuaire de Seine par les métaux lourds (Cd, Cu, Pb, Zn) : bilan (1995 - 1998). In: Rapport Seine-Aval 1998 (Ed.). thème 4, pp. 145-174.

Motelay-Massei, A., Garban, B., Carru, A.M., Ollivon, D., Teil M, J., Chevreuil, M., 2002. Rôle du compartiment atmosphérique dans l'apport aux écosystèmes en substances toxiques persistantes. . Rapport Seine-Aval 2001,, pp. 1-60.

Motelay-Massei A., G.B., Carru A.M., Ollivon D., Teil M.J. et Chevreuil M., , 2002. Rôle du compartiment atmosphérique dans l'apport aux écosystèmes en substances toxiques persistantes. . Rapport Seine-Aval 2001,, 1-60.

Newman, M.C., McIntosh, A.W., 1991. Metal Ecotoxicology: Concepts and Applications. Lewis Publishers, Chelsea, United Kingdom.

Nowak, B., Kari F, G., Kruger, H.G., 2001. The remobilization of metals from iron oxides and sediments by metal-EDTA complexes. *Wat. Air Soil Poll* 125, 243-257.

Ouddane, B., 1990. Comportement des éléments majeurs et mineurs dans un milieu soumis à des gradients physico-chimiques marqués : cas de l'estuaire de la Seine. Université de Lille I, Lille.

Ouddane, B., Abbasse, G., Halwani, J., Fischer, J.C., 2004. Determination of metal partitioning in porewater extracted from the Seine river estuary sediment (France). Journal of Environmental Monitoring 6, 1-12.

Ouddane, B., Boust, D., Martin, E., Fischer, J., Wartel, M., 2001. The post-depositional reactivity of iron and manganese in the sediments of a macrotidal estuarine system. *Estuaries and Coasts* 24, 1015-1028.

Paya-Perez, A., Sal, J., Mousty, F., 1993. Comparison of ICP-AES and ICP-MS for the analysis of trace elements in soil extracts. *Int. J. Environ. Chem* 51, 223-230.

Pellegrini D, Ausili A, Onorati F, Ciuffa G, Gabellini M, Bigongiari N, S., D.R., 1999. Characterization of harbour and coastal sediments: specific destinations of dredged material. *Aquatic Ecosystem Health & Management* 2, 455-464.

Pepe, M., Gaillard, A., Harrault, L., Groleau, A., Benedetti, M.F., 2008. Les métaux dissous en Seine à paris. Piren-seine, Paris.

Perdue, E.M., Koprivnjak, J.F., 2007. Using the C/N ratio to estimate terrigenous inputs of organic matter to aquatic environments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 73, 65-72.

Pernet-Coudrier, B., Clouzot, L., Varrault, G., Tusseau-Vuillemin, M. H.; Verger, A.; Mouchel, J.M., 2008. Dissolved organic matter from treated effluent of a major wastewater treatment plant: Characterization and influence on copper toxicity. Chemosphere 73 (4), 593-599.

Petersen, W., Wallmann, K., Pinglin, L., Schroeder, F., Knauth, H., 1995. Exchange of trace elements at the sediment-water interface during early diagenesis processes. Marine & Freshwater Research 46, 19-26.

Petersen, W., Willer, E., Willamowski, C., 1997. Remobilization of trace elements from polluted anoxic sediments after resuspension in oxic water. *Water, Air, and Soil Pollution* 99, 515-522.

Power, E., Chapman, P., 1992. Assessing sediment quality., USA.
Priadi, C., S., A., Pacini, S., Bonte, P., 2011. Urbanization impact on metals mobility in riverine suspended sediment: Role of metal oxides. International Journal of Environment Science and Technology 8 (1), 1-18.

Priadi, C.R., 2010. Caractéristiques des phases porteuses : métaux particulaires en Seine. Thèse de Doctorat, Paris Sud 11, France.

Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal, M., LÃ³pez-SÃ¡nchez, J.F., Rauret, G., 2008. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils. Environmental Pollution 152, 330-341.

Quantin, C., 2001. Incidence de la biodégradation des matières organiques sur le devenir des métaux et des contaminants organiques dans un sol nickelifère et un sédiment de rivière. Université Henry Poincaré - Nancy I, France.

Quevauviller, P., 1998. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. TrAC Trends in Analytical Chemistry 17, 289-298.

Quevauviller, P., Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Rubio, R., Ure, A., Muntau, H., 1997. The certification of the EDTA-extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Ni, Pb and Zn in sediment following a three-step sequential extraction procedure. CRM 601. european Commission / bcr information, Bruxelles, p. 54.

Quillet, L., Petit, F., Ratacjacz, M., Leloup, J., Laroche, E., 2005. Etude des communautés sulfato-réductrices (DSR) impliquées dans la production des sulfures, dans les sédiments anoxiques des vasières. In: Rapport programme Seine-Aval 1995/FIN1, t.m.-d., cycles des vases et contaminants associés (Ed.), Rouen, p. 43.

Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Sahuquillo, A., Barahona, E., Lachica, M., Ure, A.M., Davidson, C.M., Gomez, A., Lück, D., Bacon, J., Yli-Halla, M., Muntau, H., Quevauviller, P., 2000. Application of a modified BCR sequential extraction (three steps) procedure for the determination of extractable trace metals contents in a sewage sluge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic and EDTA extractable metal content. Journal of Environmental Monitoring 2, 228-233.

Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Sahuquillo, A., Davison, C., Ure, A., Quevauviller, P., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. Journal of Environmental Monitoring 1, 57-61.

Reeders, H., Devaate AB, FJ., S., 1989 The Filtration-Rate Of Dreissena-Polymorpha (Bivalvia) In 3 Dutch Lakes With Reference To Biological Water-Quality Management. Freshwater Biology 22, 133-141.

Reid, I., Frostick, L.E., 1994. Fluvial sediment transport and deposition. In: *Sediment Transport and Depositional Processes* (Ed. by K. Pye),. Blackwell Scientific Publications, Oxford., 89-155.

Rickard, D., Morse, J.W., 2005. Acid volatile sulfide (AVS). Marine Chemistry 97, 141-197.

Ringwood, A., de Lorenzo, M., Ross, P., Holland, A., 1997. Interpretation of Microtox solid-phase toxicity tests : the effects of sediment composition. . *Environ Toxicol Chem* 6, 1135-1141.

Robert-Sainte, P., Gromaire, M.C., De Gouvello, B., Saad, M.C., G., , 2009. Annual metallic flows in roof runoff from different materials: Test-bed scale in Paris conurbation. Environmental Science & Technology 43 (15), 5612-5618.

Rocha, N.C.C.D., Campos, R.C.D., Rossi, A.M., Moreira, E.L., Moure, G.T., 2002. Cadmium Uptake by Hydroxyapatite Synthetized in Different Conditions and Submitted to Thermal Treatment. Environmental Science and Technology 36, 1630-1635.

Ruiz, F., 2001. Trace metals in estuarine sediments from the southwestern Spanish Coast. Marine Pollution Bulletin 42, 482-490.

Saulnier, I., Mucci, A., 2000. Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. Applied Geochemistry 15, 191-210.

Schippers, A., Jorgensen, B.B., 2001. Oxidation of pyrite and iron sulfide by manganese dioxide in marine sediment. Geochimica et Cosmochimica Acta 65, 915-922.

Segues, C., 1998. Anciens et nouveaux réactifs pour la décontamination simultanée des métaux et de l'arsenic dans des sols de sites industriels. Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Sibley, P., Ankley GT, Cotter AM, L.E., 1996. Predicting chronic toxicity of sediments spiked with zinc : an evaluation of the acid-volatile sulfide model using life-cycle test with the midge, *Chironomus tentans*. *Environ Toxicol Chem* 15, 2102-2112.

Simpson, S.L., Apte, S.C., Batley, G.E., 2000. Effect of short-term resuspension events on the oxidation of cadmium, lead, and zinc sulfide phases in anoxic estuarine sediments. Environmental Science and Technology 34, 4533-4537.

Sposito, G., 1989. The chemistry of soils, New York - Oxford,.

Steinberg, S.M., Poziomek, E.J., Engelmann, W.H., Rogers, K.R., 1995. A review of environmental applications of bioluminescence measurements. Chemosphere 30, 2155-2197.

Sutherland, R., Tack, F., 2007. Sequential extraction of lead from grain size fractionated river sediments using the optimized BCR procedure. Water, Air, & Soil Pollution 184 (1), 269-284.

Tack, F.M.G., Verloo, M.G., 1995. Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 59, 225-238.

Taillefert, M., Lienemann, C.-P., Gaillard, J.F., Perret, D., 2000. Speciation, reactivity, and cycling of Fe and Pb in a meromictic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 169-183.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., 1988. Partitioning of Trace Metals in Sediments. In: Allen, J.R.K.a.H.E. (Ed.). Metal Speciation : Theory, Analysis and Application. Lewis, Chelsea, pp. 183-194.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry 51, 844-851.

Thévenot, D., Lestel, L., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Gonzalez, J., Meybeck, M., 2009. Les Metaux dans le bassin de la Seine. In: Piren-Seine, editor. Eau Seine Normandie. 7, Paris, .

Thévenot D, L.L., Tusseau-Vuillemin M-H, Gonzalez JL, Meybeck M. , 2009. Les Metaux dans le bassin de la Seine. In: Piren-Seine, editor. Eau Seine Normandie. 7, Paris, .

Thévenot, D.R., Meybeck, M., L., L., 2002. Métaux lourds : des bilans en mutation. . PIREN-Seine 1998-2001.

Thévenot, D.R., Moilleron R., Lestel L., G.M.-C., Rocher V., Cambier P., Bonté, P., Colin J.-L., De Pontevès C. and Meybeck M., , 2007. Critical budget of metal sources and pathways in th e Seine river basin (1994 - 2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. . Sci. Total Environ. 375 (1-3) :, 180-203.

Thouvenin, B., Boutier B., Chiffoleau J.F., Gonzalez J.L., R.L.A., Auger D.,, Averty B., C.E., Crochet S., Truquet I., 2004. Contribution à l'étude de la dynamique et de la spéciation des contaminants. . Rapport Seine-Aval 2003, thème 1, 153.

Tissier, C., Morvan C., Bocquené G., G.H., James A. et Marchand M. , 2005. Les substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE). Fiches de synthèse. Rapport interne Ifremer [en ligne.

Toumazis, 1995. Environmental impact associated with the dumping of dredgeg material at sea. A study for the limassol port extension works. Water Science and Technology, 32, 151-158.

Truhaut R., 1977. Ecotoxicology : objectives, principles, and perspectives. *Ecotox Envir Saf* 1, 151-173.

Tusseau-Vuillemin, M.H., Gourlay, C., Lorgeoux, C., Mouchel, J.M., Buzier, R., Gilbin, R., Seidel, J.L., Elbaz-Poulichet, F., 2007. Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine River basin. Science of The Total Environment 375 (1-3), 244-256.

Ure, A.M., Davidson C.M., 2002. Chemical Speciation in the Environment. Blackwell Publishing, Oxford, Royaume-Uni. .

Ure, A.M., Quevauviller, P., Muntau, H., Griepink, B., 1993. Speciation of heavy metals in solids and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 51, 135-151.

van den Berg, G.A., Meijers, G.G.A., van der Heijdt, L.M., Zwolsman, J.J.G., 2001. Dredging-related mobilisation of trace metals: a case study in The Netherlands. Water Research 35, 1979-1986.

van Griethuysen, C., de Lange, H.J., van den Heuij, M., de Bies, S.C., Gillissen, F., Koelmans, A.A., 2006. Temporal dynamics of AVS and SEM in sediment of shallow freshwater floodplain lakes. Applied Geochemistry 21, 632-642.

Vanthuyne, M., Maes, A., 2006. Metal speciation in sulphidic sediments: A new method based on oxidation kinetics modeling in the presence of EDTA. *Sci. Tot. Environ* 367, 405-417.

Ventura, S.n.P.M., Marques, C.S., Rosatella, A.A., Afonso, C.A.M., GonÃ§alves, F., Coutinho, J.o.A.P., 2012. Toxicity assessment of various ionic liquid families towards Vibrio fischeri marine bacteria. Ecotoxicology and Environmental Safety 76, 162-168.

Verney, R., 2006. Processus de contrôle de la dynamique des sédiments cohésifs -Mesurés in situ, mesures expérimentales et modélisation - Application à l'estuaire de Seine. . Universite de Rouen,, Rouen.

Vrel, 2009. L'enregistrement sédimentaire au cours des dernières décennies et ses forçages dans la partie fluviale de l'estuaire de la Seine : L'exemple d'une darse du port de Rouen. In: Master, M.d. (Ed.). 2 DYGEC de l'Université de Rouen.

Yousfi, I., Bermond, A., 1997. Chemical reactivity of trace metals in two polluted soils as affected by a reducing compound. *Environ. Technol* 18(2), 139-149.

Yu, F., Zong, Y., , Lloyd, J.M., Huang, G., , Leng, M.J., Kendrick, C., Lamb, A.L., W.S., Y., 2010. Bulk organic δ13C and C/N as indicators for sediment sources in the Pearl River delta and estuary, southern China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 87 :, 618-630.

Yu, K.-C., Tsai, L.-J., Chen, S.-H., Ho, S.-T., 2001. Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments. Water Research 35, 4086-4094.

Yuan, C., Shi, J., He, B., Liu, J., Liang, L., Jiang, G., 2004. Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. Environment International 30, 769-783.

Zeng, Q.R., Sauvé, S., Aleen, H.E. , Hendershot W.H., 2004. Recycling EDTA solutions used to remediate metal-polluted soils. *Environ. Poll* 133 (2), 225-231.

Annexes

Annexe 1 : Concentration des éléments traces métalliques dans les sédiments superficiels au niveau de l'estuaire dans différents périodes de l'année.

Annexe 2 : Evolution des concentrations en éléments traces métalliques lors des expériences de remise en suspension.

Annexe 3 : Tableaux de corrélations entre les différents paramètres (StatBox).

Annexe 4 : Evolution des concentrations en éléments traces métalliques lors des expériences d'adsorption sur les phases solides sédimentaires.

Annexe 4 : Profile of trace metals accumulation in core sediment from Seine River Estuary (Docks basin). Hamzeh M., Ouddane B., El-daye M., Halwani J. 2012, *Environmental Technology.*

Annexe 1

Concentration µg/g de sédiments	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Sr	V	Zn	Ni
Février									
Poses	0,95	53,00	51,00	455,00	62,00	207,00	42,00	202,00	22,95
Oissel	2,00	67,00	84,00	530,00	101,00	213,00	46,00	269,00	20,33
La Bouille	2,27	50,00	45,00	290,00	54,00	186,00	24,00	156,00	18,91
Duclair	0,92	52,00	35,00	522,00	51,00	219,00	63,00	65,00	27,57
Caudebec	1,01	33,00	6,00	266,00	9,00	222,00	19,00	36,00	6,47
Quillebeuf	0,91	36,00	11,00	295,00	16,00	218,00	26,00	52,00	10,36
Vasière Nord	0,93	62,00	29,00	357,00	36,00	273,00	47,00	106,00	18,21
Mai									
Poses	1,30	69,00	73,00	606,00	67,00	217,00	58,00	263,00	28,89
Oissel	2,51	59,00	59,00	358,00	70,00	204,00	30,00	195,00	11,76
La Bouille	0,98	42,00	31,00	410,00	40,00	229,00	31,00	132,00	17,08
Duclair	1,01	32,00	15,00	358,00	21,00	233,00	23,00	74,00	11,14
Caudebec	0,99	33,00	9,00	313,00	13,00	240,00	23,00	47,00	8,25
Quillebeuf	1,00	44,00	16,00	378,00	22,00	281,00	32,00	66,00	13,65

Vasière Nord	1,00	64,00	27,00	537,00	38,00	336,00	52,00	103,00	20,62
Août									
Poses	4,11	80,00	106,00	421,00	93,00	242,00	41,00	321,00	25,00
Oissel	4,87	85,00	87,00	385,00	106,00	248,00	30,00	293,00	26,00
La Bouille	0,65	42,00	28,00	420,00	41,00	274,00	29,00	131,00	13,00
Duclair	0,59	35,00	12,00	312,00	19,00	279,00	23,00	59,00	8,00
Caudebec	0,67	51,00	20,00	414,00	31,00	326,00	36,00	86,00	13,00
Quillebeuf	5,02	90,00	92,00	406,00	112,00	263,00	32,00	308,00	26,00
Vasière Nord	0,53	56,00	28,70	339,00	31,00	321,00	37,00	82,00	12,00
Décembre									
Poses	6,17	98,00	133,00	420,00	138,00	249,00	54,00	448,00	31,00
Oissel	3,17	67,00	60,00	390,00	73,00	253,00	22,00	181,00	21,00
La Bouille	0,65	41,00	23,00	377,00	34,00	298,00	26,00	99,00	11,00
Duclair	0,56	42,00	14,00	370,00	22,00	356,00	25,00	70,00	9,00
Caudebec	0,56	38,00	13,00	343,00	20,00	317,00	25,00	65,00	9,00
Quillebeuf	1,36	38,00	9,00	259,00	12,00	276,00	21,00	32,00	6,00
Vasière Nord	1,06	82,00	38,00	367,00	48,00	336,00	55,00	132,00	16,00

Annexe 1.1 Concentration des éléments traces métalliques en µg/g des sédiments superficiels dans différents périodes de l'année

Annexe 2

Temps	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
0	0,14	0,32	2,81	1,64	4,57	0,14	0,35
1 min	0,08	0,32	3,05	1,60	6,96	0,16	0,28
2 min	0,05	0,32	2,79	1,46	5,65	0,20	0,29
3 min	0,08	0,30	2,82	1,48	8,67	0,26	0,39
5 min	0,05	0,28	2,57	1,22	5,34	0,14	0,33
10 min	0,05	0,28	2,97	1,24	5,22	0,15	0,38
15 min	0,05	0,28	2,78	1,11	5,58	0,21	0,33
30 min	0,52	0,29	2,71	1,09	5,31	0,36	1,13
1 h	0,14	0,27	3,25	1,27	7,67	0,33	0,68
2 h	0,05	0,26	2,73	0,97	5,72	0,15	0,69
3 h	0,09	0,27	2,67	0,81	4,53	0,10	0,41
4 h	0,36	0,29	6,44	2,15	5,78	1,66	1,59
5 h	0,49	0,27	2,81	0,78	4,68	0,30	1,28
6 h	0,05	0,28	2,77	0,83	4,58	0,27	1,17
7 h			2,65	1,07	5,24	0,29	1,25
1 j	0,05	0,30	2,82	1,19	5,53	0,39	1,33
2 j	0,08	0,32	2,99	1,63	8,10	0,35	1,63
3 j	0,05	0,30	2,89	1,06	5,50	0,19	1,47
4 j	0,04	0,27	2,90	1,15	6,22	0,19	1,07
5 j	0,16	0,28	2,94	1,45	7,77	0,89	1,26
6 j	0,05	0,23	2,90	1,15	6,05	0,22	1,19
7 j	0,06	0,24	2,95	1,35	7,04	0,68	0,70
8 j	0,07	0,24	3,10	1,51	8,60	0,24	0,85
9 j	0,06	0,21	3,07	1,53	8,09	0,28	0,68
10 j	0,34	0,05	4,30	-0,46	2,83	0,43	0,45
	0,11	0,19	3,07	1,41	8,59	0,57	0,48

Annexe 2. 1. Evolution de la concentration en métaux traces en µg/L pour une remise en suspension de 200 mg de sédiment de Poses dans un litre d'eau en fonction du temps

Temps	Cr	Ni	Co	Cu	Zn	Cd	Pb
0	0,14	1,21	0,20	1,57	9,57	0,19	0,20
1 min	0,16	1,21	0,21	1,54	9,81	0,16	0,17
2 min	0,40	3,63	0,26	3,28	23,34	1,55	2,45
3 min	0,14	1,32	0,23	2,18	14,03	0,22	0,98
5 min	0,34	1,22	0,21	1,51	9,73	0,14	0,16
10 min	0,27	1,33	0,20	1,60	12,12	0,18	0,72
15 min	0,08	1,34	0,23	1,71	10,69	0,22	0,12
30 min	0,08	1,42	0,23	1,54	11,25	0,13	0,13
1 h	0,05	1,08	0,19	2,70	9,73	0,11	0,18
2 h	0,05	1,39	0,24	1,38	10,33	0,13	0,24
3 h	0,05	1,19	0,21	1,24	9,57	0,13	0,18
4 h	1,18	1,40	0,19	1,07	6,12	0,06	0,33
5 h	1,13	1,11	0,18	1,07	5,52	0,08	0,06
6 h	0,05	1,33	0,23	1,30	9,54	0,09	0,24
7 h	0,05	1,20	0,21	1,32	8,03	0,07	0,20
1 j	0,05	1,27	0,22	1,43	9,39	0,08	0,34
2 j	0,05	1,33	0,20	1,92	9,28	0,14	0,25
3 j	1,24	6,10	0,49	2,44	15,00	0,32	0,73
4 j	0,05	1,38	0,19	2,14	14,09	0,17	0,23
5 j	0,05	1,48	0,20	3,06	10,81	0,28	0,93
6 j	0,05	1,45	0,19	2,48	10,51	0,22	0,55
7 j	0,05	1,41	0,18	2,54	8,68	0,22	0,77
8 j	0,05	1,48	0,18	3,01	10,70	0,27	0,28
9 j	0,05	1,64	0,19	3,09	10,92	0,28	0,97
10 j	0.05	1,47	0,17	3,05	11,73	0,29	0,35
11	0.05	1,56	0,17	3,23	8,93	0,29	0,32

Annexe 2.2. Evolution de la concentration en métaux traces en µg/L pour une remise en suspension de 400 mg de sédiment de Poses dans un litre d'eau en fonction du temps

Temps	Cr	Ni	Co	Cu	Zn	Cd	Pb
0	0,05	1,09	0,19	1,44	11,65	0,09	0,38
1 min	0,05	1,10	0,15	1,18	9,70	0,08	0,28
2 min	0,05	0,77	0,15	0,95	9,11	0,05	0,17
3 min	0,05	0,79	0,16	0,94	37,00	0,04	0,16
5 min	0,05	0,79	0,16	0,92	7,29	0,05	0,13
10 min	0,05	0,78	0,16	0,89	6,60	0,03	0,14
15 min	0,05	0,95	0,18	1,55	9,11	0,07	0,35
30 min	0,05	0,91	0,18	0,98	8,33	0,04	0,20
1 h	0,05	0,84	0,17	0,83	7,45	0,03	0,16
2 h	0,05	0,98	0,19	0,80	7,12	0,03	0,18
3 h	0,05	1,02	0,22	0,84	8,21	0,04	0,21
4 h	0,05	1,02	0,21	0,78	7,16	0,03	0,22
5 h	0,05	0,89	0,19	0,64	6,76	0,03	0,20
6 h	0,05	1,05	0,21	0,70	7,03	0,03	0,22
7 h	0,05	1,02	0,21	0,76	8,21	0,04	0,26
1 j	0,05	1,22	0,28	0,82	7,59	0,03	0,36
2 j	0,05	1,48	0,34	1,73	9,48	0,05	0,55
3 j	0,05	1,65	0,34	2,37	11,53	0,08	0,54
4 j	0,05	1,93	0,40	2,61	12,28	0,12	0,63

Annexe 2.3. Evolution de la concentration en métaux traces en µg/L pour une remise en suspension de 1g de sédiment de Poses dans un litre d'eau en fonction du temps

Temps	Cr	Ni	Co	Cu	Zn	Cd	Pb
0	0,05	0,66	0,14	0,93	9,51	0,03	0,22
1 min	0,16	1,36	0,17	1,20	15,01	0,07	1,23
2 min	0,05	1,18	0,17	1,00	11,02	0,06	0,26
3 min	0,05	1,01	0,16	0,88	8,72	0,03	0,22
5 min	0,05	0,92	0,16	1,10	7,03	0,02	0,19
10 min	0,05	0,99	0,16	0,80	8,11	0,03	0,34
15 min	0,05	1,00	0,17	0,82	8,92	0,03	0,34
30 min	0,05	1,11	0,18	0,81	7,78	0,03	0,27
1 h	0,05	1,10	0,18	0,71	6,04	0,02	0,24
2 h	0,05	1,14	0,18	0,68	7,02	0,02	0,24
3 h	0,05	1,19	0,19	0,67	7,17	0,02	0,27
4 h	0,05	1,32	0,21	0,71	6,24	0,02	0,26
5 h	0,05	1,35	0,21	0,75	9,10	0,02	0,44
6 h	0,05	1,37	0,22	0,68	6,43	0,02	0,30
7 h	0,05	1,57	0,31	1,20	8,05	0,09	0,52
1 j	0,05	1,57	0,30	1,74	8,25	0,04	0,55
2 j	0,05	1,77	0,34	2,00	9,33	0,04	0,56
3 j	0,05	1,96	0,34	2,36	10,34	0,07	0,56
4 j	0,15	2,19	0,36	2,72	11,20	0,09	0,59
5 j	0,09	2,33	0,37	3,23	12,47	0,12	0,89
6 j	0,10	2,39	0,37	3,62	11,77	0,15	0,60
7 j	0,72	2,87	0,38	4,02	16,54	0,20	0,66
8 j	0,23	2,78	0,37	4,92	16,42	0,31	0,69
9 j	0,21	2,68	0,36	4,96	14,86	0,30	0,57
10 j	0,24	2,72	0,35	5,13	29,70	0,33	0,60
11 j	0,25	2,82	0,36	5,40	15,44	0,35	0,63

Annexe 2.4. Evolution de la concentration en métaux traces en µg/L pour une remise en suspension de 5 g de sédiment de Poses dans un litre d'eau en fonction du temps

Vitesse d'agitation faible							
Temps	**Cr**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Cd**	**Pb**
2 min	1,93	0,50	2,92	1,71	8,85	0,28	0,45
5 min	1,75	0,48	2,54	1,32	4,96	0,13	0,54
10 min	2,06	0,51	5,40	3,21	16,00	0,99	0,92
15 min	1,66	0,47	2,28	1,23	4,18	0,06	0,16
1 h	2,05	0,48	2,38	1,32	6,18	0,08	0,60
2 h	1,74	0,51	2,32	1,15	4,90	0,07	0,37
3 h	1,92	0,51	2,42	1,23	5,28	0,15	0,80
4 h	1,83	0,46	2,09	1,30	5,89	0,37	0,72
5 h	2,13	0,49	2,29	1,15	4,95	0,13	0,88
6 h	1,84	0,49	2,22	1,26	5,22	0,08	0,52
7 h	2,05	0,53	2,83	2,26	6,50	0,18	1,01
1 j	1,90	0,51	2,40	1,35	4,42	0,08	0,57
2 j	1,93	0,51	2,43	1,52	5,14	0,14	0,66
Vitesse d'agitation forte							
1 min	1,81	0,45	2,28	1,50	2,27	0,21	0,28
3 min	1,91	0,46	2,76	1,65	3,11	0,37	0,67
5 min	1,90	0,45	1,93	1,60	5,37	0,34	1,26
10 min	1,87	0,45	1,90	1,30	3,14	0,19	0,26
15 min	2,08	0,47	2,15	1,73	2,69	0,29	0,37
30 min	1,91	0,47	2,70	1,69	3,85	0,38	0,69
1 h	2,01	0,50	5,77	2,40	5,80	0,99	0,50
2 h	1,92	0,47	2,31	1,20	1,74	0,05	0,19
3h	1,95	0,47	1,94	1,26	4,06	0,15	0,28
4 h	2,20	0,46	1,86	1,23	2,07	0,20	0,21
6 h	2,03	0,49	1,92	1,73	1,94	0,10	0,22
1 j	2,07	0,52	2,19	1,65	4,72	0,12	0,48
3 j	2,25	0,52	2,39	2,15	8,07	0,14	0,65
4 j	2,61	0,48	2,24	1,80	5,86	0,15	0,37
6 j	2,54	0,51	2,73	2,37	6,97	0,15	0,65
7 j	2,62	0,46	2,29	2,85	5,52	0,10	0,23
8 j	2,08	0,46	2,11	2,15	9,25	0,17	0,32

Annexe 2.5. Evolution de la concentration en métaux traces en µg/L pour une remise en suspension de 1 g de sédiment de Oissel dans un litre d'eau en fonction du temps avec deux vitesses d'agitation

Temps	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
0 min	3,46	0,85	6,23	1,69	20,64	0,25	0,59
1 min	4,79	0,88	12,52	4,20	20,58	0,23	0,87
3 min	3,50	0,83	5,72	1,38	18,26	0,16	0,55
5 min	3,64	0,85	5,79	2,71	11,26	0,44	0,67
15 min	3,56	0,84	5,74	1,65	22,04	0,14	0,60
30 min	3,89	0,91	7,97	2,34	9,13	0,19	0,52
1 h	3,69	0,86	5,57	1,21	4,25	0,14	0,18
2 h	3,67	0,86	5,35	1,39	14,58	0,22	0,97
4 h	3,77	0,89	6,09	2,11	5,60	0,05	0,26
6 h	3,82	0,89	5,34	1,21	18,00	0,06	0,26
Arrêt d'agitation							
0 min	4,19	0,84	6,51	3,02	6,78	0,12	0,61
1 min	4,24	0,83	6,55	2,99	5,93	0,44	0,27
3 min	4,24	0,83	6,51	2,95	9,99	0,09	0,37
15 min	4,18	0,81	6,40	2,91	8,87	0,09	0,36
30 min	4,96	0,85	7,14	3,36	12,87	0,18	1,49
1 h	4,34	0,83	6,59	2,79	5,48	0,08	0,30
2 h	4,57	0,82	6,53	2,87	4,57	0,07	0,18

Annexe 2.6. Evolution de la concentration en métaux traces en µg/L pour une remise en suspension de 1 g de sédiment de Risle dans un litre d'eau en fonction du temps

	Cr	Co	Cu	Zn	Cd	Pb	Ni
0 min	0,35	0,59	1,53	5,40	0,31	0,55	1,99
2 min	0,56	0,60	1,34	3,62	0,19	0,21	2,07
3 min	0,06	0,58	1,51	4,23	0,21	0,17	1,67
5 min	0,18	0,56	1,38	3,99	0,22	0,25	1,70
10 min	0,21	0,58	1,34	4,20	0,32	1,23	1,69
15 min	0,79	0,33	0,30	2,32	0,14	0,59	1,79
30 min	0,80	0,38	0,89	2,68	0,15	0,42	1,34
1h	0,61	0,68	2,63	7,63	0,29	1,29	2,19
2h	0,35	0,56	2,42	4,54	0,23	0,86	2,21
3h	0,86	0,46	1,39	3,97	0,23	0,58	1,75
4h	0,87	0,67	2,35	7,02	0,40	1,96	2,08
5h	0,66	0,65	2,45	6,26	0,19	0,87	2,26
7h	0,41	0,68	1,86	4,00	0,20	0,48	1,93
1j	1,09	0,39	1,15	3,04	0,16	0,25	2,50
			Arrêt d'agitation				
0 min	1,45	0,57	2,09	3,60	0,27	0,28	1,92
1 min	0,88	0,63	2,28	2,59	0,20	0,32	1,89
2 min	0,75	0,62	2,18	2,01	0,21	0,21	3,07
3 min	0,80	0,58	1,85	2,08	0,22	0,19	1,97
5 min	0,64	0,54	1,29	2,19	0,23	0,28	1,50
10 min	1,51	0,47	1,00	1,42	0,17	0,21	1,40
15 min	1,01	0,32	0,66	1,62	0,20	0,50	1,05
30 min	2,19	0,41	0,97	1,75	0,18	0,42	1,33
2h	0,73	0,47	0,62	1,29	0,14	0,37	1,49
3h	2,95	0,39	1,73	10,08	0,23	1,15	3,73
4h	1,70	0,65	2,18	7,41	0,19	0,52	3,50
6h	0,96	0,66	2,32	2,63	0,21	0,23	2,41
1j	0,35	0,54	2,27	1,69	0,16	0,25	2,08
2j	0,84	0,32	1,62	1,43	0,06	0,24	2,47
3j	1,38	0,32	1,21	2,13	0,14	0,28	1,42
			Arrêt d'agitation				
0	0,65	0,29	1,04	1,05	0,07	0,06	2,31
1	0,85	0,26	2,12	4,65	0,06	0,22	1,77
2	0,55	0,53	3,06	4,64	0,19	0,21	2,73
5	0,42	0,60	3,25	6,04	0,27	0,29	2,47
10	0,48	0,61	3,21	6,55	0,24	0,30	2,45
15	0,67	0,22	0,47	1,06	0,05	0,06	2,52
30	0,13	-0,03	0,98	1,53	0,08	0,02	1,50
1h	0,50	0,61	3,68	7,39	0,19	1,10	2,49
2h	0,78	0,35	2,16	5,33	0,23	0,26	2,36
3h	4,58	0,58	5,67	6,28	0,26	0,54	2,30
1j	0,34	0,60	5,12	6,37	0,28	0,33	2,42

Annexe 2.7. Evolution de la concentration en métaux traces en µg/L pour une remise en suspension d'une masse de 500 g de sédiment de Risle dans un litre d'eau en fonction du temps d'agitation de la surface

Annexe 3

	Cd	Cr	Cu	Li	Pb	V	Zn	Ni	Hg
Cd	1,0	**0,793**	**0,879**	**0,512**	**0,878**	0,133	**0,863**	**0,652**	- 0,368
Cr		1,0	**0,885**	**0,754**	**0,888**	**0,592**	**0,859**	**0,809**	- 0,277
Cu			1,0	**0,701**	**0,980**	**0,453**	**0,985**	**0,830**	- 0,282
Li				1,0	**0,677**	**0,700**	**0,673**	**0,699**	- 0,184
Pb					1,0	**0,437**	**0,966**	**0,833**	- 0,275
V						1,0	**0,411**	**0,706**	0,094
Zn							1,0	**0,802**	- 0,273
Ni								1,0	- 0,074
Hg									1,0

Annexe 3.1. Matrice de corrélation calculée entre les teneurs en éléments métalliques déterminées dans les sédiments superficiels de l'estuaire de la Seine

	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Al	Ca	Fe	Hg
Cr	1,0	**0,887**	**0,507**	**0,679**	**0,914**	**0,793**	- 0,136	- 0,069	- 0,162	**0,577**	**0,461**
Cu		1,0	0,164	**0,518**	**0,873**	**0,856**	- 0,360	- 0,286	- 0,115	0,351	**0,570**
Mn			1,0	0,381	0,369	0,144	**0,459**	0,314	0,039	**0,576**	- 0,077
Ni				1,0	**0,711**	**0,768**	- 0,148	- 0,070	**- 0,440**	0,352	0,201
Pb					1,0	**0,848**	- 0,240	- 0,293	- 0,346	0,405	**0,581**
Zn						1,0	- 0,400	- 0,283	- 0,293	0,206	**0,467**
Cd							1,0	**0,725**	0,065	**0,515**	**- 0,481**
Al								1,0	0,383	**0,510**	- 0,281
Ca									1,0	- 0,171	0,124
Fe										1,0	- 0,160
Hg											1,0

Annexe 3.2. Matrice de corrélation calculée entre les teneurs en éléments métalliques déterminées dans les sédiments de la carotte prélevée à Rouen

	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Al	Ca	Fe	Hg
Co	1,0	0,291	**0,896**	0,187	**0,895**	**0,821**	**0,620**	- 0,116	0,468	**0,710**
Cr		1,0	0,009	**0,992**	- 0,053	- 0,204	- 0,281	- 0,418	- 0,348	- 0,016
Cu			1,0	- 0,107	**0,957**	**0,954**	**0,677**	- 0,161	**0,562**	**0,789**
Ni				1,0	- 0,168	- 0,317	- 0,368	- 0,378	- 0,410	- 0,123
Pb					1,0	**0,946**	**0,766**	- 0,041	**0,607**	**0,809**
Zn						1,0	**0,728**	- 0,034	**0,593**	**0,767**
Al							1,0	0,316	**0,899**	**0,780**
Ca								1,0	0,505	- 0,204
Fe									1,0	**0,586**
Hg										1,0

Annexe 3.3. Matrice de corrélation calculée entre les teneurs en éléments métalliques déterminées dans les sédiments de la carotte prélevée à La Risle

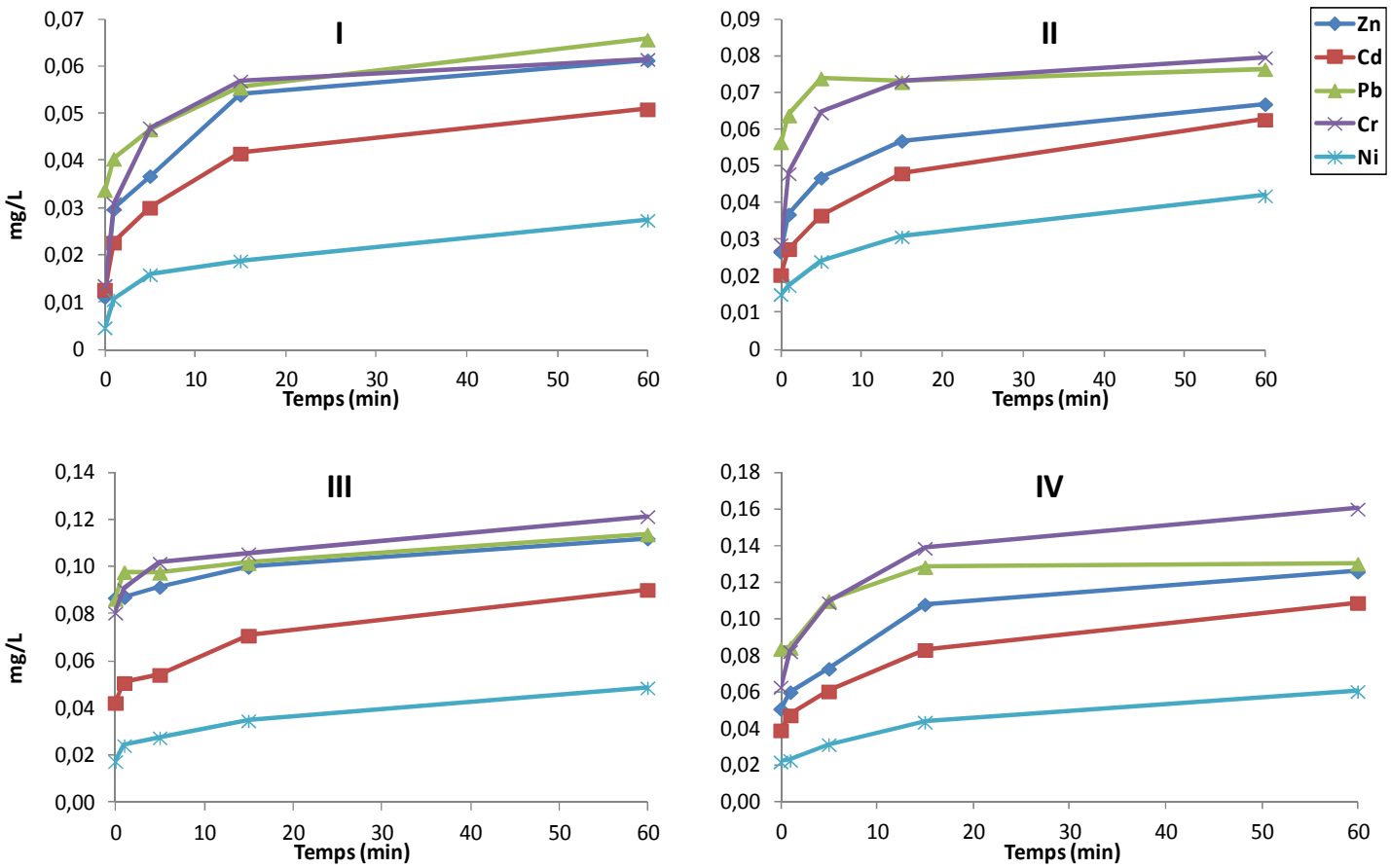
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn	Ni	microtox	IT	NH3	SEM	coro	SEM/AVS
Cd	1,0	0,788	**0,988**	**0,940**	**0,988**	**0,978**	**0,973**	0,666	**0,964**	**0,907**	**0,962**	**0,937**	**1,000**
Cr		1,0	0,862	0,795	0,871	0,844	**0,899**	0,665	0,842	0,729	**0,922**	0,530	0,799
Cu			1,0	**0,934**	**0,998**	**0,995**	**0,984**	0,649	**0,952**	**0,932**	**0,985**	**0,886**	**0,990**
Mn				1,0	**0,941**	**0,919**	**0,932**	0,530	**0,941**	0,827	**0,913**	0,856	**0,944**
Pb					1,0	**0,988**	**0,992**	0,681	**0,968**	**0,908**	**0,991**	0,877	**0,991**
Zn						1,0	**0,963**	0,585	**0,920**	**0,962**	**0,969**	**0,890**	**0,980**
Ni							1,0	0,751	**0,985**	0,853	**0,996**	0,832	**0,976**
microtox								1,0	0,783	0,384	0,738	0,489	0,664
IT									1,0	0,781	**0,967**	0,840	**0,966**
NH3										1,0	0,870	0,876	**0,908**
SEM											1,0	0,809	**0,966**
coro												1,0	**0,931**
SEM/AVS													1,0

Annexe 3.4. Matrice de corrélation calculée entre les teneurs en éléments métalliques et les indices toxicologiques calculés dans les sédiments superficiels de l'estuaire de la Seine

	Hg	Cd	Pb	Zn	Cu	microtox	SEM
Hg	1,0	- 0,470	0,705	0,529	0,686	0,138	0,662
Cd		1,0	- 0,031	0,075	0,087	0,686	0,248
Pb			1,0	**0,812**	**0,860**	0,275	0,661
Zn				1,0	**0,961**	0,417	0,734
Cu					1,0	0,509	**0,857**
microtox						1,0	**0,809**
SEM							1,0

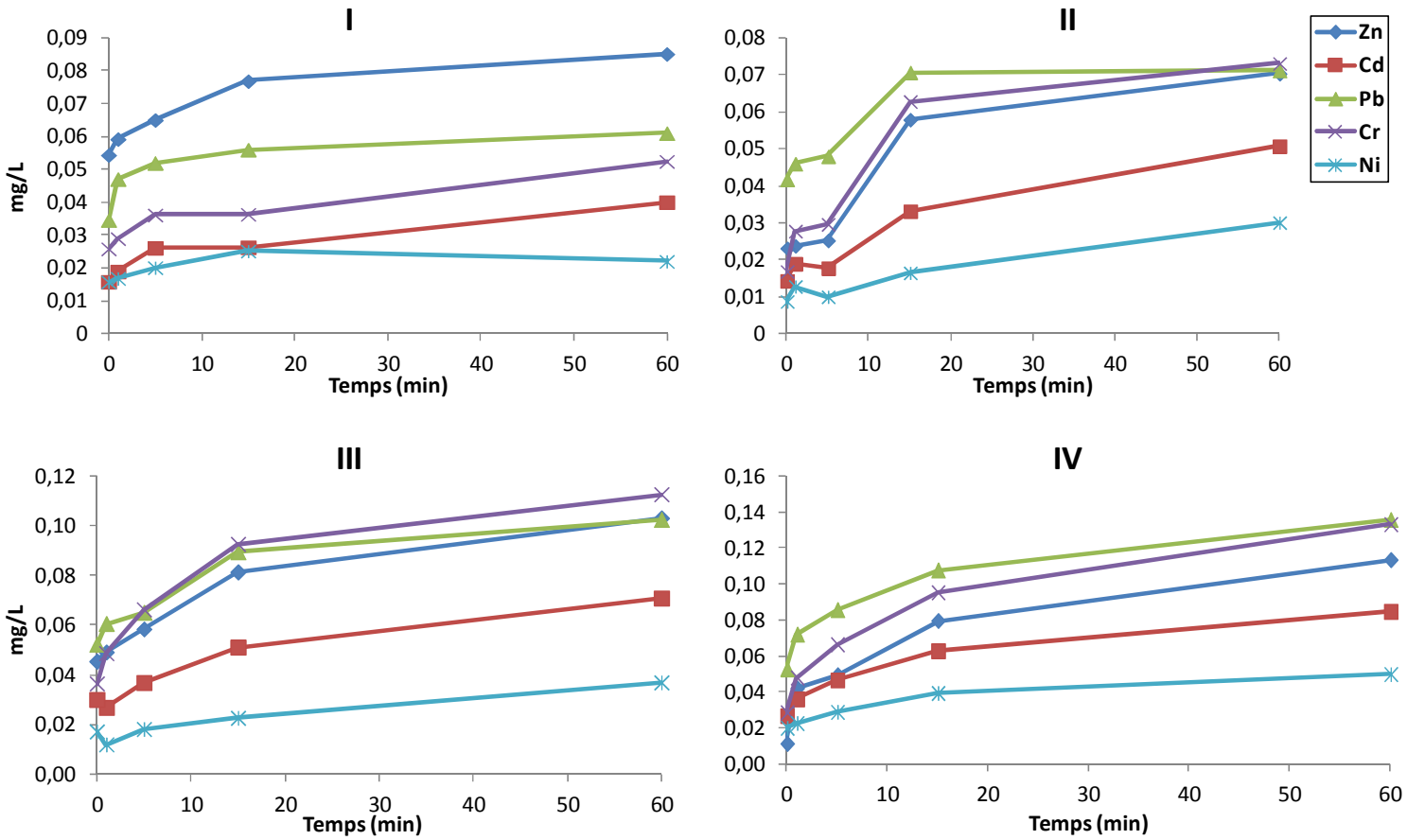
Annexe 3.5. Matrice de corrélation calculée entre les teneurs en éléments métalliques et les indices toxicologiques calculés dans les sédiments de la carotte prélevée à Rouen

Annexe 4



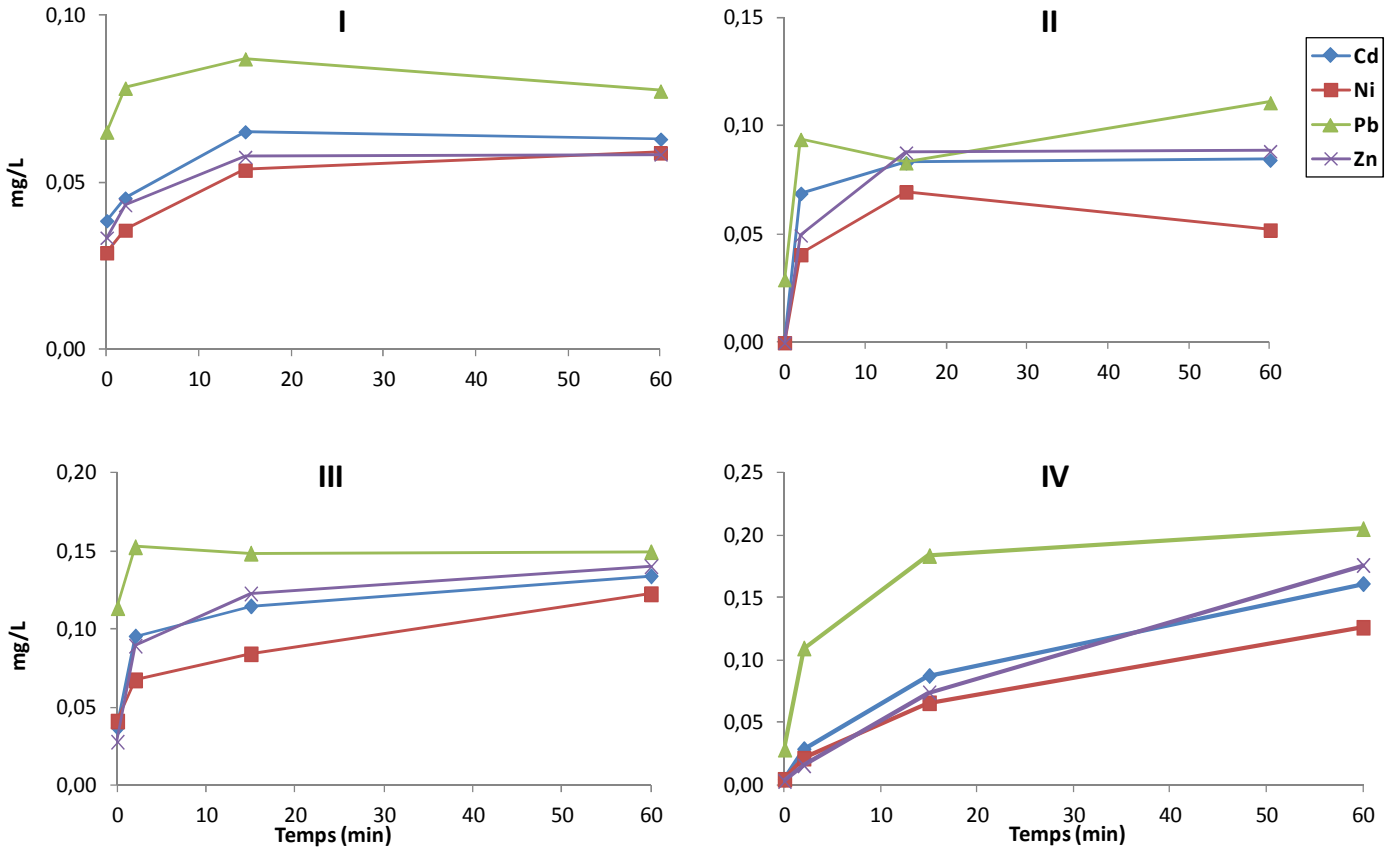
Annexe 4.1. Concentration en métaux traces adsorbés par 1g de sédiments de Poses dans un litre d'eau en fonction du temps d'agitation

(I : 80 µg/L, II : 100 µg/L, III : 150 µg/L et IV : 200 µg/L de Zn, Cd, Ni, Pb et Cr)



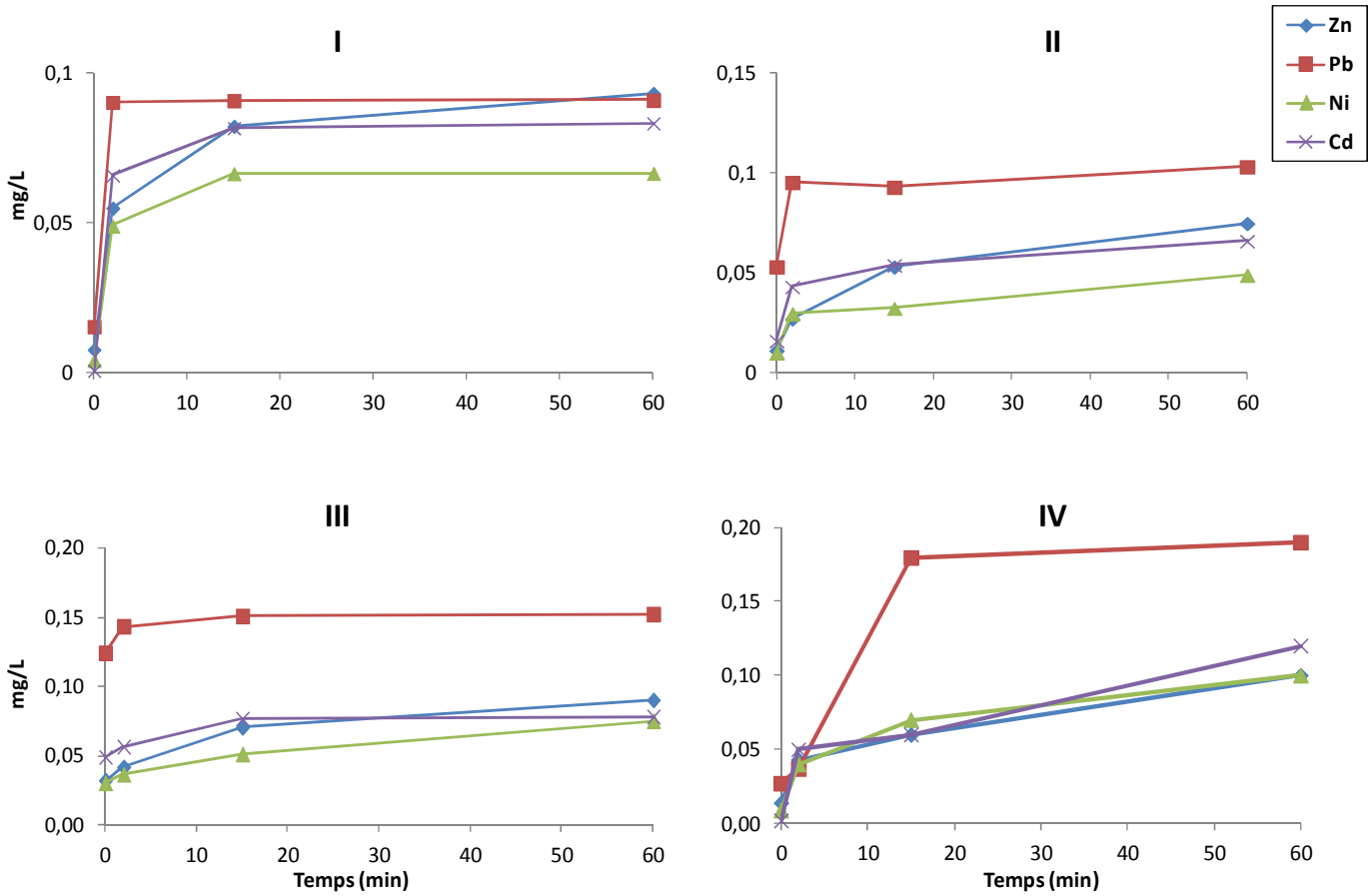
Annexe 4.2. Concentration en métaux traces adsorbés par 5 g de sédiments de Poses dans un litre d'eau en fonction du temps d'agitation

(I : 80 µg/L, II : 100 µg/L, III : 150 µg/L et IV : 200 µg/L de Zn, Cd, Ni, Pb et Cr)



Annexe 4.3. Concentration en métaux traces adsorbés par 1 g de sédiments de Risle dans un litre d'eau en fonction du temps d'agitation

(I : 80 µg/L, II : 100 µg/L, III : 150 µg/L et IV : 200 µg/L de Zn, Cd, Ni, Pb)



Annexe 4.4. Concentration en métaux traces adsorbés par 500 mg de sédiments de Risle dans un litre d'eau en fonction du temps d'agitation

(I : 80 µg/L, II : 100 µg/L, III : 150 µg/L et IV : 200 µg/L de Zn, Cd, Ni, Pb)

Profile of trace metals accumulation in core sediment from Seine River Estuary (Docks basin)

Journal:	*Environmental Technology*
Manuscript ID:	TENT-OA-2012-0635
Manuscript Type:	Original Article
Date Submitted by the Author:	08-Jun-2012
Complete List of Authors:	Ouddane, Baghdad; Université Lille 1, Chemisrty Halwani, Jalal; Lebanese University, Public Health Faculty HAMZEH, Mariam; Université Lille1, Chemisrty
Keywords:	trace metals, sediment quality, AVS, SEM, Seine

SCHOLARONE™
Manuscripts

Profile of trace metals accumulation in core sediment from Seine River Estuary (Docks basin).

Mariam Hamzeh[a], Baghdad Ouddane[a]* , Mirna El-daye[a,b] , Jalal Halwani[b]

[a]*Université Lille1, UMR- CNRS 8217 Géosystèmes, Equipe Chimie Analytique et Marine Bâtiment C8, 59655 Villeneuve d'Ascq, (France).*

[b]*Water & Environment Sciences Laboratory, Lebanese University - FSP3, Tripoli, (Lebanon)*

*Corresponding author: Tel: +33320434481, Email: baghdad.ouddane@univ-lille1.

Provide short biographical notes on all contributors here if the journal requires them.

For Peer Review Only

Profile of trace metals accumulation in core sediment from Seine River Estuary (Docks basin).

Abstract

The Seine is one of the most polluted rivers in Europe with respect to potentially harmful elements. It receives effluents from the upstream Paris urban and industrial area, and also local inputs from the heavily industrialised Rouen and Le Havre regions. The present study is involved in this environmental topic and the concentration of Cr, Cd, Ni, Pb, Hg, Zn and Cu were determined in sediments core collected in docks basin of Rouen harbour in 2008. The intensity of metal pollution during recent decades was evaluated using an enrichment factor and geoaccumulation index. The results of vertical distribution showed that metal pollution in the past is much higher than in surface sediment. The mercury was the heaviest pollutant (with Igeo and EF exceeding 4, 20 respectively), Cd and Pb were the second most important pollutants. A slight enrichment of Cr and Ni was observed with negative Igeo values. To estimate the sediment toxicity, SEM/AVS (Simultaneously Extracted Metals/ Acid Volatile Sulphides) ratio was calculated. Low values of toxicity index (SEM/AVS) were observed in the core sediments therefore indicating the inexistence of metal potential toxicity. Also the concentrations of these trace metals were lower than the Probable effect concentration (PEC) values reported as consensus-based sediment quality guidelines for fresh water ecosystems. Keywords: word; another word; lower case except names.

Keywords:

Seine, trace metals, sediment quality, EF, Igeo, AVS, SEM.

Subject classification codes: include these here if the journal requires them.

For Peer Review Only

Introduction

Similar to other estuarine environments, the Seine Estuary located in the north of France is exposed to human pressures that have lost many of its ecological functionalities during last decades. This estuary acts as receptacle for water drain-offs from heavy industries (chemicals, plating, industrial machinery, automobile, steel and oil refining production) and from urban sources (Paris district: 2740 km^2), ≈ 10 million populations [1,2]. Since 1970, the Seine basin has been subjected to environmental pollution from increasing urban and industrial development especially in Paris area. During 1990-2005, inputs of contaminants to the Seine estuary have been reduced due to the increase of the number of wastewater treatment plants, Meybeck *et al.* [3] have documented maximum levels for Pb and Hg in river SPM that were ob served between the years 1990 - 1999 during 1981-2003 observation periods.

Consequently extremely high concentrations of trace metals were recorded (eg, Hg, Pb, Zn..) in suspended or deposited particulates [4-7].

Trace metals having a high enrichment factor and long terms effects on the environment can pose toxicological risks to fauna and flora in aquatic system [8]. The main natural sources of metals into aquatic system are the weathering of soils and also from anthropogenic activities [9]. These contaminants associate with particles as they settle through the water column and finally are incorporated into the sediments. Jain *et al.* [10] have reported that more than 97 % of the mass of heavy metals that is transported to oceans is associated to sediment. Once trapped in sediments trace metals undergo transformations through complex biogeochemical processes. One of the major factors controlling the involvement of these metals in biological and chemical processes in sediments is the presence of sulphides. Sulphates mainly originate from the flooding water; especially in estuaries [11], are reduced to Sulphides by Sulphate Reducing Bacteria (SBR) coupled to organic matter (OM) decomposition [12] in anoxic conditions. Total Organic Matter, sulphate reduction rate and total

For Peer Review Only

dissolved salt content play an important role in the sulphides production of tidal mudflat sediment. After sulphate transformation, sulphides ions can easily precipitate with numerous traces metals present in the medium. Because of the low solubility of metal sulphides minerals, the bioavailability of metals is minimized. Metals are then buried in the sediment, unless oxidative dissolution of the sulphide minerals phases occurs as a result of a physical perturbation such as resuspension, dredging operations and bioturbation process.

In the present study we have examined the depth profile of some trace metals in core sediments collected in docks basin of Rouen harbour to evaluate the historical changes in the last twenty years. Also, the intensity of sediment contamination is evaluated using the enrichment factor and the geoaccumulation index by comparison with reference sediment quality guidelines. Finally, the bioavailability and mobility of metals in the sediment were evaluated by the use of the ratio SEM/AVS (Toxicity index) and the probable effect quotient (PEQ).

Analytical method

Sampling

A sediment core was taken in the period of September 2008 at docks basin (Rouen) in Seine River by the team of RHAPSODIS project. This sampling site is characterized by low deposition rate. The core sampled using a polycarbonates tube was 110 cm long. The sediment core was immediately sliced to thin section of 5 cm each in a vinyl tent to prevent the non-contamination and oxidation of sediments. The subsamples were transported to the laboratory immediately and stored in a freezer.

A part of these sediments were air dried at room temperature for three days and sieved; only the particles of size fraction less than 63 µm recommended by Salomon and Forstner [13] were used for trace metals analysis.

For Peer Review Only

For total metal concentration determination weighed amounts of dried sediment were placed in Teflon tubes and digested with mixture of concentrated acid at 140°C (hydrofluoric acid, hydrochloric acid and nitric acid). When sediments were totally dissolved, the solution was then diluted with ultrapure Milli-Q water and filtered through 0.45 µm cellulose acetate membrane.

The data quality was controlled with the reference material by using Canadian International Standards (HISS-1, MESS-3, PACS-2) with each analysis series. The values obtained with this procedure agreed well with the certified values, the analytical uncertainties did not exceed 5 %. In order to determine the precision of the analytical processes, each sample was analysed in duplicate.

After mineralization total contents of elements Pb, Cd, Zn, Ni, and Cu in samples were analysed by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy ICP-AES (Varian, Axial view Vista Pro) and/or mass spectrometer ICP-MS (Thermo elemental Series2).

Total mercury analysis was carried out by Atomic Absorption Spectroscopy using a semi-automatic system AMA 254. Dried sediments samples were weighed and putted in Ni capsule and were automatically introduced into the system, where the sample is thermally decomposed at 500°C. Certified reference material was also used to assure the quality control of the method.

CHNS elemental analyser model 932 LECO was used to analyse total carbon. Total Organic Carbon (TOC) was estimated by difference between total carbon and inorganic carbon after heating sediments at 450° C during 2 hours to eliminate organic matter.

AVS was determined according to the method described by Cornwell and Morse [14] with slight modification [15,16]. Wet sediments were acidified and stirred with 40 ml of HCl 6M for one hour at room temperature in a

For Peer Review Only

system previously flushed with N_2 to prevent AVS oxidation. This dissolution of volatile sulphide (which is mainly composed of amorphous FeS, poorly crystallized greigite and/or mackinawite) produced H_2S gas, which is trapped in the basic solution of NaOH and EDTA by continuously purging with N_2. The dissolved sulphide concentration in the NaOH solution was measured by potentiometry with $CdCl_2$ using selective sulphur electrode [17]. All reagents were suprapur quality and all materials were acid cleaned prior to use. Reactive trace metals fraction were extracted by shaking 1 g of wet sediment with 20 mL of 1 M HCl for 24 hours at room temperature, followed by centrifugation and filtration 0.45 µm. This procedure should dissolve nearly all carbonate and labile sulphides AVS minerals as well as Mn and Fe oxides [17].

Study area

Seine river basin with a surface of 78 650 km² and 776 km long is one of the most contaminated rivers in Europe specially the lower part. The maximum of metal pollution was registered during 1970 – 1980 period in the downstream Seine River [5, 18]. The Seine basin corresponds to 25 % of French agriculture, 30 % of French industrial activity, and 23 % of French population on only 12 % of the French territory [3].

In the past, various studies of trace metals contamination in the sediments of Seine river estuary had been conducted since 1990 with the SeineAval program. Le Cloarec *et al.* [18] have established a decrease in the level of metallic pollution during the period (1980 to 2006) in the downstream Seine River, which includes our site study (Rouen). Rouen is located in the Seine basin about 235 km from Paris city; its port is opened to the Seine estuary and extends about 120 km along the Channel Sea. Rouen harbour sediments receive metal contamination from a highly industrialized catchment area and the industrial wastewater had accumulated during the past 40 years. The docks basin, which is located in Petit-Couronne, is a

For Peer Review Only

part of Rouen harbour that was used for ship reparation in the past 30 years. However, today all kinds of activities in this site are halted. For these reasons, Docks basin is chosen as a sampling site for its relative tranquillity and lack of anthropogenic activities.

Results and discussion

Sediment quality

The docks basin of Rouen harbour is economically developed and it is the most industrialized region in the Seine basin. We compared our results with many polluted harbours around the world to get preliminary information about the pollution in docks basin. (Table 1) shows the content of six important trace metals Hg, Cd, Pb, Zn, Ni, Cr in solid phase obtained in this study compared with reported total metal levels in different sediments from other worldwide sites.

In comparison with many polluted rivers from around the world, the Rouen sediments do not seem to be heavily polluted. Compared with the reported total Hg levels in harbour sediments, the concentration of Hg in sediments of the study area were higher than those from the harbour in Guam and Northern Adriatic Sea but lower than those in the Rijeka harbour (Croatia), Porto Marghera (Venice) and Kaohsiung Harbour (Taiwan).

Comparison of the total metal concentrations between different sites

In the EU Water framework directive (200/60/EC) Cd, Hg and their compounds are classified as priority hazardous substances and are required

For Peer Review Only

to be controlled for progressive reduction of discharges, emissions and losses [19, 20]. Maximum concentration of Pb obtained was about 120 mg/kg, which is close to that recovered in the sediments of Guam harbour and in Porto Marghera (Venice), and lower than the other harbour's sediments. Likewise, the maximum of Zn concentrations in the studied sediments is the closest to that obtained in Guam and Porto Marghera and it is lower than in most of the compared sites.

The average Cr concentration measured was about 68 mg/kg that is higher than in Guam and Venice sediments. In contrast, the other sites used for comparison have higher Cr concentrations. The average value of Ni obtained was about 23 mg/kg and it is noted that Ni concentrations in docks are lower than in most of the compared ports. Moreover, the average concentration of Cd (0.95 mg/kg) in docks basin is distinguished by its low value as compared to the other sites. As for Hg, the average measured concentration is found to be typically low (0.65 mg/kg) for a heavy metal contaminated site, yet it is higher than the Hg concentrations in sediments of Kaohsiung and Guam harbours.

Index of geoaccumulation

To assess the intensity of contamination in the studied sediments, Igeo was used as criteria. This index was introduced by [21-23] and based on qualitative scale of pollution intensity. The concentrations of metals in the sediments of the study area were compared to the geochemical background by using the following formula:

$$\text{Igeo} = \log_2\{[\text{Me}]_{\text{Sed}} / (1.5[\text{Me}]_{\text{Bg}})\}$$

Where $[\text{Me}]_{\text{Sed}}$ represents the measured concentration of metal Me in sediment and $[\text{Me}]_{\text{Bg}}$ is the geochemical background concentration of the same metal. This general method has been used in a number of research

For Peer Review Only

works [24, 25]. In this study, Igeo has been calculated using background values of Seine basin's average metal concentrations reported by Water Agency of Seine Normandy 2008.

Igeo values are classified from class 0 to class 6 according to Ruiz's classification [22, 23]. The Igeo values presented in the (Table 2) showed the studied sediments are extremely contaminated in Hg (3<Igeo<5), and especially in deeper layers (Igeo 4.3) accordingly, Hg is found to be the fullest pollutant as compared to the other measured elements. Igeo values of Pb and Zn are similar; which are between 0.8 and 2 respectively. The highest values of both metals are observed at 95 and 110 cm depth. Therefore, Docks basin sediments are moderately contaminated with Pb and Zn.

Cr and Ni exhibit very low values (0<Igeo<1) also negatives values in some deeper layers of the core. This profile indicates that the sediments of docks basin are practically uncontaminated to moderately contaminate in Cr and Ni. The sediments layers profile for Cd has almost constant values (Igeo≈1.5), indicating a slight contamination with Cd.

Enrichment factor

Another index used to evaluate the level of metal contamination is, the enrichment factor. Elemental concentration is compared with reference values by normalizing against geochemical markers (e.g Al, Fe) to compensate the mineralogical and grain size variations of heavy metals [26].

In this study, Al was used as normalizing element given that it is considered as a conservative metal, one of the major elements of clay minerals and has been used successfully by several researches [24, 27, 28]. The average shale values [29] were used as reference baselines in this

For Peer Review Only

work. These are commonly used as background values in sediment studies [28, 30]. The enrichment factor for metals was computed using the following expression:

$$EF = (Me/Al)_{sample} / (Me/Al)_{background}$$

Where Me/Al sample, is the metal /Al ratio in Seine sediment and Me/Al background, is the average background metal concentrations in shale.

Five degrees of contamination are commonly defined [20, 31]:

EF < 2, deficiency to low enrichment;

EF 2–5, moderate enrichment;

EF 5–20, significant enrichment;

EF 20–40, very high enrichment; and

EF > 40, extremely high enrichment.

The overall results showed that the sediment heavy metal concentrations in the core were significantly higher than the background values in shale sediments.

Vertical distribution of EF values for all metals showed, a gradual increase from the surface towards the deeper layers until reaching a maximum value at 30 cm depth, indicating a decrease in the metal pollution over the last years. EF values for all metals in the upper 15 and 50 cm were characterized by a strong increase with two distinct peaks reaching values of 20 for both Hg and Pb. Mercury and lead are the heaviest pollutants among the measured elements in the docks basin based on the EF values obtained.

For Peer Review Only

Mercury pollution in seine basin is not recent, and its sources are being reduced since Chloroalkli plants in 2005 are banned from production within Seine basin. However the high enrichment factor obtained can be assigned for the period between 1990-1991 that recorded maximum levels of Pb and Hg in river SPM [3] and the persistence of mercury stocks in river system for the reason of slow Hg decontamination in sediments [3]. Another general sources of Hg that can explain the high EF, is the combustion of fossil fuels that contributes to Hg atmospheric pollution and subsequently Hg aquatic system pollution. In addition to the use of Hg in dentistry, about 240 tones of Hg stock are estimated in the dental amalgam of the French population [32].

The highest EF for Pb is found in deeper sediment layers that are considered to be highly enriched (20<EF<40). This depth enrichment can be explained by a past anthropogenic Pb pollution for the reason that most Pb inputs to the seine basin are reduced. A few years back, Pb originated from vehicle fuels; hence it was very abundant in urban areas that arrived rapidly in river water column during the first rains. Besides, the main usages of Pb is now for batteries and over 90 % of lead used in France is being recycled, in addition to Pb oxides pigments that were important in the past are now mainly used in radiation protection glasses (TV computer monitors) and crystal glass. Further more; about 160 manufactures in the Seine basin, which were, releasing Pb between 1970 and 2003 are now inactive [3].

The profile of Cd EF shows values around 10 indicating significant enrichment. Main users are Ni-Cd batteries that constitute 70% of Cd utilization in which France produces around 1000 tons of recycled cadmium per year form Ni-Cd batteries and welds. Additionally, the production of pigments makes up 13% of cadmium consumption. Thévenot *et al.* [2] have reported that, the depth profile of Cd EF showed values above 1 since 1985 confirming the anthropogenic pollution of sediments. This cadmium pollution can be ascribed to the highly-developed phosphoric industry used for the production of phosphate

For Peer Review Only

fertilizers since these mineral fertilizers are known for their significant content in Cd [33]. This phosphate manufacture was founded in 1930 in the lower Seine, down stream from Rouen at Grand-Couronne, which represents our sampling site, at Grand-Quevilly and LeHarve. Direct pollution from the factory was ceased in 1990 where all factories were closed completely in 1992. However, high concentrations of Cd are still detected due the run-offs from phosphogypsum deposits. On a sub-lethal level, concentration ranging from 0.05 to 1.2 µg/l can affect the physiology of shellfish larvae [34].

EF values for Cu indicate moderate enrichment in upper sediment layers, but this value increases in the deeper sediments indicating significant enrichment. Meybeck *et al.* [3] reported that the main users of Cu are the electricity industry (>50%) and building industry (30%). Also Cu is mainly used as a constituent metal for electric wires (40% in 2002) and in pipes (30%) [35]. The moderate Cd enrichment in the upper sediment layers can be explained by the use of copper oxides in anti-fouling paints, which is a major source of Cu in coastal areas.

EF values for Zn show similar profile to those of other metals. Zn EF values are shown to be in the significant enrichment range (5<EF<20). A flux of 333 T of particular Zn (80% total Zn) is reported in the Seine River at Poses area during the hydrological year 1998-1999 (GIP Seine). Consequently, many sources of zinc can be charged for this contamination. First of all, Zinc can be introduced into port area by dissolution of anodes used to protect boats hulls against corrosion. Secondly, Zinc is one of the components used in certain antifouling paints, it is employed as a biocide and therefore it can be leached from spent antifouling paint residues that can arrive rapidly to the aquatic system. Moreover, metallurgy and the combustion of wood & coal are the major inputs of Zn into the marine environment. The general main users of Zn are, buildings covers (40%), bars and profiles (20%) and chemistry in particular rubber (12%). Zn is also used as brass (12%) and as a chemical product of ZnO (7%).

For Peer Review Only

Chromium has the lowest EF among other metals and therefore the studied sediments are poorly enriched in this element. Only few statistics are available for this metal. The use of Cr in tanneries once a major source of wastes is now nearly zero [18].

AVS profiles

Acid volatile sulphides are extracted from sediments by cold hydrochloric acid extraction. This phase includes: amorphous and crystalline FeS, greigite Fe_3S_4 as well as MnS and other metal sulphides, organic-S phases, and dissolved sulphide [25]. Acid volatile sulphides can be transformed to more stable reduced sulphide phases as chromium reducible sulphides CRS [36]. Trace metals are generally associated with sulphides in anoxic sediments by precipitation of discrete trace metal sulphides, coprecipitation with or adsorption to FeS. AVS concentration in the surface layer was low and then increased to reach a maximum of 6.49 mg/g at 30 cm depth, from 30 to 70 cm depth AVS showed a gradual decrease. The AVS profile in the core shows a low concentration at surface sediment due to the mixing and oxidation by the overlying water [37]. Continuous decrease in AVS levels with depth from the first few centimetres is an indicative of steady state deposition of SO_4^{2-} limiting the anoxic conditions in the sediment.

This shape is a characteristic of historical increase in lake water SO_4^{2-} concentrations and the associated greater diffusion of SO_4^{2-} from the few centimetres below interface followed by its fixation as FeS_2 and FeS. Van Griethuysen *et al.* [38] also noted the AVS concentration could be affected by the supply of organic matter and SO_4^{2-} reduction and the redox states of the sediments [37].

The concentration of Cd, Ni, Pb, Cu, Cr and Ni and the concentration of volatile sulphides which are extracted by acid after 1h were measured to

For Peer Review Only

calculate SEM and AVS. It has been reported that AVS appeared to have the priority to bind with SEM. These extracted metals represent the molar concentration of the cationic elements (Cd, Cu, Pb, Ni, and Zn) named simultaneously extracted metals. SEM is often considered to be potentially bioavailable in sediments under variable hydrological conditions [25]. The vertical evolution of AVS, SEM and TOC with depth in sediment core is presented in (Figure 3). The results obtained exhibit a slight increase of SEM. And it is remarked that the concentrations of SEM are relatively lower than AVS levels. Furthermore, there was no correlation between AVS and TOC in this sediment core.

Toxicity index (TI)

The toxicity index is the sum of molar quantities of the studied metals (SEM) divided by the molar quantity of AVS contained in the sediment. It is assumed that for every mole of sulphide measured, as AVS there will be a corresponding mole of metal measured in the SEM fraction.

When AVS measured is equal to SEM, indicates that their no oxidation has occurred. Conversely, if AVS is less than SEM, then some oxidation of the metal sulphides phases has occurred. Finally, when the molar ratio exceeds 1, it is an indication of a potential metal bioavailability because this ratio is interpreted as insufficient FeS(s) to precipitate metals [39]. Based on this index, reliable prediction of metal bioavailability and the absence of toxic effects towards benthic biota can be made. The SEM/AVS ratios calculated for Docks basin sediments (Figure, 4) are less than 1 that is the result of sufficient AVS content in the sediments to scavenge all the available trace metals [40]. Additionally, these metals are also present in sediments in low concentrations and thus it is unlikely that large amounts of them would be released into the water column.

For Peer Review Only

Risk of toxicity

Other recent approaches to estimate the risk of metallic pollution were studies by Macdonald *et al.* [41] and used in this work. Consensus – based Sediment Quality Guidelines SQG considers the effects to benthic macro-invertebrate species (and do not consider the potential for bioaccumulation in aquatic organisms). These guidelines have been widely used to screen sediment contamination by comparing sediment pollutant concentrations with the corresponding quality guidelines in aquatic ecosystems [42, 25].

To evaluate the risk of toxicity we used the probable effect concentration (PEC). It provides a reliable basis for assessing sediment quality conditions in fresh water ecosystem. The combined effects of multiple contaminants (Ni, Cd, Zn, Pb) in the sediments were calculated by dividing the sum of its total concentration by PEC values. The sum of PEQ Me values is illustrated in (Figure 5), the sum of PEQ Me values are < 10 that do not exceed PEC suggesting a less potential toxicity of these metals. Accordingly, the sediments of the Docks basin are revealed to be non-toxic.

Conclusion

This study presents the total, labile metal concentrations (Ni, Cd, Pb, Zn, Cr, Hg, and Cu) and sulphides (AVS) in a sediment core collected in the Docks basin in Rouen harbour for a retrospective analysis of chemical pollution.

In comparison with many polluted rivers from all around the world, the collected sediments seem to be slightly polluted. The metal concentrations in this core show a decreasing trend during the last 25 years in docks basin sediments indicating a historical contamination. Also, it is notable that,

For Peer Review Only

trace metal contents of the surficial layer are still higher than reference values caused by ship traffic pollution.

Regarding the two sediment pollution indices (Igeo and EF), it can be concluded that Hg is the heaviest pollutant in the Docks basin sediments. The EF values indicate that the studied sediments are highly polluted with Hg, Cd, Pb and significantly polluted with Zn and Cu. According to the Igeo values, the metal profile showed that the examined sediments are primarily enriched in Hg followed by Cd, Pb and Cu. However, Cr and Ni were not enriched in this study area.

The potential toxicity was evaluated in these sediments by using the toxicity index and the consensus based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. The toxicity index (TI) commonly used to calculate the SEM/AVS ratio to estimate sediment toxicity towards aquatic life. In studied sediments, where high AVS concentrations have been measured, Log (TI) values were lower than zero. As a result, SEM (Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn) is efficiently scavenged by acid volatile sulphides.

Concerning the PEQ values, it is concluded that there is no potential risk of metal toxicity of Docks basin sediments with ΣPEQ of Ni, Cd, Cu, Pb and Zn ranging from 2.3 to 4.2.

Acknowledgements

This work was supported by program Seine Aval IV (TOXSEINE project). The authors would like to thank the team of RHAPSODIS for the samplings and all the technical support.

References

For Peer Review Only

[1] J. Garnier, G. Billen, J. Némery, M. Sebilo, *Transformation of nutrients (N, P, Si) in the turbidity maximum zone of the Seine estuary and export to the sea*, Est. Cost. and Shelf Sc. 90 (2009), pp. 129-141.

[2] D .Thévenot, R . Moilleron, L. Lestel , M.C. Gromaire , V. Rocher, P. Cambier, P. Bonté, J.L. Colin, C. De Pontevès, M. Meybeck, *Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994–2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn*, Sci. Total Environ. 375 (2007), pp. 204-231.

[3] M. Meybeck , L. Lestel, P. Bonté, R. Moilleron, J.L. Colin, O. Rousselot, *Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950-2005),* Sci. Total Environ. 375 (, 2007), pp. 204-231.

[4] G. Billen, M. Silvestre, S. Barles , J.M. Mouchel, J. Garnier , F. Curie and P. Boët, in Eau Seine Normandie, ed. Piren-Seine, Editon edn. , 2009, Paris, vol 7.

[5] C. Grosbois , M. Meybeck, A. Horowitz, A. Ficht, *The spatial and temporal trends of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in Seine River floodplain deposits (1994–2000)*, Sci. Total Environ. 356 (2006), pp. 22–37.

[6] A.J . Horowitz, M. Meybeck,Z. Idlafkih, E. Biger, *Variations in trace element geochemistry in the Seine River basin based on floodplain deposits and bed sediments*, Hydro. Pro. 13(1999), pp. 1329-1340.

[7] D. Thévenot , M. Meybeck, L. Lestel, *Métaux lourds: des bilans en mutation. In : Rapport de Synthèse Piren-Seine 1998–2001*, Piren- Seine, Sisyphe, Univ. Paris 6/CNRS, 2002, pp. 76 (in French)

[8] C. Braid , M. Cann, *New York: W.H. Freeman and company*. Env Chem, (2005), pp. 653.

For Peer Review Only

[9] A. Boughriet , B. Ouddane, C. Cordier, M. Wartel, *Oxidation state(s) of particulate manganese in waters from the Seine river, Fresenius* J. Anal Chem. 343 (1992), pp, 395-402.

[10] C K . Jain, H. Gupta, G.J. Chakrapani, *Enrichment and fractionation of heavy metals in bed sediments of River Narmada, India*, Environ Monitor & Assess. 141(2008), pp. 35-47.

[11] G. Du Laing , J.E. Rinkleb, B. Vandecasteele, E. Meers, FM.G.Tack , *Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review*, Sci. Total. Environ. 407 (2009), pp. 3972–3985.

[12] M. Holmer , P. Storkholm P, *Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: a review*, Fresh. w Biol. 46 (2001), pp. 431–51.

[13] W. Salomons , and U. Förstner, *Metals in the Hydrocycle. Spring Verlag, Berlin, Heidelberg, New York,* (1984) pp. 349.

[14] JC . Cornwell, J.W. Morse, *The characterization of iron sulfide minerals in anoxic marine sediments*, Mar. Chem. 22 (1987), pp.193–206.

[15] G. Billon, B. Ouddane, A. Boughriet , *Chemical speciation of sulfur compounds in surface sediments from three bays (Fresnaye, Seine and Authie) in northern France and identification of some factors controlling their generation,* Talanta. 535 (2001), pp. 971–81.

[16] C. Gagnon, A. Mucci, E. Pelletier, *Anomalous accumulation of acid volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguenay Fjord, Canada*, Geochim. Cosmochim. Acta. 59 (1995), pp. 2663–75.

[17] L. Lesven, B. Lourino-Cabana, G. Billon, P. Recourt, B. Ouddane, O. Mikkelsen, A. Boughriet, *On metal diagenesis in contaminated sediments of Deûle river (northern France)*, Appl. Geochem. 25 (2010), pp. 1361–1373.

For Peer Review Only

[18] M.F. Le Cloarec, P.H. Bonte, L. Lestel, I. Lefèvre, S. Ayrault, *Sedimentary record of metal contamination in the Seine River during the last century*, Phys. Chem. of the Earth. 36 (2011), pp. 515–529.

[19] H.S. Chon, D.G. Ohandja, N. Voulvoulis , *Implementation of EU Water Framework Directive: source assessment of metallic substances at catchment levels*, J. Environ. Monitor. 12(2010), pp. 36–47.

[20] N. Cukrov ,S. Franciškovic-Bilinski, B. Hlaca , D. Barišic, *A recent history of metal accumulation in the sediments of Rijeka harbor Adriatic Sea Croatia*, Mar. polut. bull. 62 (2010), pp. 154-167.

[21] G. Müller , *The heavy metal contamination of sediments of Neckar river and its tributaries: an inventory*, Chem.-Ztg. 105 (1981), pp. 157–64 (in Deutsch).

[22] F. Ruiz, *Trace metals in estuarine sediments from the southwestern Spanish Coast*, Mar. Pollut.Bull. 42 (2001), pp. 482–90.

[23] A. Sainz, and F. Ruiz, *Influence of the very polluted inputs of the Tinto-Odiel system on the adjacent littoral sediments of southwestern Spain: a statistical approach*, Chemosphere. 62 (2006), pp. 1612–22.

[24] L. Lesven , B. Lourino-Cabana, G. Billon , N. Proix, P. Recourt, B. Ouddane, J.C. Fischer, A. Boughriet, *Water-quality diagnosis and metal distribution in a strongly polluted zone of Deûle river (northern France),* Water Air Soil Pollut. 198 (2009), pp. 31–44.

[25] B. Lourino-Cabana , L. Lesven, A. Charriau, G. Billon, B. Ouddane, A. Boughriet, *Potential risks of metal toxicity in contaminated sediments of Deûle riverin Northern France*, J. Hazardous Materials. 186 (2011), pp. 2129-2137.

[26] Xia, Peng Meng, Xianwei, Yin, Ping, Cao, Zhimin, Wang, Xiangqin, *Eighty-year sedimentary record of heavy metal inputs in the*

For Peer Review Only

intertidal sediments from the Nanliu River estuary, Beibu Gulf of South China Sea, Env. Pollu. 159/1 (2011), pp. 92-99.

[27] M. Odabasi, A. Muezzinoglu , and A. Bozlaker, *Ambient concentrations and dry deposition fluxes of trace elements in Izmir,Turkey*, Atmos. Environ. 36 (2002), pp. 5841–5851.

[28] H. Pekey , *The distribution and sources of heavy metals in Izmit Bay surface sediments affected by a polluted stream*, Mar. Pollut Bulletin. 52 (2006), pp. 1197–1208.

[29] K K. Turekian, K.H. and Wedepohl, *Distribution of the elements in some major units of the earth's crust*, Bull Geol Soc Am. 72 (1961), pp. 175–192.

[30] T. Nasrabadi, G. Nabi Bidhendi A. Karbassi, N. Mehrdadi, *Evaluating the efficiency of sediment metal pollution indices in interpreting the pollution of Haraz River sediments, southern Caspian Sea basin,* Environ Monit Assess. 171 (2010), pp. 395–410.

[31] R A. Sutherland, *Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii*, Environ Geology. 39 (2000), pp. 611–627.

[32] A. Picot, and N.Proust, *Mercury and its compounds*, Actual chim. 4(1998), pp. 16–24 (in French).

[33] MJ. McLauglin, KG .Tiller, R. Naidu, DP. Stevens, *Review: the behaviour and environmental impact of contaminants in fertilizers*, Aust J. Soil Res. 34 (1996), pp. 1–54.

[34] J.F. Chiffoleau, D. Claisse , D. Cossa, A. Ficht, J.L. Gonzalez, T. Guyot, P. Michel, P. Miramand, C. Oger, F. Petit, *The Metal contamination. Seine Aval Program*, fascicule n°8, Editions Ifremer ISBN 2-84433-028-2, Plouzane France, 2001, pp. 10.

For Peer Review Only

[35] FEDEM, Fédération des minerais et métaux, *L'industrie des minerais, minéraux industriels et métaux non ferreux* : *Chiffres clés 2002*, (2003). Available at www.fedem.fr, [in French].

[36] GA. Van den Berg, G.A. Meijers, L.M. van der Heijdt, and J.G. Zwolsman, *Dredging-related mobilization of trace metals: a case study in the Netherlands*, Wat. Resources. 35/8 (2001), pp. 1979– 86.

[37] L. Jingchun , Y. Chonglin, K. Spencer, Z. Ruifeng, L. Haoliang, *The distribution of acid-volatile sulfide and simultaneously extracted metals in sediments from a mangrove forest and adjacent mudflat,* Mar. Pollut. Bull. 60 (2010), pp. 1209-1216.

[38] C. Van Griethuysen, H J. de Lange, M. Van den Heuij , S.C. de Bies, F. Gillissen, and A.A. Koelmans, *Temporal dynamics of AVS and SEM in sediment of shallow freshwater floodplain lakes*, Appl Geochem. 21(2006), pp. 632–642.

[39] D M. Di Toro, J.D. Mahony , D.J. Hansen, K.J. Scott, A.R. Carlson, G.T. Ankley, *Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of Cd and Ni in sediments,* Environ. Sci. Technol. 26 (1992), pp. 96–101.

[40] GT. Ankley, VR. Mattson, EN. Leonard, CW. West, JL. Bennett, *Predicting the acute toxicity of Cu in freshwater sediments: evaluation of the role of acid volatile sulphide*, Environ Toxicol Chem. 12 (1993), pp. 315–20.

[41] D D . MacDonald, C G. Ingersoll, T A. Berger, *Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems*, Arch. Environ Contam Toxicol. 39 (2000), pp. 20–31.

[42] J. Bai, B. Cuia, B. Chena, K. Zhang,W. Dengc, H. Gaoa, R. Xiaoa, *Spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments from a typical plateau lake wetland,* China Ecol Modelling. 222 (2011), pp. 301–306.

For Peer Review Only

[43] G R W. Denton, L.P. Concepcion, H.R.Wood, R.J. Morrison, *Trace metals in sediments of four harbours in Guam*, Mar. Pollut. Bull. 50(2005), pp. 1133–1141.

[44] C W . Chen, C M . Kao, C F. Chen, CD. Dong, Distribution *and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan*, Chemosphere. 66(2007), pp. 1431–1440.

[45] R . Zonta, M. Botter, D. Cassin, R. Pini, M. Scattolin, and L.Zaggia, *Sediment chemical contamination of a shallow water area close to the industrial zone of Porto Marghera (Venice Lagoon, Italy)*, Mar. Pollut. Bull. 55 (2007), pp. 529–542.

[46] D. Fabbri, G. Gabbianelli, C. Locatelli, D. Lubrano, C. Trombini, I. Vassura, Distribution *of mercury and other heavy metals in core sediments of the northern Adriatic Sea,* Water Air Soil Pollut. 129 (2001), pp. 143–153.

[47] R S. Atgın, O. El-Agha , A. Zararsız , A. Kocatas , H. Parlak , and G.Tuncel, *Investigation of the sediment pollution in Izmir Bay: Trace elements*, Spectro chim Acta B. 55(2000), pp. 1151–1164.

For Peer Review Only

Table captions

Table 1. Comparison of metal concentrations (mg kg^{-1}) in sediments from different sites.

Table 2. Calculated values of Igeo for seven elements in core sediments

Figure caption

Figure 1. Map showing: (a) situation of the Seine basin and the Rouen harbour. (b) Sediment sampling site in docks basin (Seine River-Esturay).

Figure 2. Vertical distribution of Cu, Hg, Ni, Pb, Zn and Cd enrichment factor in core sediment.

Figure 3. Evolution of SEM (simultaneously extracted metals in mmol kg^{-1}), AVS (Acid Volatile Sulphides in mmol kg^{-1}), and TOC (Total Organic Carbone in %) with sediment depth.

Figure 4.Variations of toxicity index Log (SEM/AVS) with sediments depth

Figure 5. Sum of the toxic units (ΣPEQ_{Me}) estimated for the trace metals Cd, Pb and Zn in Seine River-Estuary sediment.

For Peer Review Only

	Hg	Cd	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr	
Four harbours in Guam	0.003-0.74	0.06-2.18	0.38-123	2.2-181	3.3-552	2.1-102	3.3-52.7	Denton et al, 2005
Kaohsiung harbour, Taiwan	0.1-8.5	0.1-6.8	9.5-470	5-946	52-1369		0.2-900	Chen et al, 2007
Porto Marghera Venise	0.5-4.8	0.4-4	50-131	10-92	97-524	8.0-59	14-66	Zonta et al, 2007
Northen Adriatic sea	0.01-0.23			8.2-39		26-112	42-134	Fabbri et al, 2001
Rijeka harbour	0.1-8.06	0.14-4.66	23.6-637	30.6-429	69.8-1260	54.8-143	42.7-119	Curkov et al, 2010
Izmir Bay, Turkey		0.22-0.42	36-62	32-70	99-260		208-308	[2]
Izmit Bay, Turkey		3.3-8.9	23.8-178	60.6-139	500-1190		57.9-116.1	Pekey et al, 2006
Seine, France	0.5-0.9	0.8-1.1	53-120		208-457	17-29	55-79	This work

Table 1. Comparison of metal concentrations (mg kg^{-1}) in sediments from different sites

For Peer Review Only

Depth (cm)	Cr	Cu	Pb	Zn	Hg	Cd	Ni
-5	-0,12	1,18	0,85	0,98	3,48	1,75	-0,23
-10	0,08	1,74	1,21	1,42	3,87	1,63	-0,48
-15	0,04	1,65	1,20	1,31	3,97	1,40	-0,49
-20	0,10	1,62	1,14	1,31	3,80	1,59	-0,42
-25	0,15	1,72	1,16	1,37	3,87	1,60	-0,18
-30	0,07	1,73	1,19	1,30	4,24	1,44	-0,41
-35	0,01	1,71	1,23	1,29	4,29	1,36	-0,26
-40	0,10	1,61	1,31	1,21	4,06	1,59	-0,32
-45	0,20	1,73	1,45	1,35	4,27	1,46	-0,08
-50	-0,04	1,41	1,19	0,98	3,90	1,17	-0,14
-55	0,24	1,80	1,58	1,46	4,06	1,49	0,12
-60	0,24	1,80	1,54	1,45	3,99	1,56	0,12
-65	0,26	1,87	1,67	1,52	4,04	1,59	-0,61
-70	0,32	1,90	1,66	1,54	4,02	1,61	0,24
-75	0,31	1,84	1,66	1,54	4,03	1,52	0,25
-80	0,11	1,65	1,41	1,30	4,00	1,44	0,08
-85	-0,03	1,53	1,27	1,26	3,96	1,55	0,11
-90	0,36	2,03	1,78	1,68	3,94	1,61	0,16
-95	0,32	2,09	2,01	1,72	4,33	1,60	0,03
-100	0,32	2,02	1,89	1,68	4,23	1,29	0,14
-105	0,34	2,16	1,77	1,72	4,13	1,52	-0,09
-110	0,40	2,42	1,91	1,88	4,20	1,07	0,29

Table 2. Calculated values of Igeo for seven elements in core sediments

For Peer Review Only

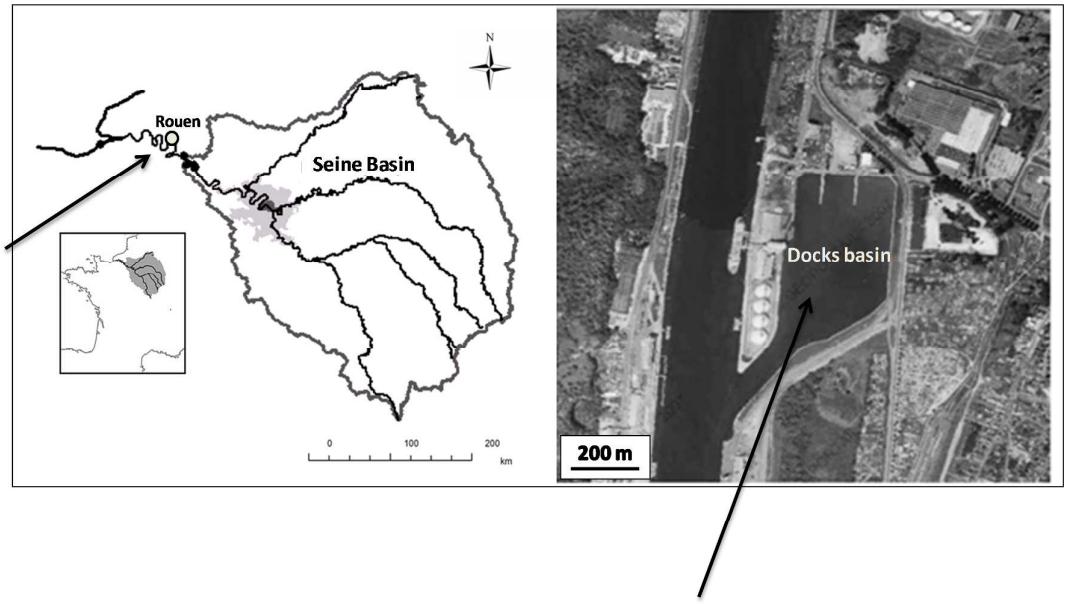


Figure 1. Sampling location: (a) Situation of the Seine basin and the Rouen harbour.

(b) Sediment sampling site in docks basin (Seine River-Esturay).

For Review Only

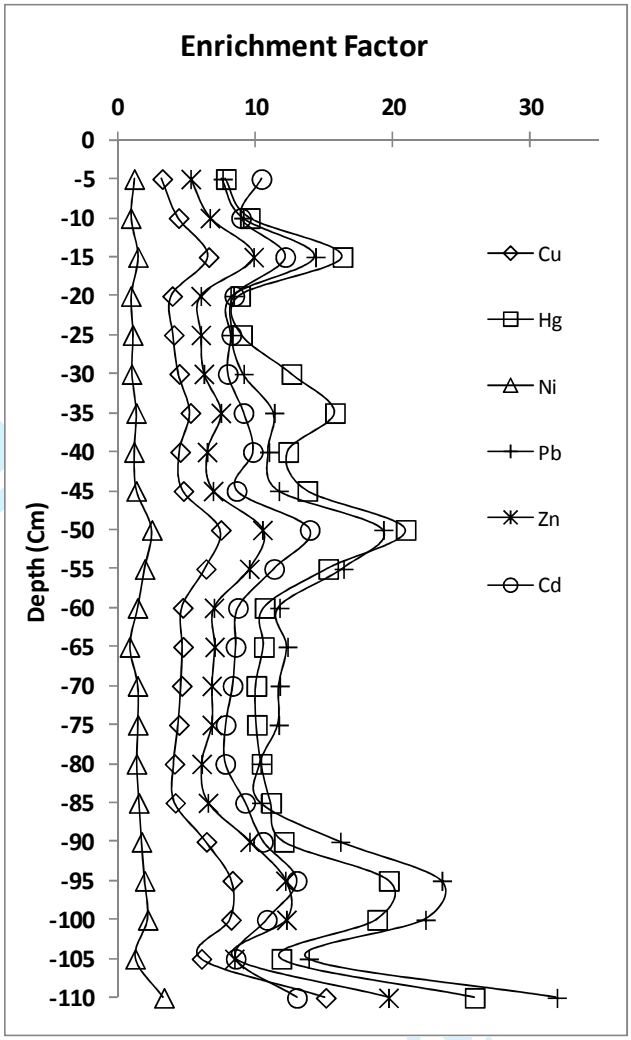


Figure 2. Vertical distribution of Cu, Hg, Ni, Pb, Zn and Cd enrichment factor in core sediment.

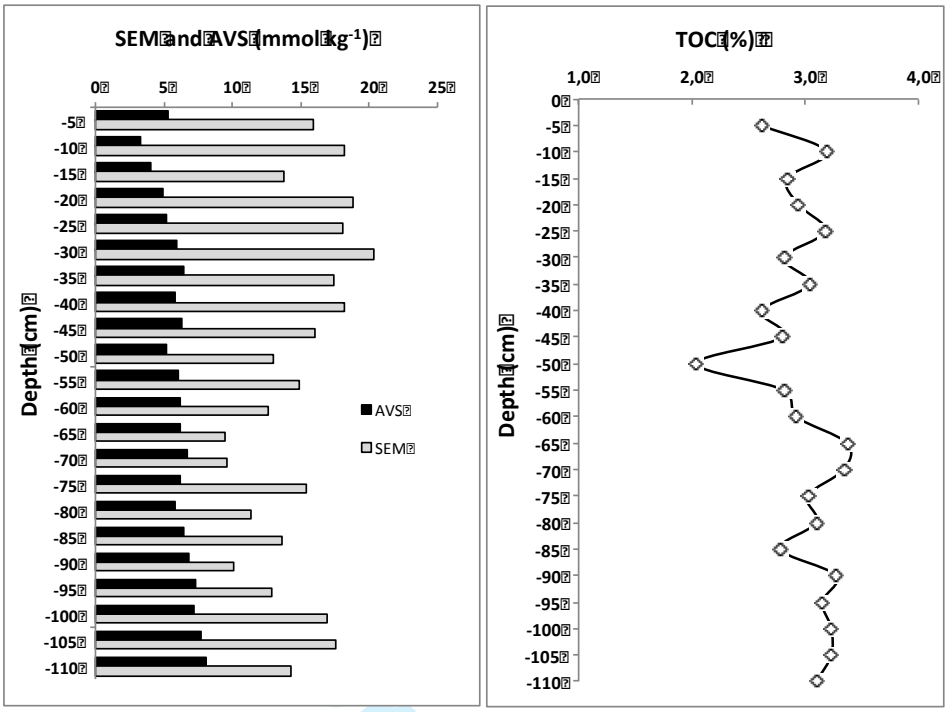


Figure 3. Evolution of SEM (simultaneously extracted metals in mmol kg^{-1}), AVS (Acid Volatile Sulphides in mmol kg^{-1}), and TOC (Total Organic Carbone in %) with sediment depth

For Review Only

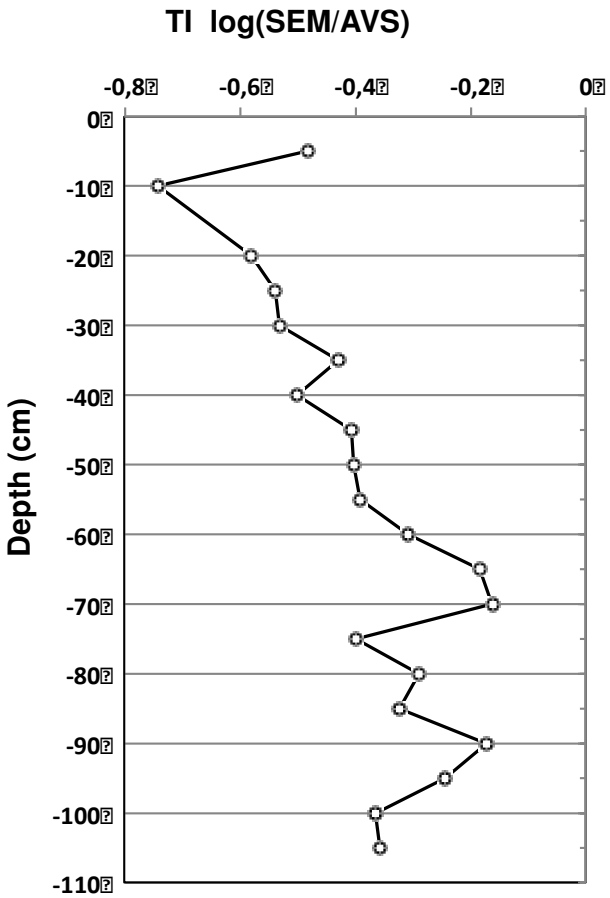


Figure 4. Variations of toxicity index log (SEM/AVS) with sediments depth.

For Review Only

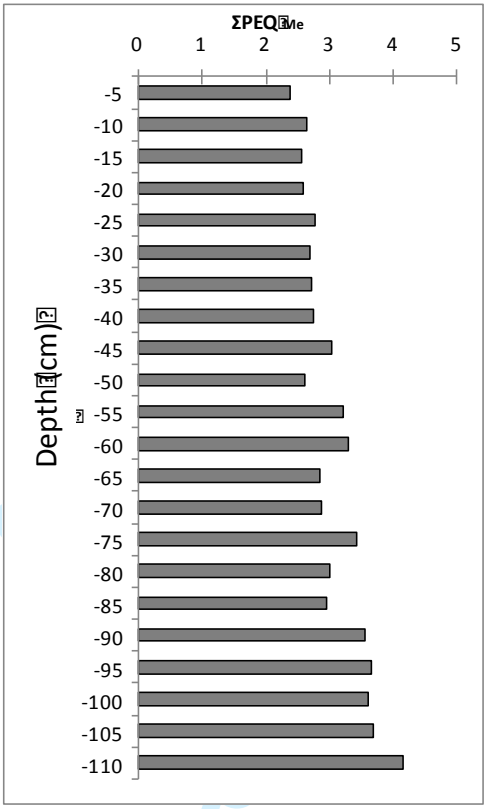


Figure 5. Sum of the toxic units (ΣPEQ_{Me}) estimated for the trace metals Cd, Pb and Zn in Seine River-Estuary sediment.

For Review Only