

# ÉVALUATION DE LA BIODISPONIBILITÉ DES MÉTAUX DANS LES SÉDIMENTS

2010



GEOSYSTEMES

 Université  
Lille1  
Sciences et Technologies



 AGENCE DE L'EAU  
ARTOIS-PICARDIE

[www.eau-artois-picardie.fr](http://www.eau-artois-picardie.fr)





**Géosystèmes**  
**FRE 3298 CNRS-LILLE1**



# Evaluation de la biodisponibilité des métaux dans les sédiments

**Phase II - Rapport final**

**Rapport Scientifique**

**G. Billon, R. Descamps, C. Grare, B. Ouddane et J-C. Fischer**

**Juillet 2010**

**Gabriel Billon**  
USTL/Géosystèmes/ECAM  
Cité Scientifique, Bât C8, 2<sup>ème</sup> étage  
[gabriel.billon@univ-lille1.fr](mailto:gabriel.billon@univ-lille1.fr)  
Tel : +33 (0)3 20 43 49 28  
Fax : +33 (0)3 20 43 48 22



## **REMERCIEMENTS**

Nous tenons à remercier tout d'abord M. Jean Prygiel, chef de service Ecologie du Milieu de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie pour l'aide apportée tout au long de ce travail réalisé dans le cadre de la convention de coopération USTL-Agence de l'Eau (convention de coopération 64556).

Un grand merci également à Michel Arold de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie pour son aide sans faille lors des prélèvements sur l'ensemble du territoire de la région Nord Pas-de-Calais.

Enfin, je tiens à remercier très chaleureusement M. Yue Zhu, étudiant en Master II dans notre équipe, ainsi que M. Pierre-Jean Superville, étudiant à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, pour les centaines d'analyses effectuées sur les sédiments et les eaux interstitielles et surnageantes.

# SOMMAIRE

Introduction	1
I. Généralités	2
I-1. Mécanismes de la diagenèse précoce	2
I-2. Distribution et mobilité des ETM dans les systèmes aquatiques	3
I-3. Le cycle du soufre dans les sédiments	5
II. Prélèvement et traitement des échantillons	7
II-1. Présentation des sites d'étude	7
II-2. Echantillonnage	9
II-2-1. Echantillonnage de l'eau surnageante	9
II-2-2. Echantillonnage du sédiment	9
II-3. Présentation des techniques d'extraction des métaux et des sulfures volatiles (AVS) dans les sédiments	10
II-3-1. Protocole de mise en solution des métaux	10
II-3-2. Protocole d'extraction des AVS	11
III. Techniques d'analyse	12
III-1 Paramètres physico-chimiques	12
III-2. Dosage des sulfures par spectrophotométrie	12
III-3. Dosage des métaux par spectroscopie d'émission atomique et/ou de masse	13
III-4. Dosage du carbone et de l'azote organique particulaire	13
III-5. Analyse granulométrique des sédiments	13
IV. Résultats et discussion	14
IV-1. Caractérisation de la colonne d'eau	14
IV-2. Caractérisation des sédiments	15
IV-2-1. Composition des eaux interstitielles (EI)	16
IV-2-2. Composition des particules sédimentaires	17
IV-3. Indices de qualité	21
IV-3-1. Indices de la contamination métalliques sur la fraction fine des sédiments	21
IV-3-2. Indices de toxicité des ETM par rapport aux sulfures	26
IV-3-3. Critères de toxicité dans les eaux interstitielles et surnageantes	29
Conclusions et perspectives	32
Bibliographie	33
Liste des abréviations	35
Annexe : Informations géographiques sur les sites de prélèvement	36

## Introduction

La contamination métallique d'un cours d'eau se traduit généralement par une accumulation progressive des métaux dans les sédiments de surface. Ces contaminants peuvent rester en partie biodisponibles pour le biote malgré la présence de sulfures dans les sédiments qui précipitent efficacement de nombreux métaux tels que Cu, Cd, Co, Ni, Pb et Zn. Ces sulfures sont issus de la réduction des sulfates par les bactéries sulfato-réductrices. Ils peuvent être produits dès l'interface eau-sédiment mais sont généralement aussi réoxydés partiellement par l'intermédiaire de la bioturbation, de la diffusion de l'oxygène dans les eaux interstitielles et de la remise en suspension des sédiments de surface. Le but de cette étude est de quantifier la fraction disponible des métaux dans les sédiments de surface, non seulement dans les eaux interstitielles, mais également dans la phase solide, ainsi que dans les eaux de surface. Ces résultats seront ensuite confrontés, d'une part aux résultats des analyses menées par l'Agence de l'Eau sur eau et sédiments et d'autre part aux résultats des analyses métalliques réalisées par l'Agence de l'Eau sur le muscle de plusieurs espèces de poissons (campagnes de pêche menées en parallèle par l'ONEMA et l'INERIS) en 2008.

Les sites sélectionnés sont localisés dans l'ensemble du bassin Artois-Picardie (Région Nord Pas-de-Calais et département de la Somme) et correspondent à des stations RCS (Réseau Contrôle Surveillance). Des prélèvements d'eau, de sédiments et d'espèces piscicoles y sont régulièrement réalisés par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie et l'ONEMA (Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques). Ainsi 31 stations ont été échantillonnées en triplicats pour étudier notamment le comportement des contaminants métalliques dans les sédiments de surface, en présence ou non de sulfures.

Après la présentation du comportement des éléments traces métalliques (ETM) dans le milieu aquatique et des différents sites d'étude, les techniques de prélèvement, de stockage et de traitement des échantillons seront décrites en détail. La présentation des techniques d'analyse fera l'objet de la troisième partie de ce rapport. Dans la dernière partie, l'ensemble des résultats sera présenté et commenté. Enfin, des calculs d'indice de pollution et de toxicité sur les particules sédimentaires et les eaux interstitielles permettront de dresser un classement de la qualité des sédiments par rapport aux ETM sur les 31 stations RCS échantillonnées.

# **I. Généralités**

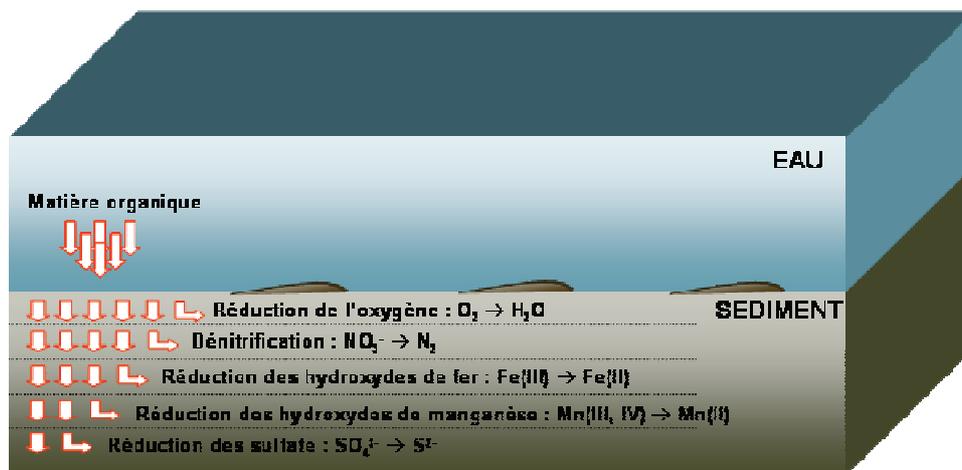
## **I-1. Mécanismes de la diagenèse précoce**

Les sédiments constituent un piège quasi ultime des particules qui transitent dans la colonne d'eau. Le matériel particulaire qui se dépose à l'interface eau-sédiment va induire des transformations biogéochimiques qui vont modifier la composition chimique du sédiment. Les processus de diagenèse sont complexes et variés et sont globalement dominés par deux phénomènes : la compaction et la cimentation. Le premier processus est physique : sous l'effet de la pression des sédiments sus-jacents, l'eau interstitielle est éliminée et les particules restantes entrent plus facilement en contact. Le second processus est davantage chimique. La cimentation est un phénomène diagénétique responsable de la transformation du sédiment en roche : certains minéraux, en état de sursaturation dans les eaux interstitielles, peuvent précipiter et ainsi contribuer à souder les particules entre elles agissant comme une sorte de « colle ». Suite au dépôt de particules issues de la colonne d'eau, les sédiments jouent ainsi le rôle d'un réacteur biogéochimique dans lequel intervient une grande variété de mécanismes nommés diagenèse précoce. Cette dernière contrôle ainsi les cycles biogéochimiques du carbone et de nombreux autres éléments (tels que l'azote, le soufre et les métaux) induits par différents processus tels que des modifications biologiques (bioturbation et activités bactériennes) et chimiques (précipitation, redissolution).

La décomposition et l'enfouissement de la matière organique (MO) dans le sédiment sont des processus clés pour les cycles biogéochimiques. Le taux de décomposition de la MO et le réseau trophique bactérien sont intimement liés et constituent le moteur principal de la diagenèse précoce (Schultz et Urban, 2008). En outre, cette minéralisation du carbone organique particulaire (débris de phytoplancton par exemple) contribue à l'apport de carbone, de nutriments et d'énergie indispensable au métabolisme de ces organismes benthiques (Harvey et al., 1995). Différentes séquences d'oxydoréduction sont ainsi observées verticalement dans la colonne sédimentaire suite à la dégradation progressive de la MO (figure 1).

Dans les sédiments, nombre d'éléments existent à différents états d'oxydation. Leurs distributions dans les eaux interstitielles et les particules ainsi que leurs participations dans des processus biologiques peuvent induire un déséquilibre momentané dans le sédiment. Ainsi, la photosynthèse utilise la lumière pour produire une substance instable du point de vue thermodynamique : la matière organique. Le retour à l'équilibre sera obtenu en oxydant cette MO par l'intermédiaire d'accepteurs terminaux d'électrons (oxydants) et régi par l'activité bactérienne. Des facteurs thermodynamiques et cinétiques, la disponibilité de l'oxydant ainsi que la biodiversité bactérienne, vont induire une cascade

verticale de réactions d'oxydoréduction : la minéralisation de la MO utilisera préférentiellement l'oxydant libérant la plus grande énergie libre par mole de carbone organique oxydé. Lorsque cet oxydant sera épuisé, le processus rédox se poursuivra en utilisant l'oxydant suivant. Au cours de la décroissance du potentiel d'oxydation, différentes espèces vont alors successivement se réduire : l'oxygène dissous, le nitrate, les hydroxydes de fer et de manganèse et finalement le sulfate (Lesven, 2008).



**Figure 1** : Schéma de minéralisation du carbone organique dans les sédiments par l'activité bactérienne (Lesven, 2008).

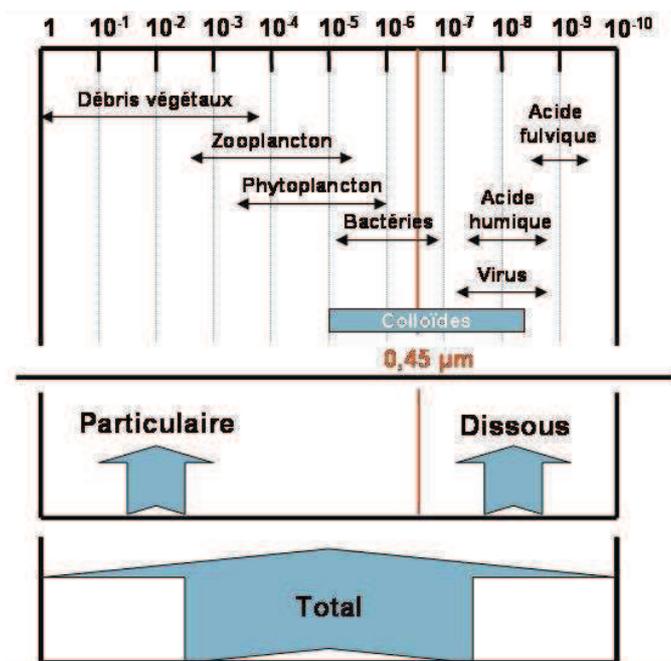
## I-2. Distribution et mobilité des ETM dans les systèmes aquatiques

Dans les milieux aquatiques, les métaux peuvent être présents sous formes dissoutes et/ou particulaires. En réalité, la « frontière » entre le soluble et l'insoluble est un continuum, la limite fixée à  $0,45 \mu m$  n'est qu'arbitraire. La figure 2 décrit une représentation du concept dissous/particulaire et donne quelques exemples de tailles d'entités habituellement rencontrées dans le milieu aquatique naturel. Parmi ces entités, on retrouve généralement un mélange de cations, d'anions et de molécules inorganiques [ $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $Si(OH)_4...$ ], et de matières organiques dissoutes (urée, acides aminés, acides humiques et fulviques). Il faut ajouter à cela les colloïdes et les particules en suspension issus des sols et des sédiments ainsi que des particules d'origines biologiques (phytoplancton et zooplancton notamment). Ces entités sont caractérisées par des surfaces d'échange variables. Ainsi, selon les constantes cinétiques et thermodynamiques réactionnelles, les métaux peuvent être présents en tant qu'ions libres hydratés, complexés par des ligands organiques et/ou inorganiques, adsorbés sur des colloïdes ou des MES (Matière en Suspension), (co)précipités (figure

3)... La répartition d'un métal selon ces différentes formes est communément appelée spéciation (Stumm et Morgan, 1996).

Dans des échantillons bruts, la concentration en métal total peut ainsi être élevée alors que la quantité de métal « biodisponible » est faible. L'étude de la spéciation des métaux dissous apparaît plus adaptée dans le cadre d'une évaluation des risques pour l'environnement. Toutefois, la phase particulaire joue un rôle très important dans le cycle biogéochimique des métaux dans les systèmes aquatiques. En effet, à travers les matières en suspension et le sédiment, la phase particulaire est susceptible de transporter, de stocker voire de recycler de façon significative les métaux. En fonction des conditions environnementales, les métaux peuvent être facilement transférés de la phase particulaire vers la phase liquide. C'est pourquoi l'étude des métaux dans la phase particulaire est également utile et nécessaire.

La mobilité des métaux se traduit généralement par le passage de la forme colloïdale et particulaire à la forme dissoute. Le pH, l'oxygène, la salinité, la dureté et la teneur en carbone organique sont les paramètres physico-chimiques qui influencent en majeure partie ce type d'échange dans l'eau (Burgess et Scott, 1992). Par exemple, lors d'une diminution du pH dans l'eau, la concentration des métaux sous forme ionique augmente du fait de la compétition avec un nombre croissant d'ions hydroniums ( $H_3O^+$ ) vis-à-vis des sites d'adsorption. Ainsi la mobilité des métaux augmente généralement dans le milieu lorsque le pH diminue.



**Figure 2 :** Spectre des tailles (en mètre) de particules dans le milieu aquatique et schématisation des différentes fractions (Lesven, 2008).

La matière organique joue également un rôle très important vis-à-vis de la mobilité et de la « biodisponibilité » des métaux. Sa présence (dissoute ou particulaire) engendre beaucoup de réactions

de complexation. Les concentrations en métal libre (considérées comme étant les plus facilement assimilables par les organismes aquatiques) diminuent alors, entraînant par la même occasion une diminution de la biodisponibilité métallique (Fairbrother et al., 2007).

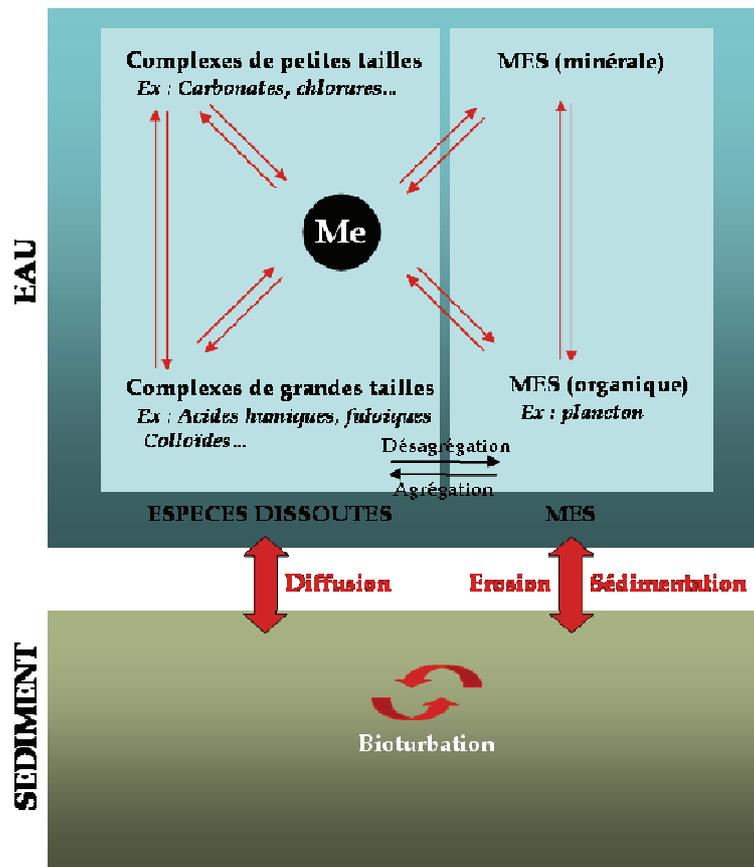


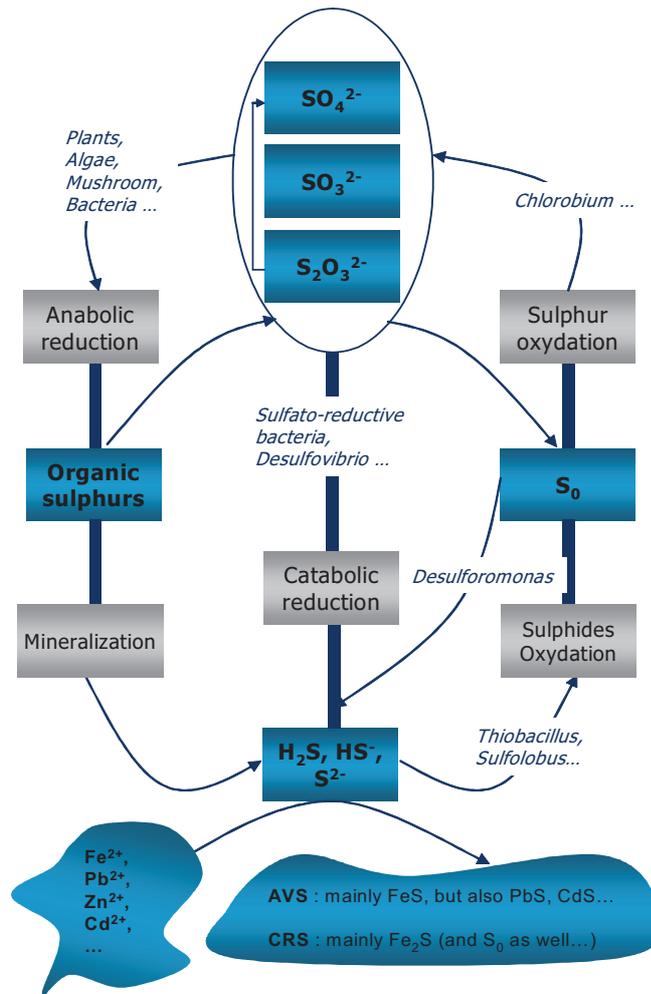
Figure 3 : Représentation de la spéciation métallique à l'interface eau-sédiment (Lesven, 2008).

### I-3. Le cycle du soufre dans les sédiments

La chimie du soufre est très complexe, en partie en raison des nombreux degrés d'oxydation (entre -II et +VI) que peut avoir cet élément suivant les conditions chimiques et microbiologiques. La forme la plus oxydée est constituée des sulfates (degré +VI) qui sont majoritaires dans les eaux oxygénées. Les sulfures (degré -II) constituent la forme la plus réduite des composés du soufre. A l'état dissous, les concentrations en sulfures se répartissent en fonction du pH entre trois espèces ( $H_2S$ ,  $HS^-$  et  $S^{2-}$ ) dont la principale est  $HS^-$  dans le milieu naturel. Les sulfures peuvent également être associés au soufre élémentaire pour former des polysulfures ( $S_4^{2-}$ ,  $S_5^{2-}$ ,  $S_6^{2-}$ , ...). Ces derniers contribuent activement à la transformation des sulfures de fer en pyrite (Gagnon et al., 1995) de même qu'à la complexation des métaux présents à l'état de traces (notamment Zn, Cd, Hg et Pb) (Boulègue et al., 1982).

La première réaction qui démarre le cycle du soufre dans les sédiments fluviaux, estuariens et côtiers, est la réduction bactérienne (bactéries sulfato-réductrices) des sulfates présents dans la colonne d'eau. Ces bactéries étant anaérobies, l'absence d'oxygène est nécessaire pour la formation des sulfures. Ce cycle (figure 4) est complexe dans sa globalité puisqu'il comprend beaucoup de réactions

intermédiaires. Par exemple, lors de l'oxydation de  $H_2S$ , de nombreux composés soufrés sont produits. Il s'agit de composés oxydés ou réduits, chimiques ou biologiques : soufre élémentaire ( $S_0$ ), polysulfures ou polythionates, thiosulfates ( $S_2O_3^{2-}$ ), et sulfites ( $SO_3^{2-}$ ) (Jorgensen, 1982). Ces intermédiaires se forment puis sont consommés (ou transformés) selon différents processus : respiration bactérienne et réduction en  $H_2S$ , oxydation chimique ou bactérienne, précipitation chimique (comme  $FeS$ ), métabolisme bactérien (fermentation inorganique) de  $H_2S$  en  $SO_4^{2-}$ ...



**Figure 4 :** Cycle simplifié du soufre (Lesven, 2008).

Les transformations biogéochimiques du soufre dans le sédiment sont étroitement liées au cycle du fer et à celui d'autres ETM. Ainsi, une grande variété de sulfures de fer tels que la troillite ( $FeS$ ), la mackinawite ( $FeS_{1-x}$ ), la greigite ( $Fe_3S_4$ ) et la pyrite ( $FeS_2$ ) est formée (Morse et al., 1987 ; Rickard et Morse, 2005), directement par précipitation et parfois même par contact direct avec les parois des bactéries sulfato-réductrices (Rickard et Morse, 2005). Un des rôles majeurs de ces minéraux formés dans le compartiment sédimentaire est la part active qu'ils entretiennent avec la distribution des éléments présents à l'état de traces (Cd, Pb, Hg...).

On distingue deux grandes classes de sulfures inorganiques solides : les AVS « Acid Volatile Sulphides » et les CRS « Chromium Reducible Sulphur ». Les 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  $\text{FeS}_{\text{amorphe}}$ ,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ,  $\text{FeS}_{(1-x)}$  mais également  $\text{PbS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ... (Cooper et Morse, 1998 ; Rickard et Morse, 2005). Ces sulfures de fer sont facilement extractibles du sédiment à l'aide par exemple d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire à température ambiante pendant 24h. Les CRS sont plus réfractaires et sont composés principalement par la pyrite ( $\text{Fe}_2\text{S}$ ) et le soufre élémentaire.

La formation puis la précipitation des sulfures sous forme d'AVS et de CRS dans les sédiments anoxiques suivent des étapes et des cinétiques souvent complexes. Il existe divers facteurs susceptibles de limiter ou d'accélérer ces processus de formation : la quantité de matière organique métabolisable par les bactéries, la diffusion et la concentration des sulfates, la concentration et la réactivité du fer minéral, la production de soufre élémentaire, et finalement la bioturbation (Morse and Wang, 1997 ; Billon, 2001).

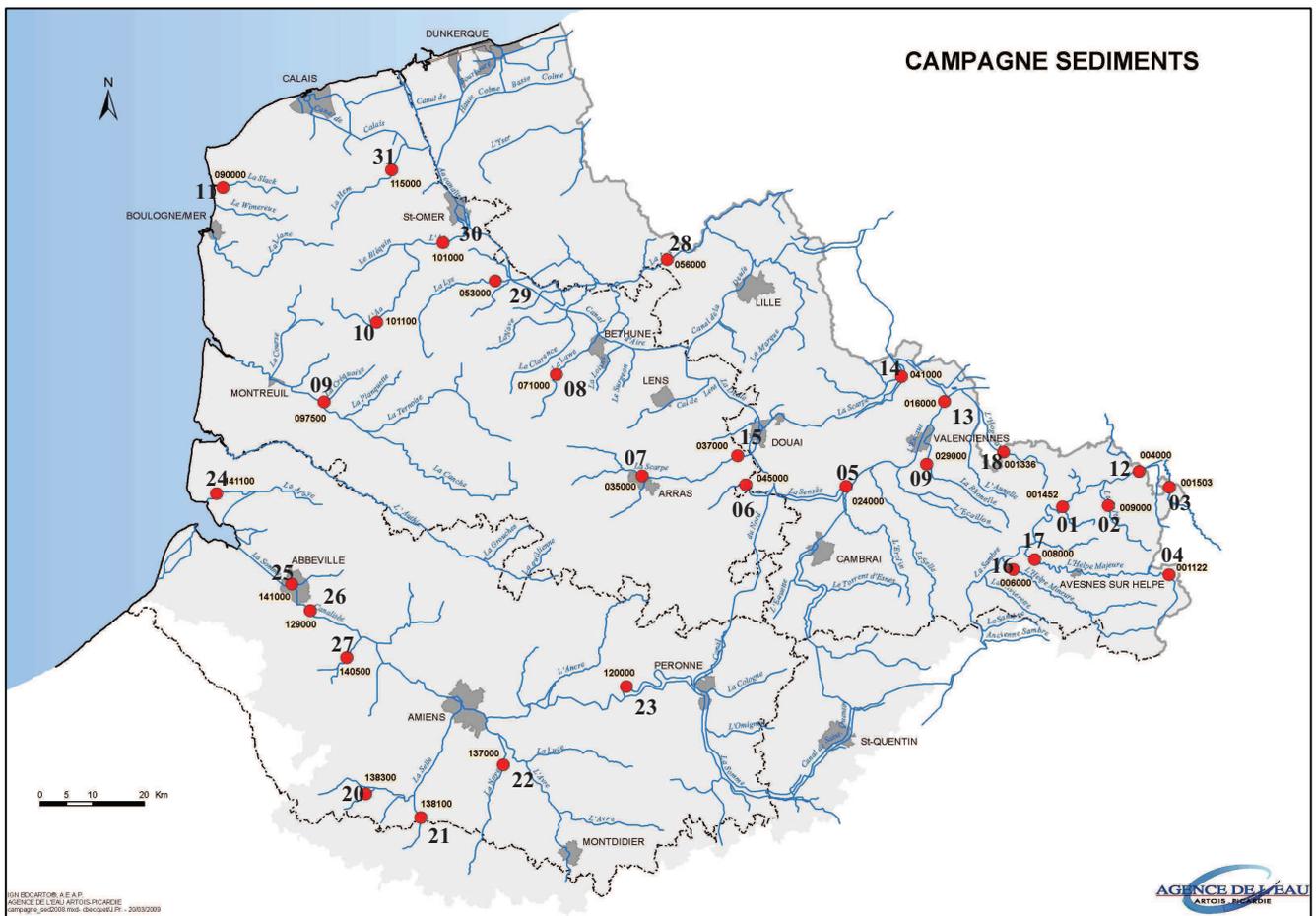
## **II. Prélèvement et traitement des échantillons**

### **II-1. Présentation des sites d'étude**

Le bassin Artois-Picardie couvre en totalité les départements du Nord et du Pas-de-Calais (735 communes), et en grande partie le département de la Somme (94% des communes et 96% des habitants). Il comprend également 115 communes de l'Aisne (soit 14% des communes et 24% des habitants), et 89 communes de l'Oise (soit 13% des communes pour 4% des habitants). Les 2485 communes du bassin sont réparties sur environ 20000 km<sup>2</sup> pour une population d'environ 4,7 millions d'habitants. Le bassin Artois-Picardie est le plus petit en superficie des 6 bassins hydrographiques français (Adour - Garonne, Artois-Picardie, Loire-Bretagne, Rhin-Meuse, Seine-Normandie et Rhône-Méditerranée auquel s'ajoute la Corse), mais a une densité moyenne de population deux fois plus importante que la moyenne nationale, des cours d'eau fortement aménagés et aux débits très modestes. Il présente enfin de fortes disparités entre zones urbaines et rurales.

Les 31 points échantillonnés avaient été choisis en accord avec l'Agence de l'Eau Artois-Picardie et l'INERIS et couvrent l'ensemble du bassin Artois-Picardie (figure 5). Ils appartiennent tous au réseau de contrôle surveillance (qui en compte au total 50). Les stations de ce réseau répondent aux exigences de la Directive Cadre Eau, ont été sélectionnées sur la base de critères nationaux (circulaire

du 13 juillet 2006, Ministère de L'écologie, de l'Energie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire) et ont été rapportées à l'Europe. Ces sites font l'objet d'un contrôle régulier pour les caractéristiques physico-chimiques, chimiques, biologiques et hydromorphologiques. Pour ce qui concerne le suivi des populations piscicoles, les stations sont échantillonnées tous les deux ans par l'ONEMA (Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques) soit 31 stations chaque année. Ainsi pour l'année 2008, 31 stations du RCS (Réseau Contrôle Surveillance) ont été suivies. Ces stations étant très dispersées, les prélèvements de sédiments et d'eau ont été réalisés sur plusieurs jours (voir annexe).



**Figure 5 :** carte des 31 stations de prélèvement échantillonnées en 2008, appartenant au Réseau de Contrôle Surveillance (RCS). Document AEAP (Agence de l'Eau Artois-Picardie).

## II-2. Echantillonnage

### II-2-1. Echantillonnage de l'eau surnageante

L'eau a été prélevée dans des flacons en polyéthylène, préalablement lavés à l'aide d'un détergent, puis avec un mélange d'acide nitrique et chlorhydrique dilué. Après un rinçage à l'eau Milli-Q, ils sont stockés dans un endroit propre avec un fond d'eau Milli-Q pour que les parois restent hydratées. Sur site, les flacons sont rincés 3 fois avec l'eau de la rivière avant d'être remplis. Une fraction de cette eau est immédiatement filtrée sur des membranes en acétate de cellulose (seuil de coupure : 0,45  $\mu\text{m}$ ) dans trois tubes différents. Les deux premiers échantillons (environ 10 mL chacun) sont acidifiés à l'aide de 50  $\mu\text{L}$  d'acide nitrique *suprapur* pour l'analyse ultérieure des éléments majeurs par ICP-AES (principalement Na, Ca, Mg, Si, K et éventuellement Fe et Mn) et des ETM par ICP-MS (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn...). Le troisième échantillon (10 mL) est conservé sans traitement dans une glacière puis rapidement congelé de retour au laboratoire afin de mesurer les paramètres suivants : alcalinité (titration potentiométrique) et anions (chromatographie anionique et/ou éventuellement spectrophotométrie).

### II-2-2. Echantillonnage du sédiment

Deux stratégies d'échantillonnage avaient au départ été envisagées pour les sédiments. La première consistait à prélever du sédiment de surface à l'aide d'une benne à sédiment de type Ekman-Birge. Cependant, ce type de prélèvement comporte deux inconvénients majeurs : le premier est que selon la nature du site, la benne peut prélever entre 2 et 20 cm de sédiment, ce qui va conduire à des résultats peu comparables. Le deuxième inconvénient est que les sédiments de surface et de fond seront mélangés. Ainsi, nous avons opté pour un échantillonnage à l'aide d'un carottier tube. La carotte sédimentaire ainsi collectée a permis de ne prendre que les deux premiers centimètres de la colonne sédimentaire et de les placer immédiatement sur site sous atmosphère inerte en purgeant le sachet avec un flux d'azote, dans le but notamment de conserver les AVS présents. De retour au laboratoire, une partie du sédiment est introduite sous azote dans des tubes à centrifuger pour en extraire l'eau interstitielle. Après l'étape de centrifugation, l'eau est filtrée sous azote à l'aide de membrane en acétate de cellulose (seuil de coupure : 0,45  $\mu\text{m}$ ). Une partie est acidifiée pour l'analyse ultérieure des métaux et l'autre est immédiatement congelée sans autre traitement avant analyse des anions et de l'alcalinité.

## **II-3. Présentation des techniques d'extraction des métaux et des sulfures volatiles (AVS) dans les sédiments**

### *II-3-1. Protocole de mise en solution des métaux*

Les métaux présents dans les échantillons sont généralement analysés au laboratoire par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES) ou par spectrométrie de masse (ICP-MS). Cependant les sédiments étant des solides, il est nécessaire de les minéraliser pour pouvoir ensuite déterminer les teneurs en métaux dans les solutions d'attaque.

*Attaque à l'acide chlorhydrique 1M* — L'attaque d'un sédiment par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire à température ambiante est censée libérer les métaux labiles, c'est-à-dire biodisponibles (voir par exemple Di Toro et al., 1990 ; Ankley et al., 1996). A 200 mg de sédiments secs sont additionnés 20 mL d'acide. Après réaction sous agitation pendant 24 heures, la solution est filtrée (membrane en acétate de cellulose, porosité 0,45 µm) afin d'être analysée par ICP-AES.

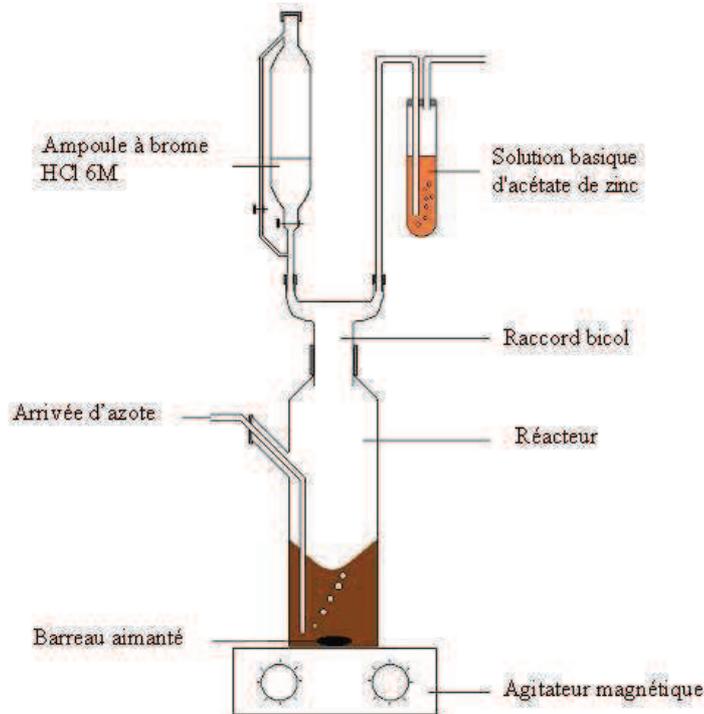
*Attaque totale* — L'attaque totale ou l'extraction totale des métaux présents dans le sédiment est réalisée d'après le protocole modifié de Billon (2001). Elle permet de mesurer la quantité totale des éléments mineurs (et majeurs) présents dans le sédiment. A 200 mg de sédiments secs sont additionnés dans des tubes en téflon 10mL d'acide fluorhydrique à 48%. L'ensemble est chauffé à 120°C pendant 48 heures. Cette étape permet la mise en solution des carbonates, de certains oxydes et sulfures, des silicates et des aluminosilicates.

Après évaporation à sec du résidu, 9 mL d'eau régale sont ajoutés et l'ensemble est chauffé à 120°C pendant 48 heures. Cette étape permet de détruire le reste des oxydes, des sulfures réfractaires et des matières organiques. L'excès d'acide est une nouvelle fois évaporé avant l'ajout d'eau MilliQ et la récupération de la totalité du volume dans un flacon. La solution est alors prête à être dosée par ICP-AES (ou ICP-MS).

Enfin, afin de vérifier l'efficacité de ces attaques, on les réalise également sur des sédiments standards, issus du National Research Council Canada [HISS-1 et PACS-2] auxquels on applique exactement le même protocole. Il est alors possible de vérifier, grâce aux valeurs de référence, si l'attaque a été correctement menée.

### II-3-2. Protocole d'extraction des AVS

Les sulfures inorganiques présents dans le sédiment sont généralement regroupés en deux grandes familles : les sulfures peu stables, souvent fraîchement précipités (AVS : Acid Volatile Sulphides) et les composés plus stables, essentiellement la pyrite et le soufre élémentaire (CRS : Chromium Reducible Sulphur). Les manipulations sont réalisées dans un sac à gant sous atmosphère inerte ( $N_2$ ), le dioxygène pouvant oxyder rapidement certains sulfures et notamment les AVS sédimentaires (Loder et al, 1978). En principe, au laboratoire, le montage permettant l'extraction des AVS est composé d'un réacteur, d'un piège contenant 20 mL d'une solution basique ( $[NaOH] = 2 \text{ mol/L} + [EDTA] = 0,1 \text{ mol/L}$ ) et d'une arrivée d'azote entraînant  $H_2S$  libéré vers le piège lors des différentes attaques (figure 6). Les AVS sont extraits à température ambiante pendant une heure et sous agitation (Cornwell, 1987). Pour ce faire, environ 40 mL d'acide chlorhydrique 6M sont ajoutés à 1g de sédiment, préalablement introduit dans le réacteur en sac à gants rempli de diazote. A la fin de cette extraction, la concentration en sulfures est ensuite déterminée pour chaque piège par potentiométrie à l'aide d'un titreur automatique (Metrohm, modèle 736 GP Titrino). Néanmoins, de nombreux sédiments avaient des concentrations en AVS trop faibles pour être déterminées par cette méthode. Le piège de soude a donc été remplacé par un piège en acétate de zinc (composé de 20 mL d'une solution de soude à 0,05 M et d'acétate de zinc à 0,005 M) et le dosage de sulfures a ensuite été réalisé par une méthode spectrophotométrique (voir paragraphe III-2).



**Figure 6 :** Montage d'extraction des AVS (Billon, 2001).

### III. Techniques d'analyse

#### III-1 Paramètres physico-chimiques

L'oxygène dissous a été mesuré dans les eaux surnageantes à l'aide d'une sonde à oxygène de type Clark (WTW, modèle Oxi 340). La calibration de la sonde est réalisée dans un air saturé en eau et la mesure des teneurs en oxygène se fait ensuite *in situ*. Cette sonde est également équipée d'un capteur de température ce qui nous a permis de mesurer simultanément ce paramètre.

Le pH dans les eaux est mesuré à l'aide d'une électrode de verre combinée à une électrode de référence Ag/AgCl, [KCl] = 3M. La calibration est réalisée à l'aide de deux solutions tampons (ici pH = 7 et pH = 4) et les mesures ont été réalisées au laboratoire.

L'alcalinité représente la somme des bases présentes dans le milieu. Elle est déterminée dans nos échantillons par dosage pH-métrique à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,02 M. L'appareillage utilisé est un titreur automatique (Metrohm, modèle 736 GP Titrino).

#### III-2. Dosage des sulfures par spectrophotométrie

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance (ou densité optique) d'une espèce chimique donnée en solution à une longueur d'onde précise ou sur une région spectrale bien définie. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution, à condition de se placer à une longueur d'onde à laquelle l'espèce absorbe l'énergie lumineuse. L'appareil utilisé au laboratoire est le modèle Cary 300 Scan UV-Visible (VARIAN), à double faisceau : un faisceau traverse la solution de référence jusqu'à un photodétecteur, tandis que le second traverse l'échantillon jusqu'au second photodétecteur apparié au premier. Les deux signaux de sortie sont amplifiés et leur rapport est déterminé électroniquement et affiché par le dispositif de lecture.

Le principe du dosage des sulfures se base sur la formation du complexe bleu de méthylène (Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, 2009). Le protocole est le suivant : 1,25 mL de la solution de sulfure à doser (c'est-à-dire celle issue du piège d'acétate de zinc) sont versés dans une cuve en quartz (trajet optique : 1 cm). 84 µL d'une solution de N,N-Diméthyl-p-phénylènediamine à 0,675 % (P/V) en milieu acide sulfurique puis 1 goutte de solution de chlorure ferrique concentrée sont alors ajoutés. Le mélange des réactifs par agitation a alors lieu immédiatement. Après 5 minutes, 270 µL d'une solution de phosphate d'ammonium [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>] à 50% (P/V) sont introduits dans la cuve et l'agitation est renouvelée. Après 5 minutes de temps de réaction, 1 goutte d'acide sulfurique 50% (V/V) est finalement additionnée avant lecture de l'absorbance.

### **III-3. Dosage des métaux par spectroscopie d'émission atomique et/ou de masse**

Le dosage des éléments présents dans les eaux et sédiments (Na, K, Si, Sr, Ba, Ca, Fe, Mg, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V et Zn) sera réalisé avec un spectromètre d'émission atomique par plasma à 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 excité par une source d'énergie, ici le plasma d'argon ( $6000 < T < 8000$  K). Les solutions standard nécessaires à la calibration ont été préparées dans des matrices similaires à celles des échantillons pour limiter au maximum l'atténuation des signaux d'émission et altérer ainsi la justesse de nos résultats (Billon, 2001). Lorsque les concentrations des ETM sont sous la limite de détection de l'ICP-AES, leurs analyses sont alors réalisées par ICP-MS (Inductively-coupled plasma mass spectrometry) avec le modèle Thermo Elemental X7 Series plus sensible que l'ICP-AES. L'échantillon liquide est aspiré puis nébulisé dans un plasma où les composés à 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 standard.

### **III-4. Dosage du carbone et de l'azote organique particulaire**

Le carbone organique particulaire (COP) et l'azote particulaire, principalement sous forme organique, (NOP) sont analysés à l'aide d'un appareil de type CHNS (LECO, modèle 932). Environ 10-20 mg de sédiments, préalablement séchés à l'air, sont introduits dans des nacelles d'étain puis chauffés dans un four à  $950^{\circ}\text{C}$ , en présence de dioxygène. Le carbone et l'azote sont transformés en  $\text{CO}_2$  et en oxydes d'azote ultérieurement transformés en  $\text{N}_2$ . L'analyse du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{N}_2$  ainsi formés permet de calculer la teneur en carbone et azote dans la matière particulaire initiale, après calibration de l'appareil CHNS avec des étalons organiques. Dans le cas du carbone, une deuxième mesure a lieu après que le sédiment ait été chauffé à  $450^{\circ}\text{C}$  pendant 12 heures pour éliminer le carbone organique. Le résultat de la différence des deux mesures permet ainsi d'éliminer la fraction du carbone inorganique présent principalement sous forme de  $\text{CaCO}_3$ .

### **III-5. Analyse granulométrique des sédiments**

La granulométrie laser date des années 1970. C'est une technique qui permet la mesure de la taille des particules, ou plus exactement de leurs rayons, et qui permet également de déterminer leur fréquence statistique en fonction de leur taille. La granulométrie laser permet la mesure de tailles comprises entre  $0,05$  et  $900\mu\text{m}$ . Elle convient donc particulièrement à de nombreux types de poudres minérales comme les particules sédimentaires.

La granulométrie laser est une technique basée sur la diffraction de la lumière. Elle s'appuie sur la théorie de Fraunhofer qui utilise les hypothèses suivantes :

- on considère des particules sphériques non poreuses et non opaques ;
- ces particules ont un diamètre supérieur à la longueur d'onde ;
- les particules sont animées d'un mouvement aléatoire ;
- les particules diffractent la lumière avec la même efficacité quelle que soit leur taille.

Lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule, on peut observer des franges de diffraction. Selon Fraunhofer, l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules. Plus la particule est grosse, plus elle dévie de lumière, et plus l'angle de déviation par rapport à la direction de propagation sera faible. La théorie ci-dessus est cependant limitée. Elle ne s'applique qu'à des particules de tailles supérieures à la longueur d'onde du faisceau laser incident. Dans le cas où le diamètre des particules est inférieur à la longueur d'onde, la théorie de Fraunhofer cesse d'être valable et on utilise alors la théorie de Mie.

L'appareillage utilisé pour les mesures de granulométrie est un granulomètre laser de marque Malvern, modèle Mastersizer.

## **IV. Résultats et discussion**

### **IV-1. Caractérisation de la colonne d'eau**

*Paramètres généraux* — Au cours des campagnes de prélèvement des sédiments, certains paramètres sur l'eau surnageante ont été mesurés. Les valeurs de température sont comprises entre 5,2 et 11,6°C et suivent dans l'ensemble les tendances saisonnières (voir ECAMD.xls et ECAMB.xls). Entre le 02 octobre et le 18 novembre 2008, les températures évoluent peu et la moyenne est de 10,3°C. La dernière campagne a eu lieu début décembre et les températures mesurées ont alors clairement chuté (moyenne égale à 5,9). Les valeurs d'oxygène dissous sont supérieures à 8 mg.L<sup>-1</sup> dans les eaux surnageantes à l'exception des stations 13, 24, 25 et 27, où les teneurs sont comprises entre 7 et 8 mg.L<sup>-1</sup>. Seule la station 14 (canal de la Scarpe à Nivelles) est réellement déficitaire en oxygène dissous avec une teneur égale à 4,0 mg.L<sup>-1</sup> mais la situation n'est peut être que très ponctuelle. Les valeurs de pH sont comprises entre 7,3 et 8,3 et aucune corrélation n'a été établie avec les valeurs de l'alcalinité, comprises entre 1,65 mM (l'Aa à Wirzernes) et 4,6 mM (canal de l'Escaut à Fresnes sur Escaut). Enfin, les valeurs de MES varient entre 4 et 64 mg/L pour les stations 1-27 (références ECAM, voir ECAMB.xls). Les 4 derniers points [Erquinghem (Lys, canal), Aire sur la Lys (Lys,

rivière), Wizernes (Aa) et Recques sur Hem (Hem)] sont très particuliers car le prélèvement a eu lieu en temps de crue ce qui conduit à l'obtention de valeurs très élevées pouvant dépasser 1 g/L.

*Analyses élémentaires sur eaux filtrées* — Dans les eaux surnageantes, de nombreux éléments majeurs (Ca, K, Mg, Na et Si) et mineurs (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, P, Pb, Sr et Zn) ont été déterminés par ICP-AES et ICP-MS. Les valeurs sont regroupées dans les fichiers ECAMD.xls et ECAMB.xls et les moyennes pour les 31 sites figurent dans le tableau 1. Les concentrations les plus fortes sont généralement observées dans le canal de la Scarpe à Nivelles, mais elles restent dans les ordres de grandeurs des autres stations.

**Tableau 1 :** concentrations moyennes, minimales et maximales des éléments dissous des eaux surnageantes (après filtration) mesurées par ICP-AES et ICP-MS. Abréviations : s.o. : sans objet ; NQE-MA : Norme Qualité Environnementale – Moyenne Annuelle ; NQE-CMA : Norme Qualité Environnementale – Concentration Maximale Admissible.

	Ca	K	Mg	Na	Si
	mg/L				
moyenne	104	4.8	6.9	17	3.3
minimum	37	1.8	1.5	4.9	1.3
maximum	140	13	15	56	6.3
ecart type relatif	25	47	48	65	38
Valeurs NQE-MA	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.
Valeurs NQE-CMA	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.

	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	P	Pb	Si	Sr	Zn
	µg/L													
moyenne	0.65	26	0.053	0.21	0.55	1.63	48	25	2.3	121	0.65	3.3	233	8.4
minimum	0.18	8.1	0.007	0.06	0.15	0.51	18	1.0	0.35	14	0.12	1.3	65	2.1
maximum	1.51	76	0.31	0.87	1.65	6.52	97	135	12	334	2.9	6.4	633	28
ecart type relatif	56	46	130	89	58	73	48	111	103	68	97	38	45	63
Valeurs NQE-MA	s.o.	s.o.	0.25	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.	20	s.o.	7.2	s.o.	s.o.	s.o.
Valeurs NQE-CMA	s.o.	s.o.	1.5	s.o.										

#### IV-2. Caractérisation des sédiments

Les sédiments sont caractérisés par une phase solide et une phase liquide, l'eau interstitielle. Le pourcentage en eau a tout d'abord été déterminé dans nos échantillons. Les valeurs regroupées dans les fichiers ECAMD.xls et ECAMB.xls sont très variables et dépendent en partie de l'hydrodynamisme de la rivière. Elles sont comprises entre 23 et 85 % selon la compaction et la possibilité de l'eau à percoler dans les sédiments de surface. La granulométrie peut également jouer un rôle important sur la siccité du sédiment bien que cela n'ait pas été réellement observé pour nos échantillons.

#### *IV-2-1. Composition des eaux interstitielles (EI)*

L'alcalinité a été déterminée après extraction des EI par centrifugation. Les valeurs sont regroupées dans les fichiers ECAMD.xls et ECAMB.xls. Pour un même site, les valeurs peuvent varier significativement mais pour la moitié des sites, l'écart type relatif est plus faible que 15%. Un maximum à 44 % a néanmoins été observé à Maroilles (Helpe Mineure). Par ailleurs, en théorie, les valeurs de l'alcalinité dans les eaux interstitielles sont plus élevées que dans l'eau surnageante en raison des mécanismes de la diagenèse précoce qui contribuent notamment à la minéralisation de la matière organique en carbone inorganique. Dans les sédiments de surface étudiés, cette tendance n'est observée que sur 19 sites (voir ECAMD.xls).

Les concentrations de nombreux éléments ont également été déterminées par ICP-AES et ICP-MS et une synthèse des résultats est présentée dans le tableau 2. Pour le silicium, les concentrations sont généralement plus élevées dans les EI que dans les eaux de surface en raison de la dissolution progressive des silicates dans les sédiments de surface. Pour Ca, K, Mg, Na et Sr, l'augmentation de leur concentrations dans les eaux interstitielles n'est pas systématique et aucune tendance particulière n'a pu être établie.

Au cours de la diagenèse précoce, les oxydes et hydroxydes de fer sont réduits par l'activité bactérienne lors de la minéralisation de la matière organique biodégradable. Ainsi, dans les eaux interstitielles anoxiques, les concentrations de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ , libres ou associés à divers ligands organiques et/ou inorganiques peuvent atteindre plusieurs  $\text{mg.L}^{-1}$ , alors que dans les eaux de surface, les concentrations sont généralement de l'ordre de quelques  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , voire moins.

L'arsenic est quantitativement associé aux (oxy)hydroxydes de fer dans les milieux oxygénés, sous forme d'As(V). La réduction des oxydes de fer dans les sédiments anoxiques va ainsi libérer l'arsenic, qui va donc se retrouver en partie dans les eaux interstitielles (Chaillou et al., 2003), soit sous forme +V ou bien sous forme +III (plus toxique). Ainsi, dans les 31 stations du réseau RCS, un enrichissement systématique des teneurs en As a été observé : dans les eaux surnageantes, les valeurs sont généralement inférieures à  $1\mu\text{g.L}^{-1}$  alors qu'elles peuvent atteindre jusqu'à  $13\mu\text{g.L}^{-1}$  dans les eaux interstitielles [Erquinghem (Lys, canal)]. D'autre part, le cobalt a souvent été associé au comportement du manganèse lors des mécanismes de la diagenèse précoce (Canavan et al., 2007). Dans notre étude, le cobalt semble être relargué dans les eaux interstitielles (en même temps que la réduction des oxydes de manganèse) avec des concentrations en moyenne 5-6 fois plus fortes que dans les eaux surnageantes (voir fichiers ECAMD.xls et ECAMB.xls).

Pour les autres éléments traces métalliques, Pb, Cu et Cd sont majoritairement relargués dans les eaux interstitielles (sur environ 2/3 des sites) alors que Cr et Zn semblent au contraire précipiter dans les sédiments de surface (75-80% des 31 stations échantillonnées).

**Tableau 2 :** concentrations moyennes, minimales et maximales des éléments dissous dans les eaux interstitielles (après filtration) mesurées par ICP-AES et ICP-MS. Abréviations : s.o. : sans objet ; NQE-MA : Norme Qualité Environnementale – Moyenne Annuelle ; NQE-CMA : Norme Qualité Environnementale – Concentration Maximale Admissible.

	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
	mg/L							
moyenne	108	1.5	5.9	7.3	0.98	20	5.7	0.26
minimum	45	0.035	1.9	2.3	0.014	6.5	0.77	0.1
maximum	190	15	18	20	3.5	131	15	0.92
ecart type relatif	23	170	62	55	84	110	49	49
Valeurs NQE-MA	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.
Valeurs NQE-CMA	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.

	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	µg/L								
moyenne	4.1	0.039	0.14	1.2	0.34	1.8	2.6	1.2	5.9
minimum	0.93	0.017	0.009	0.16	0.053	0.31	0.6	0.14	0.69
maximum	15	0.12	3.7	4.6	1.7	6.1	13.3	5.6	71
ecart type relatif	81	49	330	49	76	65	120	110	150
Valeurs NQE-MA	s.o.	s.o.	0.25	s.o.	s.o.	s.o.	20	7.2	s.o.
Valeurs NQE-CMA	s.o.	s.o.	1.5	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.

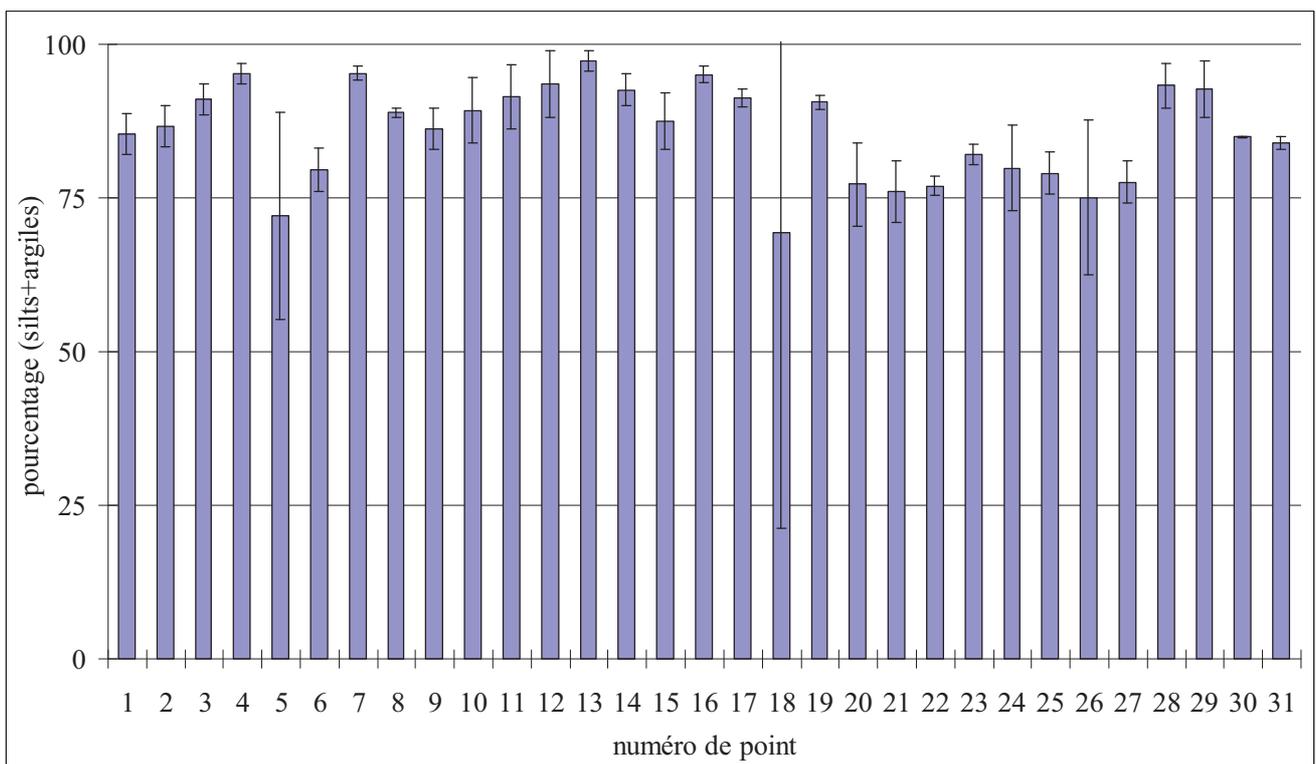
#### IV-2-2. Composition des particules sédimentaires

Plusieurs analyses ont été réalisées dans les sédiments, notamment celles dédiées à la détermination des concentrations en sulfures volatiles, en carbone organique particulaire, en métaux disponibles et en métaux totaux.

*Carbone organique particulaire (COP)* — Les pourcentages en COP dans la fraction fine des sédiments (< 63 µm) sont compris entre 0,38 et 9,1 % avec une moyenne située à 1,8 %. Seules 4 stations dépassent 3% en COP, particulièrement la Sensée à Bouchain avec un pourcentage moyen en COP de 6,1. Ainsi, l'ensemble des stations analysées ne met pas en évidence une pollution carbonée importante.

*Les sulfures solubles dans l'acide (AVS)* — La totalité des valeurs de concentrations des AVS (Acid Volatile Sulphides) est regroupée dans les fichiers ECAMD.xls et ECAMB.xls. De façon générale, ces

valeurs sont très dispersées dans les sédiments étudiés et varient entre des teneurs non détectées (< 1 ppm) et 840 ppm. Pour un même site, la dispersion des valeurs peut être très importante comme pour la station à St Rémy du Nord (le Cligneux) où les valeurs sont comprises entre 3 et 380 ppm. Dans un premier temps, nous avons supposé que cette dispersion pouvait provenir de l'hétérogénéité de la distribution granulométrique entre les réplicats. En effet, la formation de sulfures métalliques donne des précipités principalement présents dans la fraction fine des sédiments de sorte que les valeurs peuvent être très différentes selon la proportion de sable et de graviers dans les échantillons. La figure 7 présente le pourcentage moyen de fraction fine (c'est-à-dire < 63 µm) pour chaque site avec les écarts-types (par rapport aux réplicats). Dans l'ensemble, les sédiments sont relativement fins avec une fraction fine supérieure à 75%. Seules les stations à Bouchain (rivière Sensée) et à Gussignies (rivière l'Hogneau) ont parfois des réplicats avec des pourcentages beaucoup plus faibles. Ainsi, la prise en compte de ce paramètre n'améliore pas l'écart-type sur les réplicats en AVS (valeurs regroupées dans le fichier ECAMD.xls).



**Figure 7 :** Pourcentage de la fraction fine (< 63 µm) dans les 31 sites d'étude. Chaque valeur correspond à la moyenne des réplicats et l'écart-type indiqué traduit la dispersion de la granulométrie du site.

Le pourcentage en eau peut également être un paramètre qui va influencer sur les concentrations en AVS mesurées. Les calculs des concentrations en AVS par rapport à la fraction sèche ont donc été entrepris mais nous n'avons pas non plus constaté une diminution significative des écarts-types sur les triplicats (ECAMD.xls). Il semble donc que les fortes variations des concentrations en AVS soient liées à des

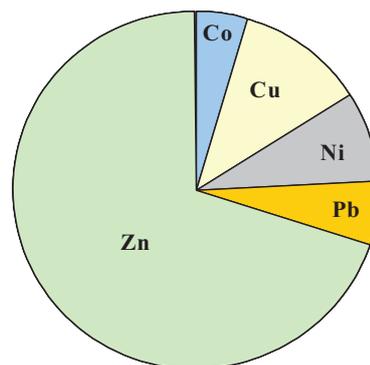
différences de maturation du sédiment au cours de la diagenèse précoce, malgré les précautions prises de ne considérer toujours que la première tranche de 2 cm de la colonne sédimentaire. Plusieurs paramètres peuvent en effet agir sur la formation (et donc la concentration) de sulfures métalliques, et en particulier de sulfures de fer dans les sédiments : il s'agit notamment des concentrations en sulfates dans les eaux surnageantes et interstitielles, de l'apport de matière organique biodégradable à la surface de la colonne sédimentaire et de l'oxygénation des sédiments de surface.

*Les métaux extractibles en milieu acide* — La présence de sulfures dans les sédiments est susceptible de permettre à un certain nombre de métaux d'être piégés sous forme de sulfures métalliques (et donc d'abaisser leur toxicité), à condition que les sulfures soient en excès. Nous avons donc réalisé des extractions partielles des métaux présents dans les sédiments à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire (voir paragraphe II-3-1) pour quantifier la fraction potentiellement disponible pour le biote. Elle est appelée SEM pour « Simultaneously Extracted Metals ».

Le détail de tous les résultats n'est pas présenté ici (voir ECAMD.xls) mais le tableau 3 et la figure 8 donnent une synthèse du pourcentage de chaque métal extrait par rapport à l'ensemble des SEM étudiés (Co, Cu, Ni, Pb et Zn). Il apparaît clairement que malgré des résultats très variables (par exemple, le pourcentage de cuivre varie entre 0,9 et 21 sur l'ensemble des sites), le zinc est le métal très majoritaire dans les SEM, suivi du cuivre, du plomb et du nickel, et enfin du cobalt.

%	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
moyenne	4,8	11	7,8	6,1	70
min	0,4	0,9	1,1	1,3	32
max	15	21	42	15	94

**Tableau 3** : valeurs des pourcentages de Co, Cu, Ni, Pb et Zn (moyenne, minimum et maximum) par rapport à l'ensemble des SEM dans les 31 sites étudiés.



**Figure 8** : poids relatif moyen de chaque métal dans les SEM considérés

*Analyse des éléments (métalliques) totaux* — La concentration des métaux totaux (sur fraction fine < 63 µm) dans les sédiments permet de mettre en évidence une éventuelle contamination globale des sédiments, par comparaison avec des valeurs de référence issues, par exemple, du fond géologique régional. Le détail des résultats figure dans les fichiers ECAMD.xls e ECAMB.xls mais la moyenne

des résultats est présentée dans le tableau 4. On distingue les éléments majeurs Al, Ca, Fe, Mg, Ti d'une part, et les éléments présents à l'état de traces d'autre part : Mn, Sc, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V et Zn. L'aluminium est un métal qui se trouve principalement dans les alumino-silicates et qui sert donc de traceur des particules fines. Il est souvent bien corrélé au scandium (ici,  $R^2 = 0,76$ ), au fer (ici  $R^2 = 0,66$ ) et dans une moindre mesure au titane (ici,  $R^2 = 0,55$ ). Les particules fines ayant de grandes surfaces spécifiques et certaines d'entre elles des réactivités importantes, les ETM s'y trouvent alors souvent associées. Ainsi, il est recommandé de normaliser les concentrations trouvées par rapport à l'aluminium ou au scandium pour s'affranchir des effets de dilution de la fraction fine dans un sédiment, liés par exemple à la présence de sable.

Le calcium est un traceur de la fraction carbonate constituée de calcite et, dans une moindre mesure, de dolomite. Si le strontium se trouve généralement associé à la fraction carbonate (ici,  $R^2 = 0,67$ ), ce n'est pas complètement le cas du magnésium qui est également présent dans les argiles et qui se trouve ainsi corrélé principalement à Al (ici,  $R^2 = 0,40$ ).

**Tableau 4 :** concentrations (en  $\text{mg.kg}^{-1}$ ) moyennes, minimales, maximales et RSD des éléments présents dans la fraction fine ( $< 63 \mu\text{m}$ ) des sédiments des 31 stations échantillonnées.

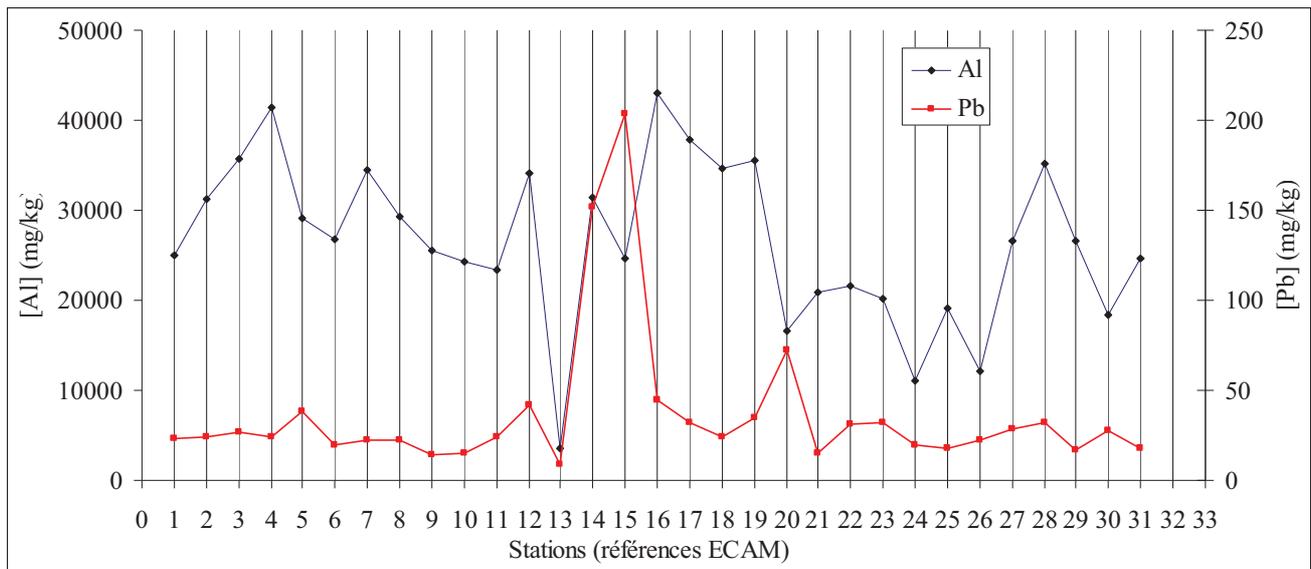
	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Ti	Sc
	mg/kg						
moyenne	26600	43500	13900	2920	361	3630	3.8
minimum	3630	8000	5880	1280	171	1050	1.6
maximum	43100	15900	25700	6740	696	5260	7.2
ecart type relatif	34	83	38	44	41	25	36

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	V	Zn
	mg/kg								
moyenne	0.35	8.3	66	19	19	36	106	37	148
minimum	0.19	2.5	24	6.2	7	8.6	56	16	31
maximum	1.3	18	110	81	41	204	210	68	950
ecart type relatif	58	43	30	82	44	110	34	35	132

Les concentrations des ETM dans la fraction fine des sédiments sont très variables en raison : (i) des apports anthropiques qui peuvent induire des augmentations de concentration importantes et (ii) de la variabilité de la fraction des particules réactives vis-à-vis des ETM dans les sédiments de rivière.

La figure 9 montre bien l'effet que peut avoir l'aluminium et les apports anthropiques sur les concentrations en plomb dans les sédiments : Les points 14 et 15 (respectivement Nivelles et Brebières, canal de la Scarpe) ont des concentrations très fortes en plomb sans pour autant avoir un taux de particules fines plus élevée que dans les stations 1-13. Ainsi au vu de la Figure 9, 3 stations semblent être principalement contaminées par le plomb : Brebières > Nivelles >> Bergicourt. Ce classement qualitatif réalisé ici uniquement sur le plomb pour comprendre les mécanismes

d'enrichissement sera repris à travers des calculs d'indice et généralisé aux autres métaux dans le paragraphe suivant.



**Figure 9 :** Concentrations en Pb et Al (mg/kg) dans la fraction fine des sédiments des 31 stations échantillonnées.

### IV-3. Indices de qualité

L'ensemble des données présentées précédemment ne permet a priori pas directement de statuer sur la dangerosité d'un sédiment. En effet, pour une même concentration d'un métal donné, deux sites peuvent avoir des toxicités très différentes selon les formes sous lesquelles le métal est présent. Ainsi, l'utilisation d'indices est une approche qui donne des informations sur la disponibilité et donc la dangerosité des métaux dans les phases liquide et solide des sédiments. Ces indices se basent généralement sur des conclusions d'études associant contaminations métalliques et réponses d'organismes. Dans le cadre de cette étude, nous avons décidé d'utiliser ceux qui nous semblaient les plus pertinents, à savoir  $I_{géo}$ , FE, IPS, PEC, IT,  $IT_{COP}$ , OWCTU (et IWCTU).

#### IV-3-1. Indices de la contamination métallique sur la fraction fine des sédiments

Ces indices de qualité se base sur la concentration totale des métaux au sein des sédiments, sans prendre en compte leur disponibilité ou leur distribution au sein des phases porteuses.

*Indice de géoaccumulation ( $I_{géo}$ )* — Les outils de diagnostic de la contamination d'un sédiment existent en grand nombre dans la littérature (Müller, 1981 ; Ruiz, 2001 ; Sainz et Ruiz, 2006 ; Turner et Millward, 2002). Pour l'étude des 31 stations du RCS, nous nous sommes tout d'abord focalisés sur l'indice de géoaccumulation ( $I_{géo}$ ) qui est un critère de détermination du niveau de pollution métallique introduit par Müller en 1981. Il est basé sur la comparaison de la concentration d'un métal dans le sédiment étudié à celle issue du fond géologique régional selon la formule suivante :

$$I_{\text{géo}} = \frac{\log\left(\frac{C}{1,5 * Fg}\right)}{\log(2)}$$

Dans cette formule, C représente la concentration d'un métal dans le sédiment et Fg représente la concentration du fond géologique de ce même métal. Enfin, le facteur 1,5 permet de prendre en compte les fluctuations naturelles de la teneur d'un métal donné dans les matrices sédimentaires. Pour notre étude, les valeurs de référence Fg pour les métaux considérés sont issues du travail présenté par Sterckerman et al. (2002) (Tableau 5). Enfin, les valeurs de  $I_{\text{géo}}$  ont permis d'établir une intensité de pollution qui va de la classe 0 (pas de pollution) à la classe 6 (sédiments extrêmement pollués), voir tableau 6.

**Tableau 5** : valeurs de référence (en  $\text{mg.kg}^{-1}$ ) utilisées pour le calcul de  $I_{\text{géo}}$ . Pour Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Co et Cr, les valeurs découlent de la moyenne de deux sols de référence régionaux : « Loessic Ref. Soil » et « Alluvial Ref. Soil » (Sterckeman et al. 2002). Pour V et Al, les valeurs se réfèrent aux travaux de Sterckeman et al (2006).

Elément	Al	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Co	Cr	V
Val. Ref.	50925	0.53	14.5	17.9	41.8	75.9	7.6	44	69

**Tableau 6** : Evaluation de la contamination métallique à partir de  $I_{\text{geo}}$ , d'après Ruiz (2001)

Classe	Valeur	Intensité de la pollution
0	$I_{\text{geo}} \leq 0$	Pas de pollution
1	$0 \leq I_{\text{geo}} \leq 1$	De non pollué à modérément pollué
2	$1 \leq I_{\text{geo}} \leq 2$	Modérément pollué
3	$2 \leq I_{\text{geo}} \leq 3$	De modérément pollué à fortement pollué
4	$3 \leq I_{\text{geo}} \leq 4$	Fortement pollué
5	$4 \leq I_{\text{geo}} \leq 5$	De fortement pollué à extrêmement pollué
6	$5 < I_{\text{geo}}$	Extrêmement pollué

En se basant sur la classification de Ruiz (2001), les calculs des indices de géoaccumulation réalisés sur les concentrations moyennes des ETM dans les sédiments des 31 stations indiquent que seulement 18 stations sont impactées par les activités anthropiques (Tableau 7) et que 5 sont susceptibles d'être modérément à fortement pollués. Il s'agit des stations Nivelles, Brebières et dans une moindre mesure Maroilles, Erquinghem et Epagne. En général, les métaux qui sont à l'origine de la pollution sont le zinc, le plomb et dans une moindre mesure, le cuivre et le cadmium.

**Tableau 7 :** Valeurs de Igeo pour Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Co, Cr et V dans les stations où au moins une valeur de Igeo > 0.

N° ECAM	N° AEAP	rivière	Station	Igeo							
				Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Co	Cr	V
5	24000	La Sensée rivière	BOUCHAIN (59)	< 0	< 0	< 0	< 0	0.3	< 0	0	< 0
11	90000	La Slack	AMBLETEUSE (62)	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	0.1	< 0
12	4000	La Sambre canal	JEUMONT (59)	< 0	0	< 0	< 0	0.7	0.1	0.4	< 0
14	41000	La Scarpe canal	NIVELLE (59)	< 0	1.1	< 0	1.4	3.1	0.3	0.4	< 0
15	37000	La Scarpe canal	BREBIÈRES (62)	< 0	1.7	< 0	1.8	2.6	0	0.2	< 0
16	6000	L'Helpe Mineure	MAROILLES (59)	< 0	0.1	0.1	< 0	1	0.7	0.7	< 0
17	8000	L'Helpe Majeure	TAISNIÈRES-EN-THIÉRACHE (59)	< 0	< 0	< 0	< 0	0.1	0.2	0.5	< 0
18	1336	L'Hogneau	GUSSIGNIES (59)	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	0.2	0.6	< 0
19	29000	La Rhonelle	FAMARS (59)	< 0	< 0	< 0	< 0	0.5	< 0	0.5	< 0
20	138300	Les évoissons	BERGICOURT (80)	< 0	< 0	< 0	0.3	< 0	< 0	< 0	< 0
22	137000	La Noye	DOMMARTIN (80)	< 0	0.6	< 0	< 0	0.8	< 0	0	< 0
23	120000	La Somme rivière	BRAY SUR SOMME (80)	< 0	< 0	< 0	< 0	0.5	< 0	< 0	< 0
26	129000	La Somme canal	ÉPAGNE (80)	< 0	< 0	< 0	< 0	1.7	< 0	< 0	< 0
27	140500	L'Airaines	BETTENCOURT (80)	< 0	< 0	< 0	< 0	0.5	< 0	0.2	< 0
28	56000	La Lys canal	ERQUINGHEM/LYS (59)	1	0.1	< 0	< 0	0.8	0.2	0.3	< 0
29	53000	La Lys rivière	AIRE SUR LA LYS (62)	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	0.5	< 0
30	101000	L'Aa rivière	WIZERNES (62)	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	0.2	< 0

*Facteur d'enrichissement* — L'indice Igeo a permis d'établir un classement de nos sédiments en fonction des concentrations en contaminants métalliques. Néanmoins, le coefficient 1,5 qui doit a priori tenir compte de l'hétérogénéité du sédiment est discutable car il ne représente pas forcément la réalité. En effet, les métaux sont principalement associés aux particules fines (argiles, oxydes et hydroxydes de fer, matière organique, sulfures...), et il serait donc nécessaire d'exprimer les concentrations des ETM en fonction d'un paramètre lié à la granulométrie des sédiments. Pour ce travail, nous avons choisi de normaliser les concentrations des ETM mesurées par rapport à l'aluminium, constituant majeur des minéraux argileux et qui s'avère être un bon traceur de la fraction fine. De plus, cet élément se trouve en fortes concentrations dans les sédiments de sorte qu'un enrichissement artificiel lié à un apport anthropique est peu probable et qu'étant donné qu'il est un élément réfractaire, sa diffusion massive vers l'eau interstitielle ou surnageante ne se produit pas significativement.

Cette normalisation qui consiste à exprimer le ratio de la teneur d'une substance donnée par rapport à celle du facteur normalisant, ici Al, permet ainsi de définir le facteur d'enrichissement (FE) d'un élément trace métallique donné dans le sédiment. Ce facteur d'enrichissement est exprimé par la formule suivante :

$$FE = \{X/Al\}_{\text{sédiment}} / \{X/Al\}_{\text{référence}}$$

Pour des valeurs inférieures à 1,5, Zhang et Liu (2002) mentionnent que l'impact anthropique ne peut pas être mis en évidence. A partir du moment où  $FE_{\text{croûte}} > 1,5$ , l'apport anthropique n'est plus négligeable. Par contre, cette définition se heurte au problème des valeurs de références choisies. De sorte que nous avons adopté une échelle plus large proposée précédemment par l'AEAP et résumé dans le tableau 8.

**Tableau 8** : Interprétation des valeurs de FE proposée par AEAP.

$FE \leq 3$	situation normale, contamination faible
$3 < FE \leq 9$	situation suspecte, contamination moyenne
$FE > 9$	situation critique, contamination forte

Pour nos calculs, les valeurs de référence sont issues des travaux de Sterckeman et al (2002 et 2006), voir Tableau 5. Les résultats regroupés dans le tableau 9 indiquent que 3 sites sont réellement contaminés, principalement par rapport à Zn : le canal de la Scarpe à Nivelles et Brebières et le canal de la Somme à Epagne. Ces conclusions sont cohérentes avec celles issues de l'utilisation de  $I_{\text{géo}}$ . Par contre, le facteur d'enrichissement indique que 25 des 31 stations étudiées sont impactées contre 17 en utilisant  $I_{\text{géo}}$ .

La station Fresnes sur Escaut (canal de l'Escaut) semble être fortement impactée par l'ensemble des métaux considérés ce qui signifie probablement qu'il y a un problème au niveau des traitements de données. En effet, sur deux des trois sédiments de la station, les concentrations en Al sont anormalement faibles de sorte que  $FE_{\text{croûte}}$  devient important quel que soit le métal considéré. En gardant que le répliquat « normal » (voir fichier ECAMD.xls), on retrouve une cohérence des données avec un FE (vanadium) proche de 1 et un impact anthropique faible comme le montre également les valeurs de  $I_{\text{géo}}$ .

*Indice de pollution sédimentaire (IPS)* — Le calcul des deux indices  $I_{\text{géo}}$  et FE permet d'obtenir des informations sur la contamination des sédiments mais ne prend pas en compte la notion de toxicité liée à chaque métal. Ainsi, Singh et al. (2002) ont introduit l'indice de pollution sédimentaire. Cet indice qui regroupe plusieurs métaux : Cr, Zn, Ni, Cu, Pb et Cd, se définit comme une somme linéaire de FE et prend en compte la toxicité relative des métaux par un facteur pondérateur (W). Un poids de 1 est assigné à Zn car il est le moins toxique ; Ni et Cu sont affectés de la valeur 2 ; Pb de la valeur 5 et Cd de la valeur 300. Nous avons ainsi l'expression suivante :

$$IPS = \frac{\sum FE_{Me} * W_{Me}}{\sum W_{Me}}$$

**Tableau 9** : valeurs des  $FE_{croûte}$  pour Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Co, Cr et V dans les 31 stations de l'étude.

N° ECAM	N° AEAP	rivière	Station	$EF_{croûte}$							
				Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Co	Cr	V
1	1452	Le Cligneux	SAINT RÉMY DU NORD (59)	2	3	1	1	2	1	2	1
2	9000	La Solre	FERRIÈRE LA PETITE (59)	1	1	1	1	1	1	2	1
3	1503	La Hante	BOUSIGNIES SUR ROC (59)	1	1	1	1	1	1	2	1
4	1122	L'Helpe Majeure	EPPE SAUVAGE (59)	1	1	1	1	1	1	2	1
5	24000	La Sensée rivière	BOUCHAIN (59)	2	3	2	2	3	2	3	1
6	45000	La Marche navire	TORTEQUESNE (62)	1	3	1	1	2	1	2	1
7	35000	La scarpe rivière	STE CATHERINE LES ARRAS (62)	1	1	1	1	1	1	2	1
8	71000	La Lawe	BRUAY LABUISSIÈRE (62)	1	2	1	1	2	1	2	1
9	97500	La Créquoise	BEAURAINVILLE (62) (LOISON)	1	1	1	1	1	1	2	1
10	101100	L'AA rivière	VERCHOCQ (62)	1	1	1	1	1	2	3	1
11	90000	La Slack	AMBLETEUSE (62)	2	2	2	1	2	3	3	1
12	4000	La Sambre canal	JEUMONT (59)	1	3	2	2	3	2	3	1
13	16000	Escaut canal	FRESNES SUR ESCAUT (59)	8	8	14	3	7	14	14	7
13 modifié	16000	Escaut canal	FRESNES SUR ESCAUT (59)	1	1	2	1	1	3	2	1
14	41000	La Scarpe canal	NIVELLE (59)	1	6	3	6	20	3	3	1
15	37000	La Scarpe canal	BREBIÈRES (62)	2	12	4	10	18	3	4	1
16	6000	L'Helpe Mineure	MAROILLES (59)	1	2	3	1	3	3	3	1
17	8000	L'Helpe Majeure	TAISNIÈRES-EN-THIÉRACHE (59)	1	1	2	1	2	2	3	1
18	1336	L'Hogneau	GUSSIGNIES (59)	1	1	2	1	1	2	3	1
19	29000	La Rhonelle	FAMARS (59)	1	2	2	1	3	2	3	1
20	138300	Les évoissons	BERGICOURT (80)	1	1	2	5	2	3	3	1
21	138100	La Selle	MONSURES (80)	1	1	2	1	2	2	3	1
22	137000	La Noye	DOMMARTIN (80)	2	6	3	2	6	3	4	1
23	120000	La Somme rivière	BRAY SUR SOMME (80)	2	4	2	2	5	2	3	1
24	141100	La Maye	SAINT QUENTIN EN TOURMONT (80)	2	4	2	2	5	2	2	1
25	141000	Le Scardon	ABBEVILLE (80)	1	2	2	1	3	2	4	1
26	129000	La Somme canal	ÉPAGNE (80)	3	4	3	2	20	3	4	1
27	140500	L'Airaines	BETTENCOURT (80)	1	2	3	1	4	3	3	1
28	56000	La Lys canal	ERQUINGHEM/LYS (59)	3	3	3	1	4	3	3	1
29	53000	La Lys rivière	AIRE SUR LA LYS (62)	1	1	2	1	1	2	4	1
30	101000	L'Aa rivière	WIZERNES (62)	1	2	2	2	2	3	5	1
31	115000	La Hem	RECQUES SUR HEM (62)	1	1	1	1	2	2	3	1

L'IPS s'accompagne de cinq classes de pollution (tableau 10) qui se répartissent entre le sédiment sain ( $0 < IPS < 2$ ) et le sédiment dangereux ( $IPS > 20$ ).

**Tableau 10** : Classes de contamination de l'indice IPS (Singh et al., 2002)

Gamme de valeurs de l'IPS	Observations
$0 < IPS < 2$	Sédiment sain
$2 < IPS < 5$	Sédiment faiblement pollué
$5 < IPS < 10$	Sédiment moyennement pollué
$10 < IPS < 20$	Sédiment très pollué
$20 < IPS$	Sédiment dangereux

L'utilisation de cet indice permet de définir 7 sites faiblement pollués : Bouchain, Brebières, Dommartin, Bray sur Somme, Saint Quentin, Epagne, et Erquinghem. Le problème de l'utilisation de cet indice est le poids joué par le cadmium sur le résultat de l'IPS. En effet, il semble que le coefficient 300 semble surestimer la toxicité du cadmium. Ainsi, l'IPS est souvent corrélé avec FE(Cd).

*Niveau toxique probable* — Une étude certainement plus pertinente a permis d'établir des valeurs au dessus desquelles des effets probables sur les organismes sont observés. Ces valeurs seuils appelées « Consensus-PEC » pour Consensus Probable Effect Concentrations » sont regroupées dans le tableau 11 (Mc Donald et al. 2000).

**Tableau 11** : valeurs seuils de toxicité exprimées en  $mg.kg^{-1}$  (Mc. Donald et al. 2000).

Elément	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn
Consensus-PEC	4.98	111	149	128	48.6	459

Dans ce cas, seuls les sites de Brebières et Nivelles présentent des valeurs critiques par rapport au plomb et au zinc et Maroilles par rapport au chrome. En admettant que les effets soient simplement cumulatifs, il est alors possible de calculer un indice global :

$$\sum \text{PEC} = \sum \frac{[\text{Me}]}{[\text{Consensus} - \text{PEC}]}$$

Les résultats sont alors tous supérieurs à 1 sauf à Beaurainville (rivière la Créquoise), suggérant qu'il est possible sur l'ensemble des sites, d'observer des effets toxiques liés aux métaux.

#### IV-3-2. Indices de toxicité des ETM par rapport aux sulfures

Ces indices se basent sur la comparaison entre les teneurs en AVS et les SEM qui ont une affinité plus importante que le fer avec les sulfures. Il s'agit donc de Cd, Co, Cu, Ni, Pb et Zn. Dans des sites particuliers, il est possible également d'ajouter l'argent et/ou le mercure.

*Indice de toxicité* — On définit un indice de toxicité (IT) (USEPA, 2005) de la façon suivante :

$$IT = \frac{[\text{Cd}] + [\text{Co}] + [\text{Cu}] + [\text{Ni}] + [\text{Pb}] + [\text{Zn}]}{[\text{S} - \text{AVS}]}$$

Avec :

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

[X] : concentration du métal X ( $mmol.kg^{-1}$ ) extrait par une solution d'HCl 1M

et X = Cd, Co, Cu, Ni, Pb et Zn

Les résultats sont présentés Figure 10. Des études préliminaires (Billon, 2001) ont montré que le pourcentage d'erreur sur la mesure des AVS était dans ces sédiments de l'ordre de 10-15 % et sur les SEM de 5 %. Ainsi, l'erreur estimée sur les valeurs de  $\log(IT)$  est de 20%.

D'autre part, selon les recommandations de l'USEPA (United States Environmental Protection Agency), les calculs de toxicité des métaux ayant des fortes affinités pour les AVS (Cd, Cu, Pb, Ni, Ag et Zn) ne sont valables que si les teneurs en AVS sont supérieures à  $0,1 \mu\text{mol.g}^{-1}$ , soit environ 3 ppm. En effet, pour des très faibles teneurs en AVS, un excès de métaux n'engendre pas forcément un effet négatif sur le biote. Pour l'ensemble de nos sites d'étude, cet indice de toxicité sera donc significatif, excepté pour les sites dont les histogrammes sont colorés en orange (Figure 10), c'est-à-dire principalement les sites 3, 6, 9, 20 et 23 (respectivement : Bousignies sur Roc, Tortequesne, Beaurainville, Bergicourt et Bray sur Somme). Les résultats de la figure 10 montrent des contrastes importants selon les sites et selon les réplicats. Nous avons donc décidé de faire le classement des sites de la façon suivante :

Sédiment toxique :  $\log(IT) > 0$  quel que soit le réplicat.

Sédiment suspect : valeurs positives et négatives pour  $\log(IT)$  selon les réplicats.

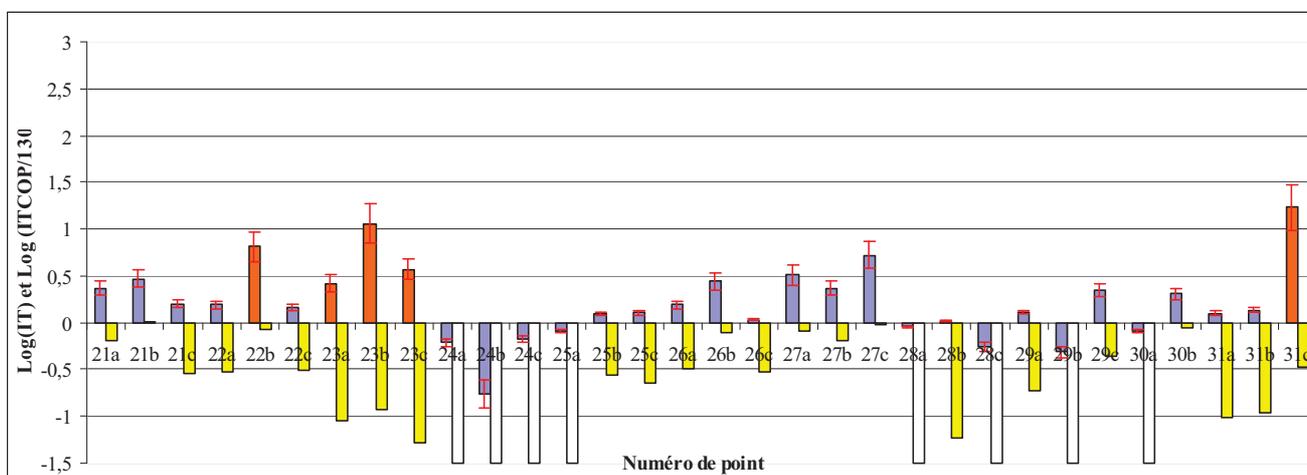
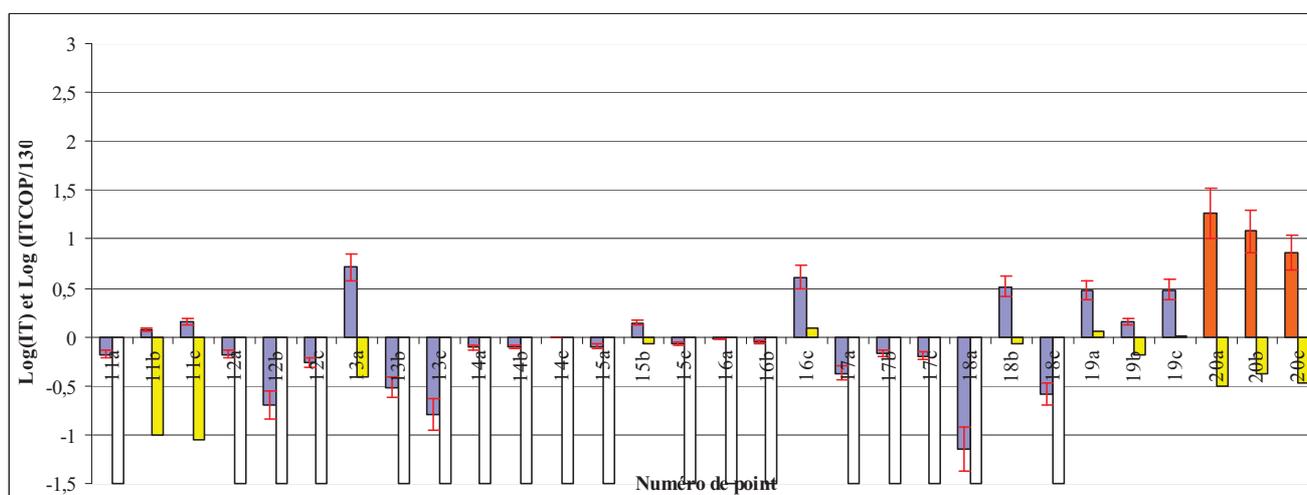
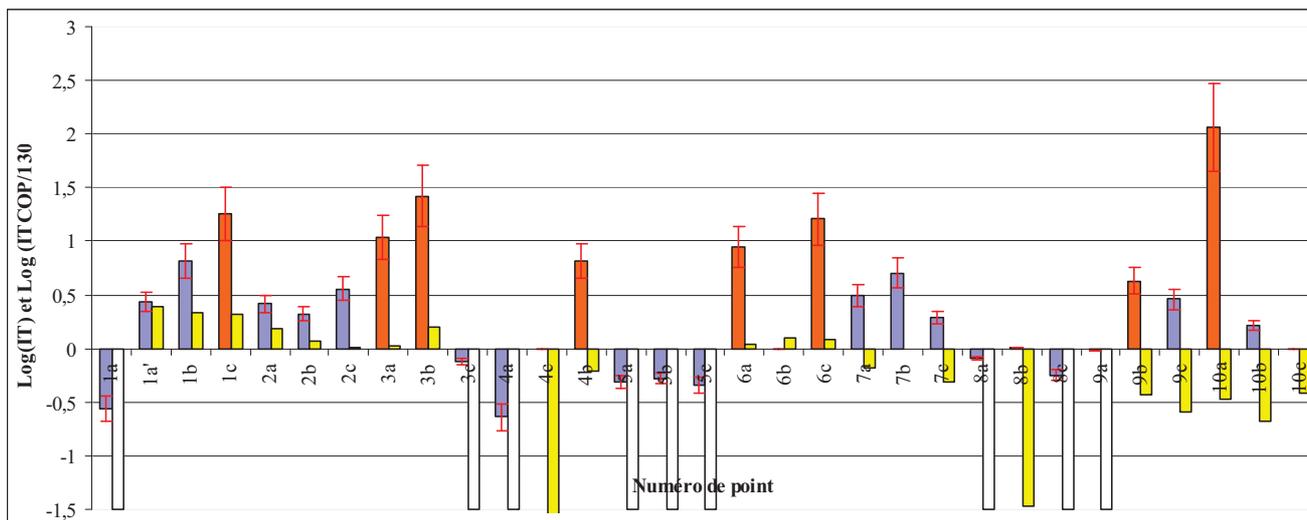
Sédiment non toxique :  $\log(IT) < 0$  quel que soit le réplicat.

Sédiment non classé : au moins un histogramme orange et  $\log(IT) < 0$  pour les histogrammes bleus.

A partir de ces hypothèses, nous obtenons donc le tableau 12 dans lequel 6 sites apparaissent toxiques pour au moins un des SEM (Ferrière la Petite, Sainte Catherine Les Arras, Ambleteuse, Famars, Monsures et Bettencourt) et seulement 6 stations (Bouchain, Bruay la Buissière, Jeumont, Nivelles, Taisnières et Saint Quentin) ne semblent pas poser de problème.

**Tableau 12** : classification des sites en fonction des valeurs d' $IT$  et d' $IT_{COP}$

	Non pollué	suspect	pollué	Non classé
IT	5, 8, 12, 14, 17, 24	1, 9, 10, 13, 15, 16, 18, 22, 25, 26, 28, 29, 30, 31	2, 7, 11, 19, 21 27	3, 4, 6, 20, 23
$IT_{COP}$	4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 20, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31	1, 2, 3, 6, 7, 16, 19, 21	-	-



**Figure 10 :** Valeurs de  $\log(IT)$  [bleu ( $AVS > 3ppm$ ) et orange ( $AVS < 3ppm$ )] et valeurs de  $\log(IT_{COP}/130)$  [jaune ( $IT_{COP} > 0$ ) et blanc ( $IT_{COP} < 0$ )] pour les 31 stations sédimentaires échantillonnées.  $Xa$ ,  $Xb$  et  $Xc$  sont les répliquats effectués sur chaque station  $X$ .

Remarque : quand  $IT_{COP} < 0$ ,  $\log(IT_{COP})$  n'existe pas et la valeur a été fixée arbitrairement sur la figure à  $-1,5$ .

*Indice de toxicité modifié* — Ce premier indice ne tient compte que des associations entre les métaux et les sulfures. Or, il s'avère que la matière organique particulaire peut complexer fortement les ETM ce qui les rend moins biodisponibles. On définit alors un nouvel indice de toxicité (USEPA, 2005) :

$$IT_{COP} = \frac{\sum [SEM] - [AVS]}{[COP]}$$

Avec [SEM] et [AVS] exprimées en mmol.kg<sup>-1</sup> et [COP], concentration en carbone organique particulaire, exprimée en g de COP par g de sédiment.

Si  $IT_{COP} < 130$ , le sédiment est non toxique ;

Si  $130 < IT_{COP} < 3000$ , le sédiment est suspect ;

Si  $IT_{COP} > 3000$ , le sédiment est toxique.

Les résultats sont présentés également Figure 10.  $IT_{cop}$  n'étant jamais supérieur à 3000, on a choisit de faire figurer  $\log (IT_{cop}/130)$  afin de mieux différencier les réplicats non toxiques des réplicats suspects. Lorsque SEM – AVS est négatif, le logarithme n'existe pas. Dans ces cas là, la valeur a été fixée arbitrairement à -1,5 et les histogrammes ont été représentés en blanc.

La prise en compte de la matière organique tend, d'après les valeurs de  $IT_{COP}$ , à rendre les sédiments moins toxiques. Les sites préalablement non classées (excepté la station 3) deviennent non toxiques car les concentrations en ETM sont faibles. Par ailleurs, les sites pollués deviennent principalement suspects et ceux qui étaient suspects deviennent finalement non toxiques (tableau 12).

Il semble donc que pour des cours d'eau où les sédiments sont peu anoxiques en surface et peu ou modérément pollués par les ETM, les valeurs d'IT puissent surestimer la toxicité des sédiments. Il nous semble alors dans ce cas plus juste d'utiliser  $IT_{COP}$  qui tient compte en plus de l'interaction métal-matière organique. Les résultats des tests sur les poissons permettront peut être de confirmer (ou d'infirmier) cette hypothèse.

#### *IV-3-3. Critère de toxicité dans les eaux interstitielles et surnageantes*

Les niveaux de concentration des ETMs dissous présentées paragraphe IV-1 ne suffisent pas pour mettre en évidence une éventuelle toxicité du milieu. De façon générale, un métal dissous est présent dans un environnement de ligands, de colloïdes et de particules, auxquels il est plus ou moins sensible. La distribution des formes libre et complexées de ce métal est appelée spéciation, et c'est cette dernière qui permet réellement de donner des informations sur la toxicité des ETMs. Au cours de cette

étude, la qualité des eaux surnageantes et interstitielles a été évaluée pour Cd, Cu, Ni, Pb et Zn à partir du modèle d'Ankley et al. (1996) qui prend en compte la dureté de l'eau. Ce modèle très simpliste par rapport à la complexité du milieu (présence notamment de ligands organiques forts, de sulfures et polysulfures dans les eaux interstitielles) est néanmoins une première approche qui prend en compte la nature de la matrice dans laquelle se trouve le métal : à concentration en ETM équivalente, une eau douce sera plus toxique qu'une eau dure. Ce modèle prend également en compte les toxicités relatives des métaux : par exemple, à concentration égale, le cadmium sera plus toxique que le zinc. Dans les eaux interstitielles, on définit l'IWCTU (Interstitial Water Criteria Toxic Unit) de la façon suivante :

$$IWCTU = \sum \frac{[Me]}{FCVs}$$

Où : [Me] correspond à la concentration totale d'un métal dans les EI (en µg/L) ; FCVs (Final Chronic Values) correspond à la concentration critique de ce métal à partir de laquelle des effets biologiques peuvent apparaître pour les organismes benthiques. Il est alors possible de classer les échantillons selon la valeur de cet indice (Tableau 13).

**Tableau 13 :** Qualité de l'eau surnageante en fonction des valeurs de l'OWCTU. Cette échelle a aussi été utilisée pour l'eau interstitielle (IWCTU).

Valeurs OWCTU	Qualité
OWCTU < 1	non toxique
1 < OWCTU < 2	faiblement toxique
2 < OWCTU < 3	modérément toxique
3 < OWCTU < 5	fortement toxique
OWCTU > 5	sérieusement toxique

Les valeurs des FCVs en eau douce dépendent de la dureté de l'eau en µg/L d'équivalent de CaCO<sub>3</sub>. Ces valeurs ont été déterminées par l'agence de Protection de l'Environnement Américaine (USEPA, 2005) (Tableau 14).

**Tableau 14 :** valeurs des FCVs en fonction de la dureté de l'eau.

Métal	FCV en eau douce
Cadmium	$\exp[0,7852 \cdot \ln(\text{CaCO}_3) - 3,490] \cdot [1,101672 - \ln(\text{CaCO}_3) \cdot 0,041838]$
Cuivre	$\exp[0,8545 \cdot \ln(\text{CaCO}_3) - 1,465] \cdot 0,960$
Plomb	$\exp[1,273 \cdot \ln(\text{CaCO}_3) - 4,705] \cdot [1,46203 - \ln(\text{CaCO}_3) \cdot 0,145712]$
Nickel	$\exp[0,8460 \cdot \ln(\text{CaCO}_3) + 1,1645] \cdot 0,997$
Zinc	$\text{Exp}[0,8573 \cdot \ln(\text{CaCO}_3) + 0,7614] \cdot 0,986$

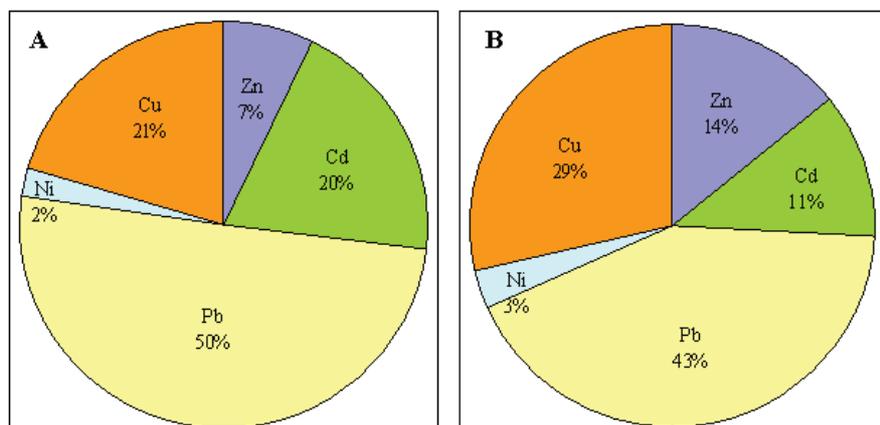
Par analogie, dans les sédiments, en supposant que la sensibilité des organismes benthiques aux métaux est la même que celle des organismes vivant dans la colonne d'eau, on définit l'indice OWCTU (Overlaying Water Criteria Toxicity Unit).

Les valeurs des IWCTU dans les 31 stations étudiées sont toujours inférieures à 1, excepté pour les stations situées à Boussignies, Ambleteuse et Aire sur la Lys, où certaines valeurs sont comprises entre 1 et 2 (Tableau 15). Ce dépassement est lié au cadmium et, dans une moindre mesure au plomb, du fait que ces métaux, même à faibles concentrations, peuvent être toxiques. Dans les eaux surnageantes, Les valeurs d'IWCTU restent très faibles sauf à Wizernes où IWCTU = 2,4. Néanmoins, cette valeur est à considérer avec précaution car l'eau avait été prélevée en temps de crue à cette station (fichier ECAMB.xls).

**Tableau 15 :** Classification des sites (références ECAM) selon l'IWCTU et l'OWCTU

	Non toxique	Faiblement toxique	Modérément toxique
IWCTU	1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 30, 31	3, 11, 29	-
OWCTU	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 31	-	30

Le poids de chaque métal participant aux calculs de l'IWCTU et de l'OWCTU est présenté figure 11. En terme de concentration dans les eaux interstitielles, le zinc le nickel et le cuivre sont très majoritaires par rapport au plomb et au cadmium. Par contre, au niveau de la toxicité, le plomb et le cadmium sont à eux deux responsable de plus de 50% de la valeur de l'indice de toxicité dans la phase liquide. Il apparaît donc ici que Cd et Pb sont deux métaux qui peuvent rapidement influencer sur la toxicité d'une masse d'eau, même à faibles concentrations.



**Figure 11 :** importance relative moyenne des métaux dans le calcul d'IWCTU (A) et d'OWCTU (B).

## Conclusion

L'étude des éléments traces métalliques (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V et Zn) dans les sédiments de surface de 31 stations du RCS a été réalisée suite à des prélèvements effectués fin 2008. Plusieurs extractions ont été réalisées sur les particules sédimentaires pour rendre compte des concentrations totales mais également des fractions dites « réactives ». Un travail a également été réalisé sur les eaux interstitielles, compartiment où les métaux sont probablement plus biodisponibles que dans les particules sédimentaires.

Le premier résultat intéressant est la variabilité importante des concentrations en métaux sur un site donné, particulièrement au niveau des fractions dites réactives. Cela signifie que la toxicité d'un sédiment est probablement très variable selon les conditions physico-chimiques du sédiment.

Le second résultat que l'on pourrait formuler à travers une recommandation est de définir pour le bassin Artois-Picardie un sédiment de référence non contaminé dans lequel l'aluminium et le scandium seraient mesurés pour permettre de normaliser les autres sédiments étudiés. En effet, pour ce travail, des valeurs de référence ont été prises par rapport à des sols avec des approximations discutables.

La troisième grande conclusion de ce travail concerne les valeurs de pollution et de toxicité des indices utilisés. Il apparaît de grandes disparités dans les résultats. Par exemple, l'indice  $\Sigma$ PEC prévoit que tous les sites (sauf Beaurainville) ont des concentrations en métaux susceptibles d'avoir des effets néfastes sur les organismes alors que l'indice de géoaccumulation ne considère uniquement que 5 sites modérément à fortement pollués : Nivelles, Brebières, Maroilles, Erquinghem et Epagne. Lorsque l'on s'intéresse maintenant aux fractions métalliques les plus réactives à travers les indices IWCTU, IT et  $IT_{COP}$ , la toxicité de l'ensemble des stations n'est pas réellement mise en évidence sauf pour certains sites peu contaminés ; Ferrière la Petite, Sainte Catherine, Ambleteuse, Famars, Monsures et Bettencourt, Aire sur La Lys et Boussignies.

L'ensemble de ce travail a donc mis en évidence la limitation de l'utilisation des indices purement chimiques pour caractériser la biodisponibilité des métaux dans les sédiments. Il apparaît maintenant primordial de comparer ces jeux de données aux résultats issus des analyses biologiques pour mettre éventuellement en évidence la pertinence de certains indices chimiques.

## Bibliographie

- Agence de l'eau. Indice Biologique Global Normalisé (I.B.G.N) Guide Technique. 2000. NF-T90-350
- Ankley GT. Evaluation of metal/acid volatile sulphide relationships in the prediction of metal bioaccumulation by benthic macroinvertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 1996. 15. 2138-2146.
- Billon G. Géochimie des Métaux et du Soufre dans les Sédiments des Estuaires de la Seine et de l'Authie. 2001. Thèse de doctorat. USTL, Lille. 200p.
- Boulègue J., Lord CJ. and Church TM. Sulphur speciation and associated trace metals (Fe, Cu) in the porewaters of Great marsh, Delaware. *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 1982. 46. 453-464.
- Burgess RM. and Scott KJ. The Significance of In-Place Contaminated Marine Sediments on the Water Column: Processes and effects. *Sediment Toxicity Assessment*. 1992. Burton GAJ. Eds Lewis, Chelsea MI. USA. 129-165
- Canavan R.W., Van Cappellen P., Zwolsman J.J.G., van den Berg G.A. and Slomp C.P. Geochemistry of trace metals in a fresh water sediment: Field results and diagenetic modelling. *Science of the Total Environment*. 2007. 1(3). 263-279.
- Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec. Méthode d'Analyse : Détermination des sulfures : méthode colorimétrique avec le chlorure ferrique et l'oxalate du diméthyl-p-phénylène diamine. MA.300-S1.1. Edition : 2003-12-19. Révision : 2009-01-15(3). 2009, 19p.
- Chaillou G., Schafer J., Anschutz P., Lavaux G., Blanc G. The behaviour of arsenic in muddy sediments of the Bay of Biscay, France. *Geochimica et Cosmochimica. Acta*. 2003. 67(16). 2993-3003.
- Cooper DC. and Morse JW. Extractability of metal sulphide minerals in acidic solutions: application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. *Environmental Science and Technology*. 1988. 22. 1076-1078.
- Cornwell J. The characterization of iron sulphide minerals in anoxic marine sediments. *Marine Chemistry*. 1987. 22. 193-206.
- Direction Régionale de l'Environnement des Pays de la Loire. L'Indice Biologique Diatomique. 2006. [en ligne], adresse URL : [http://www.pays-de-loire.ecologie.gouv.fr/rubrique.php?id\\_rubrique=28](http://www.pays-de-loire.ecologie.gouv.fr/rubrique.php?id_rubrique=28)
- DiToro DM., Mahony JD., Hansen DJ., Scott KJ., Hicks MB., Mayr SM. and al. Toxicity of Cd in sediments: the role of AVS. *Environmental Toxicity and Chemistry*. 1990. 9. 1487-1502.
- Fairbrother A., Wenstel R., Sappington K. and Wood W. Framework for Metals Risk Assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2007. 68. 145-227
- Gagnon C., Mucci A. and Pelletier E. Anomalous accumulation of acid volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguenay Fjord, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995. 59. 2663-2675.
- Harvey HR., Tuttle JH. and Bell JT. Kinetics of phytoplankton decay during simulated sedimentation: changes in biochemical composition and microbial activity under oxic and anoxic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995. 59. 3367-3377.
- Jorgensen B. Mineralization of organic matter in the sea bed; the role of sulfate reduction. *Nature*. 1982. 296. 643-645.
- Lesven L. Devenir des Eléments Traces Métalliques au Sein du Sédiment, un Compartiment Clé de l'Environnement Aquatique. 2008. Thèse de doctorat. USTL, Lille. 179p.

- Loder TC., Lyons WB., Murray S., and Guinness M., Silicate in anoxic porewaters and oxidation effects during sampling. *Nature*. 1978. 273. 273-374.
- MacDonald D.D., Ingersoll C.G. and Berger T.A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. 2000. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 39. 20-31.
- Morse J., Millero F., Cornwell J., and Rickard D. The Chemistry of the Hydrogen Sulfides and Iron Sulfides Systems in Natural Waters. *Earth-Science Reviews*. 1987. 24. 1-42.
- Morse J. and Wang Q. Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments : II. Influence of precursor iron minerals and organic matter. *Marine Chemistry*. 1997. 57. 187-193.
- Müller G. Die Schwermetallbelastung der Sedimente des Neckars und seiner Nebenflüsse: eine Bestandsaufnahme. *Chemiker Zeitung*. 1981. 105. 157-164.
- Onema. L'Indice Poisson Rivière (IPR). 2006. [en ligne], adresse URL : [http://www.onema.fr/IMG/pdf/IPR\\_Onema.pdf](http://www.onema.fr/IMG/pdf/IPR_Onema.pdf)
- Rickard D. and Morse JW. Acid volatile sulfide (AVS). *Marine Chemistry*. 2005. 97. 141-197.
- Ruiz, F. Trace metals in estuarine sediments from the southwestern Spanish Coast. *Marine Pollution Bulletin*. 2001. 42. 482-490.
- Sainz A. and Ruiz F. Influence of the very polluted inputs of the Tinto-Odiel system on the adjacent littoral sediments of southwestern Spain: a statistical approach. *Chemosphere*. 2006. 62. 1612-1622.
- Singh M., Müller G. and Singh I. B. Heavy metals in freshly deposited stream sediment of rivers associated with urbanisation of the Ganga plain, India. 2002. *Water Air and Soil Pollution*. 141. 35-54.
- Schultz P. and Urban NR.. Effects of bacterial dynamics on organic matter decomposition and nutrient release from sediments: A modelling study. *Ecological Modelling*. 2008. 210. 1-14.
- Sterckeman T., Douay F., Proix N., Fourrier H. and Perdrix, E. Assessment of the contamination of cultivated soils by eighteen trace elements around smelters in the North of France. *Water, Air and Soil Pollution*. 2002. 135. 173-194.
- Sterckeman T., Douay F., Baize D., Fourrier H., Proix N. and Schwartz C. Trace elements in soils developed in sedimentary materials from Northern France. *Geoderma*. 2006. 136. 912-926.
- Stumm W. and Morgan JJ. *Aquatic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> ed. 1996. Wiley, New York. 1022 p.
- Turner A. and Millward G. E. Suspended particles: their role in estuarine biogeochemical cycles. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. 2002. 55. 857-883.
- USEPA. Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: Metal Mixtures (Cadmium, Copper, Lead, Nickel, Silver, and Zinc). 2005. EPA-600-R-02-011.
- Zhang J. and Liu C.L. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China - Weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 2002. 54. 1051-1070.

## Liste des abréviations

**AVS** : Acid Volatile Sulphides

**PEC** : Probable Effect Concentration

**COP** : Carbone Organique Particulaire

**CRS** : Chromium Reducible Sulphur

**ECAM** : Equipe de Chimie Analytique et Marine

**ECAMD.xls** : fichier Excel avec les données détaillées de l'ECAM

**ECAMB.xls** : fichier Excel avec les données bilan de l'ECAM

**EI** : Eaux Interstitielles

**ETM** : Eléments Traces Métalliques

**FE** : Facteur d'enrichissement

**ICP-AES** : Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy

**ICP-MS** : Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy

**IBGN** : Indice Biologique Global Normalisé

**I<sub>géo</sub>** : Indice de Géoaccumulation

**INERIS** : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques

**IPS** : Indice de Pollution Sédimentaire

**IT** : Indice de Toxicité

**IT<sub>COP</sub>** : Indice de toxicité calculé en prenant en compte le carbone organique particulaire

**IWCTU** : Interstitial Water Criteria Toxicity Unit

**MES** : Matière En Suspension

**MO** : Matière Organique

**NQE** : Norme Qualité Environnementale

**NQE-CMA** : Norme Qualité Environnementale – Concentration Maximale Admissible

**NQE-MA** : Norme Qualité Environnementale – Moyenne Annuelle

**ONEMA** : Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques

**OWCTU** : Overlaying Water Criteria Toxicity Unit

**PEC** : Probable Effect Concentration

**RCS** : Réseau Contrôle Surveillance

**SEM** : Simultaneously Extractable Metals

**s.o.** : sans objet

**USEPA** : United States Environmental Protection Agency

## Annexe

### Information géographique sur les sites de prélèvement

N° point	Ref. AE	rivière	Lieu de prélèvement	date
1	1452	Le Cligneux	SAINT RÉMY DU NORD (59)	02/10/2008
2	9000	La Solre	FERRIÈRE LA PETITE (59)	02/10/2008
3	1503	La Hante	BOUSIGNIES SUR ROC (59)	02/10/2008
4	1122	L'Helpe Majeure	EPPE SAUVAGE (59)	02/10/2008
5	24000	La Sensée rivière	BOUCHAIN (59)	03/10/2008
6	45000	La Marche navire	TORTEQUESNE (62)	03/10/2008
7	35000	La scarpe rivière	STE CATHERINE LES ARRAS (62)	03/10/2008
8	71000	La Lawe	BRUAY LABUISSIÈRE (62)	03/10/2008
9	97500	La Créquoise	BEAURAINVILLE (62) (LOISON)	10/10/2008
10	101100	L'AA rivière	VERCHOCQ (62)	10/10/2008
11	90000	La Slack	AMBLETEUSE (62)	10/10/2008
12	4000	La Sambre canal	JEUMONT (59)	28/10/2008
13	16000	Escaut canal	FRESNES SUR ESCAUT (59)	28/10/2008
14	41000	La Scarpe canal	NIVELLE (59)	28/10/2008
15	37000	La Scarpe canal	BREBIÈRES (62)	28/10/2008
16	6000	L'Helpe Mineure	MAROILLES (59)	06/11/2008
17	8000	L'Helpe Majeure	TAISNIÈRES-EN-THIÉRACHE (59)	06/11/2008
18	1336	L'Hogneau	GUSSIGNIES (59)	06/11/2008
19	29000	La Rhonelle	FAMARS (59)	06/11/2008
20	138300	Les évoissons	BERGICOURT (80)	13/11/2008
21	138100	La Selle	MONSURES (80)	13/11/2008
22	137000	La Noye	DOMMARTIN (80)	13/11/2008
23	120000	La Somme rivière	BRAY SUR SOMME (80)	13/11/2008
24	141100	La Maye	SAINT QUENTIN EN TOURMONT (80)	18/11/2008
25	141000	Le Scardon	ABBEVILLE (80)	18/11/2008
26	129000	La Somme canal	ÉPAGNE (80)	18/11/2008
27	140500	L'Airaines	BETTENCOURT (80)	18/11/2008
28	56000	La Lys canal	ERQUINGHEM/LYS (59)	05/12/2008
29	53000	La Lys rivière	AIRE SUR LA LYS (62)	05/12/2008
30	101000	L'AA rivière	WIZERNES (62)	05/12/2008
31	115000	La Hem	RECQUES SUR HEM (62)	05/12/2008