

ÉVALUATION DES ÉCHANGES EAU-SÉDIMENTS POUR LE PHOSPHORE ET LES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES

2012



GEOSYSTEMES

 Université
Lille1
Sciences et Technologies



 AGENCE DE L'EAU
ARTOIS-PICARDIE

www.eau-artois-picardie.fr



Géosystèmes
FRE 3298 CNRS-LILLE1



**Contrôle d'enquête sur l'étang du Vignoble (Valenciennes) :
Evaluation des échanges eau - sédiments pour le phosphore et les
éléments traces métalliques**

Rapport Scientifique final

E. Prygiel, L. Lesven & G. Billon *

* **Gabriel Billon**
USTL/Géosystèmes/Chimie & Sédiment
Cité Scientifique, Bât C8, 2^{ème} étage
gabriel.billon@univ-lille1.fr
Tel : +33 (0)3 20 43 49 28
Fax : +33 (0)3 20 43 48 22

Août 2012

Remerciements

Nous tenons à remercier tout d'abord **M. Jean Prygiel de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie** pour nous avoir impliqués dans ce projet et mis à disposition l'ensemble des données historiques disponibles concernant le plan d'eau du Vignoble et sa gestion.

Merci également à **l'association de Pêche de Valenciennes** pour son accueil, le prêt d'un zodiac et la mise à disposition d'un local pour le traitement des échantillons.

Cette étude n'aurait pas pu être correctement menée sans l'aide de plongeurs bénévoles appartenant au club AVAN Plongée Villeneuve d'Ascq. Merci tout particulièrement à **Mariette Goethals, Joël Loridan, David Leman et Alain Cronier** pour leur plongée chirurgicale. On se souviendra de vos compétences pour de futurs projets.

Enfin, cette étude a été réalisée en grande partie par **l'Equipe de Chimie Analytique et Marine de Lille du laboratoire Géosystèmes**. Nous tenons à remercier l'ensemble du personnel qui a contribué aux traitements des échantillons, aux analyses et à l'exploitation des résultats. Un clin d'œil tout particulier à **Audrey Braun et Roman Michez**, deux stagiaires surmotivés par le projet qui ont beaucoup contribué pour toute la partie expérimentation.

Sommaire

FRE 3298 CNRS-LILLE1	1
Introduction	5
I. Présentation de l'étude	6
I-1. Déroulement et objectifs.....	6
I-2. Présentation de l'étang du Vignoble.....	6
I-2-1. Caractéristiques du site.....	6
I-2-2. Historique des analyses antérieures.....	7
I-2-3. Traitements antérieurs du plan d'eau	9
II. Prélèvements et traitements des échantillons	10
II-1. Echantillonnages et mesures <i>in situ</i>	11
II-1-1. Echantillons d'eau.....	11
II-1-2. Echantillonnage des sédiments	11
II-2. Protocoles de traitement des échantillons	12
II-2-1. MES, porosité et pourcentage en eau.....	12
II-2-2. Protocoles de mise en solution des métaux.....	12
II-2-3. Extraction des AVS et CRS	14
II-2-4. Protocoles d'extraction du phosphore.....	15
II-2-5. Technique DGT pour la caractérisation de l'interface eau-sédiment	16
II-2-6. Calculs des flux benthiques (incubations) et des flux diffusifs à l'interface eau-sédiment	18
III. Techniques d'analyse des échantillons	22
III-1. Analyse par spectrophotométrie.....	22
III-2. Analyses par chromatographie ionique.....	22
III-3. Analyses par potentiométrie	23
III-4. Analyses par spectroscopie atomique et de masse.....	23
IV. Résultats et discussion	24
IV-1. Particules sédimentaires.....	24
IV-1-1. Concentrations et mobilité des ETM dans les sédiments	24
IV-1-2. Sulfuration des sédiments.....	28
IV-1-3. Distribution du phosphore dans les sédiments	30
IV-2. Eaux interstitielles	31
IV-3. Eaux surnageantes	36
IV-4. Les flux à l'interface eau-sédiment.....	41
Conclusion.....	51
Bibliographie.....	55

Abréviations et sigles

AAPPMA	:	Association Agréée de Pêche et de Protection du Milieu Aquatique
AEAP	:	Agence de l'Eau Artois-Picardie
AVS	:	Acid Volatile Sulfides
BCR	:	Bureau de la Communauté Européenne des Références
Chl. a	:	<i>Chlorophylle a</i>
CRS	:	Chromium Reducible Sulphur
DCE	:	Directive Cadre Eau
DGT	:	Diffusive Gradient in Thin films
DOP	:	Degree Of Pyritization
DOS	:	Degree Of Sulfidization
ETM	:	Eléments Traces Métalliques
FE _N	:	Facteur d'Enrichissement Normalisé
FCV	:	Final Chronic Value
ICP-AES	:	Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy
ICP-MS	:	Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy
IPL	:	Institut Pasteur de Lille
IT	:	Indice de Toxicité
MES	:	Matières En Suspension
MON	:	Matière Organique Naturelle
OWCTU	:	Overlying Water Criteria Toxic Unit
PCB	:	Polychlorobiphényles
Phéo.	:	Phéopigments
SEM	:	Simultaneously Extracted Metals
ZAC	:	Zone d'Aménagement Concertée

Introduction

L'étang du Vignoble à Valenciennes (59) est un des 5 plans d'eau du bassin inscrits au programme de surveillance de la Directive Cadre Eau. Ce plan d'eau artificiel a un objectif de bon potentiel écologique 2015, et de bon état chimique 2027 soit au final un objectif de bon état 2027.

Des études antérieures (Crespel, 2003, AEAP, 2012) ont montré que ce plan d'eau présentait un peuplement végétal (phytoplanctonique et macrophytique) peu diversifié mais compatible avec le bon potentiel écologique.

En 2009, une espèce macrophytique, l'élodée de Nuttall, s'est fortement développée au point de couvrir la quasi-totalité du plan d'eau, de faire obstacle aux activités de loisirs (voile, pêche...) et à l'atteinte du bon potentiel écologique.

Les raisons de la prolifération de cette espèce pourtant présente de longue date sur le plan d'eau restent à déterminer. Parmi les causes probables figurent des niveaux élevés de phosphore. Ce phosphore est vraisemblablement issu du bassin versant (Escaut Vivant & Valétude, 2010). Ce phosphore peut aussi provenir des sédiments. C'est pourquoi, il est indispensable d'estimer la charge interne de ces sédiments et de tenter une quantification des flux de phosphore depuis les sédiments vers la colonne d'eau.

Ces sédiments ont également montré une charge importante en éléments traces métalliques (Drumez, 1991 ; AEAP, 2012). C'est pourquoi parallèlement à la problématique phosphore, il est envisagé d'étudier la charge en ETM des sédiments ainsi que leur mobilité et leur biodisponibilité. En effet, se pose aussi la question des relargages possibles en ETM et des incidences sur l'état chimique (Hg, Pb, Cd, Ni) et l'état écologique (Cu, Zn, Cr et As) notamment en cas de proliférations végétales. Ces proliférations vont-elles conduire à des relargages accrus, liés par exemple à une oxygénation plus importante du plan d'eau et une oxydation partielle des sulfures sédimentaires qui piègent les ETM ?

I. Présentation de l'étude

I-1. Déroulement et objectifs

Cette étude vise à évaluer la charge en phosphore et en Eléments Traces Métalliques (ETM) des sédiments de l'étang du Vignoble à Valenciennes à partir d'investigations sur quelques points de mesure. Elle vise également à une évaluation des flux en phosphore et ETM à partir des sédiments, et à étudier la mobilité et la biodisponibilité des ETM et du phosphore. Quelques paramètres des eaux de surface ont également été mesurés car l'étude des sédiments de surface ne peut pas être isolée des propriétés physicochimiques et chimiques de la colonne d'eau sus-jacente. Pour cette étude, deux campagnes ont été menées sur le plan d'eau : une en été (26 juin 2010) et une seconde en automne (22 novembre 2010).

I-2. Présentation de l'étang du Vignoble

I-2-1. Caractéristiques du site

L'étang du Vignoble (55 ha) (Figure 1) se situe au sud-ouest de l'agglomération de Valenciennes à l'emplacement d'une ancienne ballastière (Jourdan et Petit, 2003). Sa longueur maximale est de 1,2 km pour une largeur maximale de 700 m (Drumez, 1991). Sa profondeur moyenne est de 1,6 m mais certains endroits atteignent 4 m de profondeur (Jourdan et Petit, 2003).

Cet étang est longé au sud par l'autoroute A2, à l'est par l'Escaut canalisé, et à l'ouest par des terrains agricoles ou prairiaux et un lotissement (Jourdan et Petit, 2003). L'étang reçoit les eaux pluviales de la ZAC du Vignoble, d'un lotissement de la Sentinelle, d'un tronçon de l'autoroute A2, et de la rocade Ouest. Il est également alimenté par des sources débouchant sur la rive ouest, par la nappe de la craie et l'Escaut. Le bilan hydrique a été estimé en 1981 par Coyne et Bellier à 8,60 millions de m³ an⁻¹ (in Jourdan & Petit, 2003).

L'évacuation de l'eau se fait par un drain situé au nord de l'étang, donnant directement dans le canal de l'Escaut. Le renouvellement de l'eau est estimé à 1 an (Drumez, 1991).

Ce plan d'eau appartient au district de l'Escaut et se situe dans l'hydroécocorégion 9 des Tables Calcaires. Il fait également partie des 5 plans d'eau DCE, et a un objectif de bon potentiel écologique d'ici 2015.

Ce plan d'eau communal est destiné aux loisirs aquatiques (voile, aviron, canoë-kayak) et à la pêche. Par contre, la baignade y est exclue. Un sentier pédestre et un parcours de santé ont

également été aménagés sur le pourtour de l'étang. Enfin, un projet de classement d'une partie du site, notamment l'île aux oiseaux dans la partie sud, en réserve naturelle régionale est à l'étude.



Figure 1 : Etang du Vignoble et points de mesures, d'après Google Maps,

I-2-2. Historique des analyses antérieures

Physico-chimie — Des données ponctuelles sur la physico-chimie de l'eau existent depuis 1977 (IPL, 2002). Les dernières analyses effectuées par l'IPL en avril 2002 sont présentées Tableau 1 (Jourdan et Petit, 2003).

Tableau 1 : Paramètres physico-chimiques IPL de l'eau superficielle du Vignoble en 2002 (Jourdan et Petit, 2003) et pour le réseau de surveillance DCE (source : AEAP). Les données DCE sont des moyennes calculées à partir de 6 (années 2007 et 2010) ou 8 (2008 et 2009) analyses.

	2002	2007	2008	2009	2010	2011
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	5,00	3,57	2,00	2,42	3,45	4,44
DCO (mg L ⁻¹)	-	29,17	28,17	27,34	21,34	25,67
NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	<0,10	0,11	0,11	0,05	0,11	0,06
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	< 0,5	0,75	1,67	0,70	0,75	0,65
NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	< 0,05	0,04	0,05	0,02	0,03	0,02
PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	0,17	0,20	0,20	0,95	0,52	0,09
P total (mg L ⁻¹)	-	0,20	0,17	0,50	0,27	0,15
pH (upH)	8,15	8,16	8,32	8,76	8,48	8,57

Depuis 2007 l'agence de l'eau au titre de la DCE procède à des campagnes d'analyses physico-chimiques sur eau à raison de 6 mesures par an (AEAP, 2012). Le phosphore total, les phosphates et la chlorophylle a sont les paramètres pénalisants pour l'atteinte du bon potentiel.

Les analyses antérieures menées sur sédiments (Tableau 2) ont révélé une forte pollution métallique, probablement liée à la présence d'USINOR Trith St Léger et au passage à proximité de l'autoroute A2. Les teneurs les plus importantes sont en effet trouvées dans la partie sud de l'étang. L'impact du trafic autoroutier a par ailleurs été mesuré par des analyses de sol dans les talus bordant l'autoroute (Tableau 2) (Drumez, 1991).

Tableau 2 : Eléments dosés dans les sédiments de l'étang du Vignoble (1) et dans les talus bordant l'autoroute (2) en 1989 (Drumez, 1991) et au cours du programme de surveillance DCE sur le point de plus grande profondeur (source : AEAP). Les données PCB de 1989 sont exprimées en PCB totaux. Les données DCE exprimées en PCB indicateurs ont été transformées en PCB totaux en considérant que les PCB_i représentent la moitié des PCB totaux.

	1989 (1)	1989 (2)	2007	2008	2009	2010	2011
PCB tot.	0,05-0,4	0,03-0,74	0,32	0,38	-	-	-
As	3-15		10	12	8,1	8,9	9,9
Pb	50->300	76-475	244	193	243,8	23,6	220,1
Hg	0,04-0,03		0,26	0,23	0,254	0,173	0,114
Cd	0,3-4,4	-	1,57	1,62	1,5	0,2	1,6
Cr	15-65	485-775	58,5	53,7	56,9	29,4	56,7
Cu	3-40		35,5	26	38,6	11	31,2
Zn	120-1200	145-1150	-	665	806	64	748,2

Biologie — Des analyses menées sur des espèces piscicoles (Drumez, 1991) ont révélé la présence de concentrations en PCB préoccupantes dans les parties consommables de certains poissons : de 0,21 à 0,76 mg kg⁻¹ de poids frais en PCB totaux sur des sandres, et de 0,2 à 0,61 mg kg⁻¹ de poids frais en PCB pour des perches. Les PCB indicateurs (PCBi)

correspondent à environ 50% des PCB totaux ce qui donne de 0,1 à 0,38 (0,31) mg/kg de PCB_i pour le sandre (et la perche). Le règlement européen CE/199/2006 donne un seuil sanitaire de 8µg/g poids frais de dioxines au sens large et de PCB dioxin – like, ce qui correspond à 0,15 mg/kg de PCB_i. De ces calculs, il ressort que les poissons du Vignoble en 1991 étaient impropres à la consommation. De nouvelles analyses ont été menées dans le cadre de l'étude préalable et permettront de juger de la contamination des poissons par les PCB.

Les analyses phytoplanctoniques menées en 2003 semblent indiquer que les populations de l'étang du Vignoble ont peu évolué depuis les premières analyses en 1981. Elles caractérisent un plan d'eau eutrophe, qui ne présente pas d'amélioration de la qualité physico-chimique de l'eau. De fortes abondances de cyanobactéries *Microcystis sp* et *Anabaena sp* ont par ailleurs été relevées en 2002, et ont fait l'objet d'un traitement curatif à l'Aquabel. L'exploitation des données de la surveillance DCE entre 2007 et 2011 montre des taux de chlorophylle a moyens estivaux compris entre 4 et 55 µg/l avec très peu de cyanobactéries présentes. On notera que les 4 µg/l de chl a correspondent à l'année 2009 où l'essentiel de la biomasse végétale était constituée de macrophytes et d'Elodée de Nuttall. Le peuplement zooplanctonique révèle un milieu riche en matières organiques détritiques, favorisant ainsi le développement d'organismes microphages et détritivores. Le peuplement invertébrés est lui aussi caractéristique d'un plan d'eau eutrophe, mais présente également quelques espèces rares à l'échelle du bassin Artois-Picardie, notamment la moule *Unio tumidus*, espèce sensible aux pollutions organiques (Jourdan & Petit, 2003).

I-2-3. Traitements antérieurs du plan d'eau

Le plan d'eau du Vignoble est fortement impacté par les ETM dans les sédiments et contient également un stock important de sels nutritifs, en particulier de phosphore. Des actions ont été entreprises depuis 1979 pour lutter contre la mobilité des ETM et du phosphore dans les sédiments. Les principaux traitements sont présentés Tableau 3 et sont de trois types : l'immobilisation des polluants par ajout d'un composé adsorbant (1979), l'évacuation des contaminants ou des organismes indésirables (1993 et 2009-2010) et enfin, la transformation de la charge organique par traitement biologique (2002).

Tableau 3 : Historique des actions de lutte et de prévention exercées sur l'étang du Vignoble

Année	Traitement	Investigateur	Effet recherché
1979	370 T de nautex	Association Agréée pour la Pêche et la Protection du Milieu Aquatique (AAPPMA)	Limiter le relargage des métaux lourds vers l'eau, minéraliser la MO
1993	Projet de curage (étude Sodranord)	Ville de Valenciennes	Diminuer la charge en métaux lourds du plan d'eau
Mars 2002	12 T d'Aquabel	AAPPMA Valenciennes	Lutter contre l'envasement par stimulation de l'activité de dégradation des microorganismes et invertébrés – lutte contre les cyanobactéries
2009-2010	Evacuation par bateau faucardeur de 483 T (2009) et 71 T (2010) d'Elodée de Nuttall	Ville de Valenciennes	Limiter la prolifération d'espèce invasive et permettre les loisirs

II. Prélèvements et traitements des échantillons

Des prélèvements d'eau et de sédiment ont été effectués les 24 juin et 22 novembre 2010, en 3 points pour les analyses portant sur la colonne d'eau, et en un point (point N°1 central) du plan d'eau, pour les analyses sédimentaires.

II-1. Echantillonnages et mesures *in situ*

II-1-1. Echantillons d'eau

Les mesures des paramètres physico-chimiques de l'eau (O₂, T, pH, turbidité et conductivité) ont été effectuées aux 3 points de l'étang à l'aide de sondes spécifiques regroupées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Caractéristiques des sondes de terrain

Paramètre	Matériel
Oxygène dissous (mg L ⁻¹)	Sonde de type Clark (WTW, Oxi 340)
Température eau et air (°C)	Sonde Oxi 340 équipée d'un capteur de température
pH	Electrode en verre combinée à une électrode de référence Ag/AgCl [KCl] =3M, calibrée
Turbidité (FNU)	Turbidimètre TSS portable, Hach Lange
Conductivité (µS cm ⁻¹)	Electrodes en platine platiné WTW

A chaque point, 2 L d'eau ont été prélevés puis filtrés de la façon suivante :

- Filtration sur site sur membrane en acétate de cellulose (dispositif swinnex, porosité 0,45 µm), pour dosage ultérieur des anions et de l'alcalinité. Les échantillons destinés à l'analyse des métaux ont été en plus acidifiés avec HNO₃ *suprapur* (100 µL pour 10 mL d'eau) ;

- Filtration en laboratoire sur membrane en fibre de verre calcinée pour dosage des orthophosphates, des nitrites et ammonium, de la chlorophylle a, et de la mesure des MES (filtres Whatman GF/F, diamètre 45 mm, porosité 0,7 µm).

II-1-2. Echantillonnage des sédiments

Des carottes de sédiment ont été prélevées au centre de l'étang les 24 juin et 22 novembre 2010 à l'aide d'un tube en PET de diamètre 7,5 cm fixé sur une perche métallique. Différentes carottes ont ainsi été prélevées :

- 2 carottes pour les mesures du pH (électrode pH combinée Mettler Toledo) et du potentiel d'oxydoréduction (électrode de platine combinée Eh Prolabo), relevées tous les cm ;

- 1 carotte découpée à l'air en tranches correspondant à 0-1, 1-2, 2-3, 3-4, 4-5, 5-6, 6-8 et 8-10 cm et destinée aux mesures de porosité, humidité, métaux totaux et phosphore dans les particules particulaire ;

- 1 carotte découpée sur le terrain, sous azote, en tranches d'épaisseurs identiques à celles découpées à l'air, destinées après centrifugation et filtration aux mesures des orthophosphates, métaux, alcalinité et anions dans les eaux interstitielles ;

- 1 carotte découpée sur le terrain, sous azote, en tranches d'épaisseurs identiques à celles découpées à l'air, destinée à la mesure des AVS, CRS et SEM.

- Enfin, 4 carottes de diamètre 9 cm ont été prélevées par des plongeurs, au centre de l'étang le 22 novembre 2010. Ces carottes ont été prélevées à la main afin de réduire au minimum la perturbation de l'interface car elles sont destinées à évaluer les flux de métaux et de phosphore à l'interface eau-sédiment.

II-2. Protocoles de traitement des échantillons

II-2-1. MES, porosité et pourcentage en eau

Mesure des matières en suspension (MES) — L'eau de surface est filtrée sur membrane en fibre de verre préalablement pesée. Le filtre est séché à l'étuve à 50°, puis pesé. La concentration en MES est obtenue par différence de masse du filtre après et avant filtration, rapportée au volume filtré.

Humidité et porosité — Du sédiment est introduit dans des cubes de plastique préalablement pesés. Après séchage sous hotte à flux laminaire, les cubes sont de nouveau pesés et les pourcentages d'humidité et de porosité sont calculés en fonction du volume du cube.

II-2-2. Protocoles de mise en solution des métaux

Les éléments métalliques sont dosés au laboratoire par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES) ou par spectrométrie de masse (ICP-MS), sous forme dissoute. Les sédiments subissent donc une ou plusieurs étapes de minéralisation, afin de permettre le dosage des cations métalliques dans les solutions d'attaque.

Attaque totale — 200 mg de sédiment sec tamisé à 63 µm sont introduits dans des tubes en téflon, et mis en présence de 10 mL d'acide fluorhydrique (HF 48%) et 5 mL d'acide nitrique *suprapur* (HNO₃, 14 M). Les tubes sont chauffés 48h à 120°C, afin de permettre la mise en solution des carbonates, de certains oxydes et sulfures, des silicates et des aluminosilicates. Après évaporation à sec du résidu, le sédiment est mis en présence de 6 mL d'eau régale (2 mL HNO₃ + 4 mL HCl). L'ensemble est chauffé 24h à 120°C. Le reste des oxydes, des sulfures réfractaires et des matières organiques est alors complètement solubilisé.

La solution est ensuite de nouveau évaporée mais pas totalement. 10 mL d'eau mQ sont alors ajoutés et l'ensemble est de nouveau chauffé 1h à 110°C, puis laissé à refroidir. La solution est finalement filtrée sur swinnex, puis analysée par ICP-AES et ICP-MS (pour les ETM).

Des sédiments standards (HISS-1, PACS 2 et MESS 3) ont été utilisés afin de vérifier l'efficacité du protocole d'attaque qui est dans l'ensemble supérieur à 80-90 %.

Attaque HCl 1M (SEM: Simultaneously Extracted Metals) — 1g d'échantillon de sédiment humide est mis en solution avec 20 mL d'acide chlorhydrique de concentration molaire, puis agité pendant 24h. La solution est ensuite filtrée (membrane en acétate de cellulose, porosité 0,45 µm), puis analysée par ICP-AES. Cette attaque permet la mise en solution des métaux labiles, potentiellement biodisponibles.

Extractions séquentielles — Le protocole d'extraction mis en place par le BCR et optimisé par Rauret et al. (1999), a été appliqué aux sédiments du Vignoble. Cette procédure permet d'obtenir les concentrations en ETM associées à différentes fractions constitutives du sédiment comme les carbonates, les oxydes, la matière organique et enfin à la fraction résiduelle. Ce protocole en 4 étapes est effectué sur 1g de sédiment conservé sous diazote, les deux premières étapes nécessitant de travailler le sédiment en milieu anoxique. Les solutions utilisées pour les extractions sont par ailleurs désoxygénées par un bullage de diazote avant utilisation. L'ensemble du protocole est schématisé Figure 2.

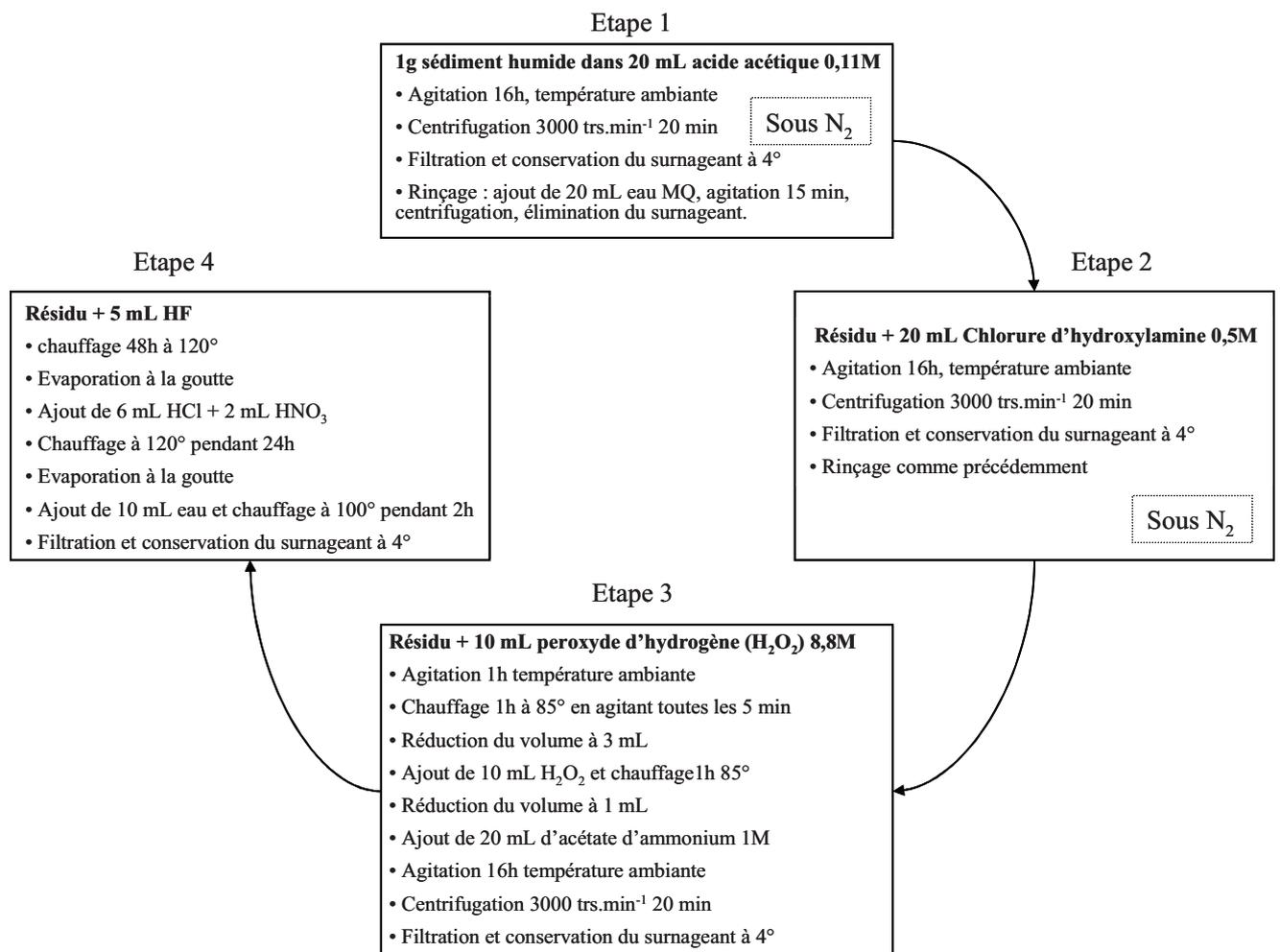


Figure 2: Schématisation du protocole d'extraction séquentielle des métaux, d'après Rauret et al (1999)

II-2-3. Extraction des AVS et CRS

Les AVS (Acid Volatile Sulfides) et les CRS (Chromium Reducible Sulfur) sont des précipités à base de sulfures et de cations métalliques comme le fer. Ces sulfures sont produits par la réduction en milieu anoxique des sulfates naturellement présents dans les eaux interstitielles. Dans les sédiments contaminés, d'autres métaux que le fer se retrouvent piégés dans ces précipités peu solubles, principalement, Hg, Cd, Cu, Ni, Pb, Ag et Zn. Leur toxicité est alors limitée car ils sont immobilisés sous forme particulière. La grande différence entre les AVS et les CRS est que les AVS sont peu stables en milieu oxygène et ils auront donc tendance à se réoxyder rapidement, libérant ainsi les métaux initialement associés à ces phases réduites. Il est donc important de quantifier ces deux classes de sulfures pour savoir si les sulfures présents dans les sédiments sont capables d'immobiliser la totalité de la charge métallique polluante.

AVS (Acid Volatiles Sulfides) — Les AVS regroupent les sulfures peu stables solubilisés en milieu acide, tels que FeS, PbS, CdS et ZnS. La procédure d'extraction est la suivante : 1g de sédiment humide (découpé et conservé sous azote) est introduit sous azote dans un réacteur. Après assemblage sur le montage d'extraction, 40 mL d'HCl 6M sont ajoutés au réacteur. Durant 1h et sous flux d'azote, le sédiment attaqué par l'acide va dégager du sulfure d'hydrogène (H₂S). Ce dernier est acheminé vers une solution piège basique (NaOH 2 M + EDTA 0,2 M) et transformé en S²⁻. Cet anion est ensuite dosé par potentiométrie à l'aide d'une électrode spécifique à membrane polycristalline d'Ag₂S.

CRS (Chromium Reductible Sulfur) — Les CRS sont des sulfures plus réfractaires que les AVS. Ils sont principalement constitués de composés pyritiques, et dans une moindre mesure, de soufre élémentaire. La procédure d'extraction s'effectue à la suite de celle des AVS : après avoir renouvelé le piège basique, 40 mL de Cr(II) 1M sont ajoutés progressivement dans le réacteur pour réduire les CRS et former H₂S. L'extraction se produit sous azote et à chaud (100°C) durant 2h. Les gaz sont piégés comme précédemment et la concentration en S²⁻ est dosée par potentiométrie.

A partir de ces deux extractions, il est alors possible de calculer le degré de sulfuration (DOS) des sédiments, ainsi que le degré de pyritisation (DOP) :

$$DOS = \frac{[Fe]_{AVS} + [Fe]_{CRS}}{[Fe]_{CRS} + [Fe]_{HCl}} \quad \text{et} \quad DOS = \frac{[Fe]_{CRS}}{[Fe]_{CRS} + [Fe]_{HCl}}$$

Avec :

[Fe]_{AVS} : concentration en fer présent dans les AVS que l'on assimile à FeS ;

[Fe]_{CRS} : concentration en fer présent dans les CRS que l'on assimile à FeS₂ ;

[Fe]_{HCl} : concentration en fer extractible par une solution d'HCl molaire.

II-2-4. Protocoles d'extraction du phosphore

La concentration en phosphore total dans les particules sédimentaires a été déterminée d'après le protocole proposé par Ruban et al (2001) (Figure 3), qui a été validé en utilisant un sédiment de référence, le BCR 684. Cette procédure permet notamment d'extraire le phosphore organique par une simple solution acide car le sédiment est préalablement pyrolysé à 430°C pendant 3 heures.

Une extraction séquentielle a également été réalisée sur ces mêmes sédiments pour différencier la partie faiblement adsorbée (NaOH extractable P) de la fraction liée aux apatites (HCl extractable P), et donc moins disponibles (Figure 3) (Ruban et al. 2001). Le détail de ces extractions figure dans une étude AEAP/Université Lille 1 menée sur les Prés du Hem (Thoumelin et al, 2008). Comme pour le phosphore total, cette extraction séquentielle a été validée par le sédiment de référence BCR 684.

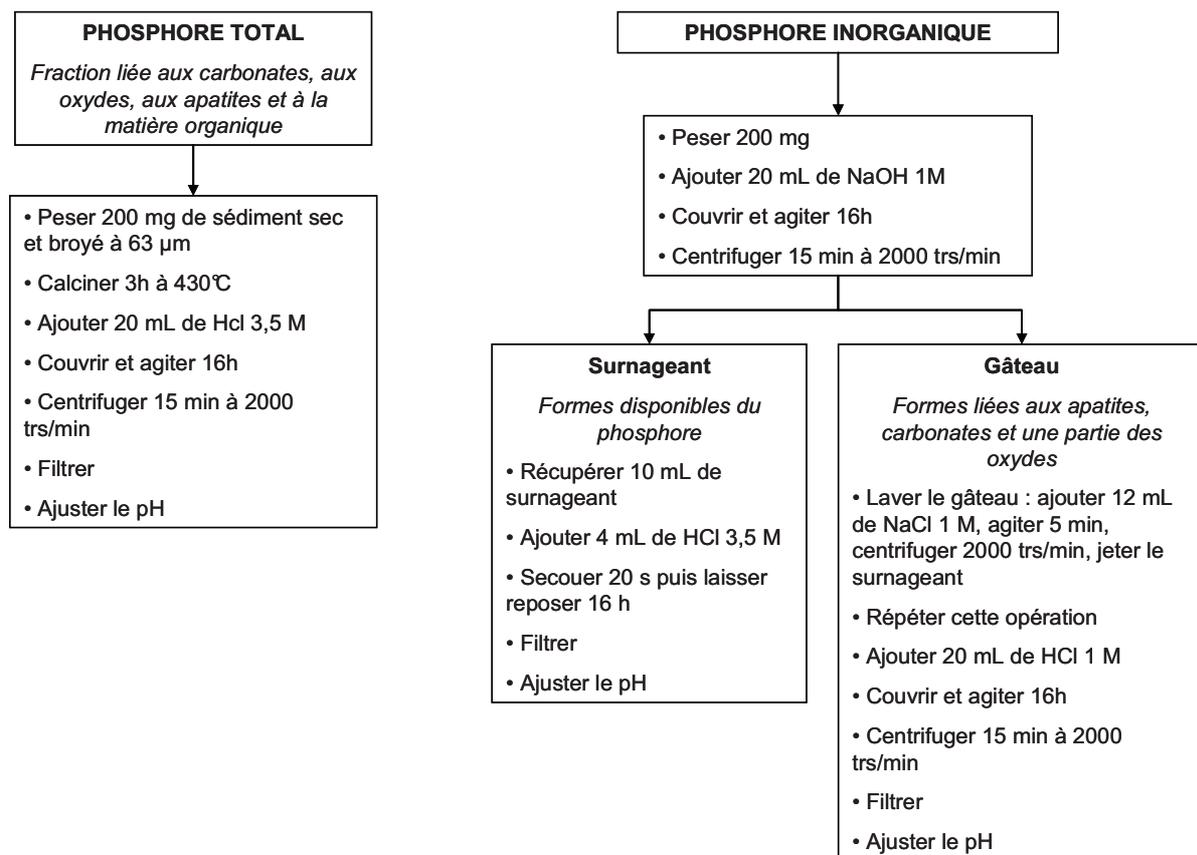


Figure 3 : Protocole d'extraction du phosphore, d'après Ruban et al, 2001

II-2-5. Technique DGT pour la caractérisation de l'interface eau-sédiment

La fraction labile des éléments traces métalliques a été déterminée à l'aide de sondes DGT (Diffusive Gradients in Thin film) déployées dans des carottes de sédiment prélevées dans l'étang du Vignoble en novembre 2010. Le principe de la technique DGT repose sur la diffusion d'espèces métalliques provenant des eaux interstitielles au travers d'un gel diffusif en polyacrylamide d'épaisseur connue avant de se complexer à une résine Chelex 100 fortement chélatante (Zhang et Davison, 1995). Ces deux gels sont recouverts d'un filtre en acétate de cellulose (0,45 µm) permettant de limiter l'effet abrasif du sédiment. Le tout est

apposé sur un support en plastique rectangulaire prévu à cet effet et maintenu par une fenêtre, également en plastique. Le temps d'exposition de la sonde DGT dans la carotte était de 24 heures. Le calcul de la concentration dite labile en ETM dans les eaux interstitielles est réalisé en utilisant la première loi de Fick. Brièvement, la concentration C_{lab} d'une espèce métallique mesurée par la sonde DGT peut être calculée en utilisant la formule suivante :

$$C_{lab} = \frac{M * \Delta g}{t * A * D}$$

Où M est la masse de cation métallique concentrée sur la résine Chelex et déterminée après analyse par ICP-MS (après élution de la résine découpée en tranches de 0,5 cm dans 1 mL d'acide nitrique 1M ultra pur), Δg est l'épaisseur de gel diffusif, t le temps d'exposition, A la surface de gel exposée, et D le coefficient de diffusion du métal dans le gel. Notons que la complexation sur la résine pourrait s'apparenter en première approximation au phénomène d'assimilation d'un métal à travers la membrane cellulaire d'un organisme, la fraction labile mesurée peut être par conséquent approximativement considérée comme la fraction de métal biodisponible (Zhang et Davison, 1995 ; Lesven, 2008).

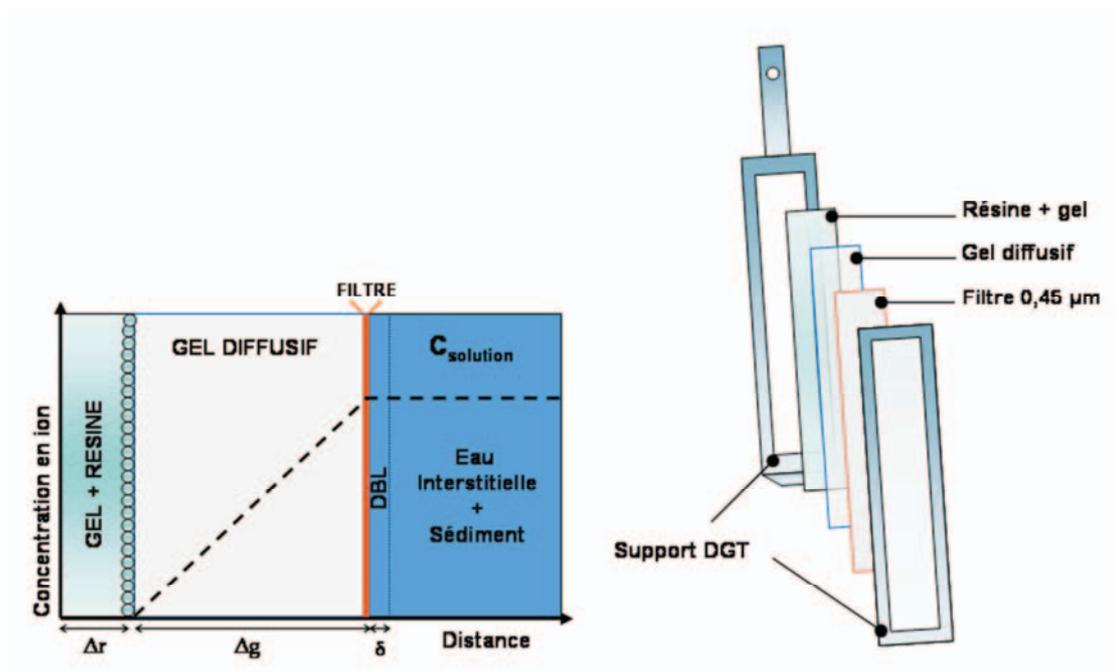


Figure 4 : Dispositif expérimental d'une sonde DGT pour le sédiment et représentation schématique du gradient de concentration en ion métallique libre obtenu à partir d'une sonde DGT dans une solution de concentration $C_{solution}$.

II-2-6. Calculs des flux benthiques (incubations) et des flux diffusifs à l'interface eau-sédiment

La plupart des études menées révèle le rôle primordial des sédiments dans le cycle biogéochimique des métaux dans les écosystèmes aquatiques. En particulier, la dégradation de la matière organique dans les sédiments est à l'origine d'une redistribution et/ou consommation d'un certain nombre d'espèces inorganiques telles que les oxydes de fer et de manganèse, les nutriments ou les sulfures. Généralement, lors de ces réactions, une partie de ces espèces peut être libérée sous forme dissoute et s'accumule dans les eaux interstitielles créant par la même occasion des gradients de concentration. Or les molécules, les ions et même les colloïdes subissent des processus de diffusion moléculaire qui conduisent à un flux net dans la direction opposée à celle du gradient de concentration (Boudreau, 1997 ; Denis, 1999). Outre cette diffusion passive, des échanges et des mélanges de particules sont liés à l'activité des organismes et sont encore appelés phénomène de bioturbation (Boudreau, 1997). Par leur activité physiologique (respiration, excrétion,...) et par la construction de galeries, de cavités, les organismes benthiques permettent des transferts directs de substances dissoutes entre les différentes couches du sédiment (Aller, 1994 ; Santschi et al., 1990). Cette diffusion résulte en des échanges nets de substances dissoutes à l'interface eau-sédiment qui peuvent donc être considérés comme la résultante des processus biologique, géochimique et physique qui interviennent lors de la minéralisation de la matière organique au cours de la diagenèse précoce. D'une autre manière, sous l'effet de modification des conditions physico-chimiques du milieu (pH, conditions rédox, force ionique, dioxygène...) les sédiments peuvent aussi se comporter comme des sources endogènes (ou « bombe à retardement ») de contamination, avec des évolutions de la spéciation des métaux et de leurs toxicités, modifiant ainsi leur biodisponibilité vis-à-vis de la faune et de la flore. Le protocole d'incubation ainsi que les calculs de flux sont expliqués ci-après.

Protocole d'incubation - Le calcul des flux diffusifs benthiques a été réalisé par incubation de carottes prélevées dans l'étang du Vignoble par plongée.



Figure 5 : Photo du système d'incubation, d'après Denis et al, 1999

Brièvement, les carottes sont fermées à leurs extrémités supérieures à l'aide d'une plaque de plexiglas munie d'un joint torique qui permet d'assurer l'étanchéité du système. Chacune des carottes est connectée à la nourrice par des tubulures ce qui permet de remplacer par un volume identique le volume d'eau surnageante prélevé lors de l'échantillonnage. L'ensemble du dispositif est placé dans une armoire réfrigérée à la température mesurée lors du prélèvement. Enfin, l'agitation est réalisée à l'aide de barreaux aimantés, à vitesses de rotation variables, eux même mis en mouvement au moyen d'un gros aimant (en U) contrôlé par un moteur (Denis, 1999), (Figures 5 et 6).

L'échantillonnage (40 mL) est réalisé en fonction du temps (toutes les 15 minutes pendant 1 heure puis toutes les heures) dans chacune des carottes, à l'aide de seringues adaptées aux tubulures. Après filtration sur des membranes en acétate de cellulose (Swinnex, 0,45 μm), différents paramètres sont alors analysés : les métaux dissous par ICP-MS, l'oxygène par ampérométrie à l'aide d'une microélectrode de type Clark et les phosphates par colorimétrie.

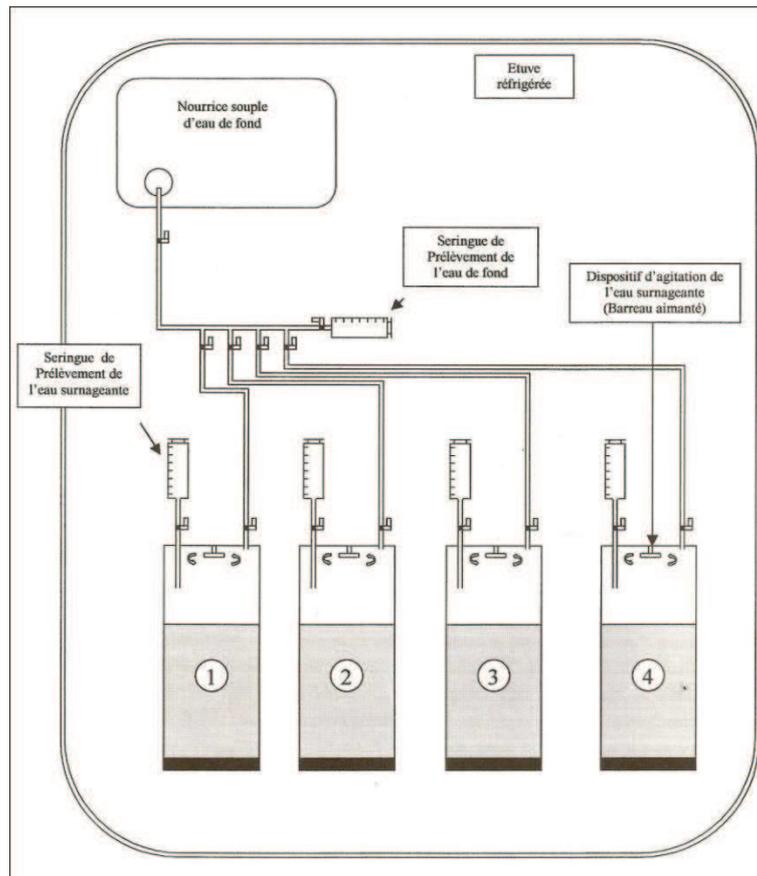


Figure 6 : Représentation schématique du dispositif utilisé pour l'incubation des carottes sédimentaires (d'après Denis, 1999)

Calculs des flux benthiques - Le calcul total des flux est basé sur les variations des concentrations métalliques dans l'eau surnageante de chaque carotte. Chaque concentration obtenue est corrigée de la dilution due à l'eau de la nourrice.

$$C_{corr} = \left[\frac{C_{ser} (V_{car} - V_{ser}) + (C_{nour} * V_{ser})}{V_{car}} \right]$$

Où C_{car} représente la concentration corrigée après dilution, C_{ser} et V_{ser} sont la concentration et le volume de l'eau échantillonnée avec la seringue pour chaque temps, C_{nour} est la concentration de l'espèce dans la nourrice et V_{car} le volume de la colonne d'eau surnageante dans la carotte d'incubation. Une régression linéaire est tracée pour chaque métal en fonction de la concentration à chaque intervalle de temps. Un flux métallique F_B peut être alors calculé selon l'équation suivante :

$$F_B = \left(\frac{\Delta C}{\Delta t} \right) * h * 1000$$

Avec, h , la hauteur de la colonne d'eau dans le système d'incubation (cm) et $(\Delta C/\Delta t)$, la pente de la régression linéaire ($\text{nmol.dm}^{-3}.\text{h}^{-1}$).

Calculs des flux diffusifs - Le calcul des flux diffusifs à l'interface eau-sédiment permet d'évaluer le rôle du sédiment vis-à-vis de la colonne d'eau surnageante dans des conditions stationnaires, c'est-à-dire sans bioturbation ni remise en suspension. Les flux diffusifs F_D sont déterminés en utilisant la première loi de Fick :

$$F_D = -\phi * D_S * \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)$$

Où F_D représente le flux diffusif, ϕ la porosité du sédiment à l'interface, D_S est le coefficient de diffusion moléculaire et $(\partial C/\partial z)$ correspond au gradient de concentration mesuré à l'interface eau-sédiment (entre l'eau interstitielle à -0,5 cm et l'eau surnageante à 2 cm). D_S dépend de la tortuosité θ et du coefficient de diffusion moléculaire D_0 de l'espèce considérée dans l'eau. $D_S = D_0/\theta^2$. La tortuosité est calculée selon Boudreau et al. (1996) selon la relation $\theta^2 = 1 - \ln \phi^2$. Les coefficients de diffusion moléculaire D_0 des métaux (Mn, Cr, Co, Ni, Zn, Cd, Pb et Cu) et du phosphate proviennent de la littérature (Li et Gregory, 1973) et ont été corrigés des effets de températures en utilisant la relation de Stokes-Einstein :

$$\frac{D_{01}\eta_1}{T_1} = \frac{D_{02}\eta_2}{T_2} \text{ où } \eta_1 \text{ et } \eta_2 \text{ représentent les viscosités de l'eau interstitielle aux températures } T_1 \text{ et } T_2.$$

Pour résumer, la Figure 7 reprend l'ensemble de la chaîne de traitement des échantillons d'eau et de sédiment au cours de la campagne de juin 2010. Certains traitements seront ajoutés pour la campagne de novembre 2010, notamment les extractions séquentielles sur les particules sédimentaires, le déploiement de sondes DGT et les mesures de flux à l'interface eau-sédiment.

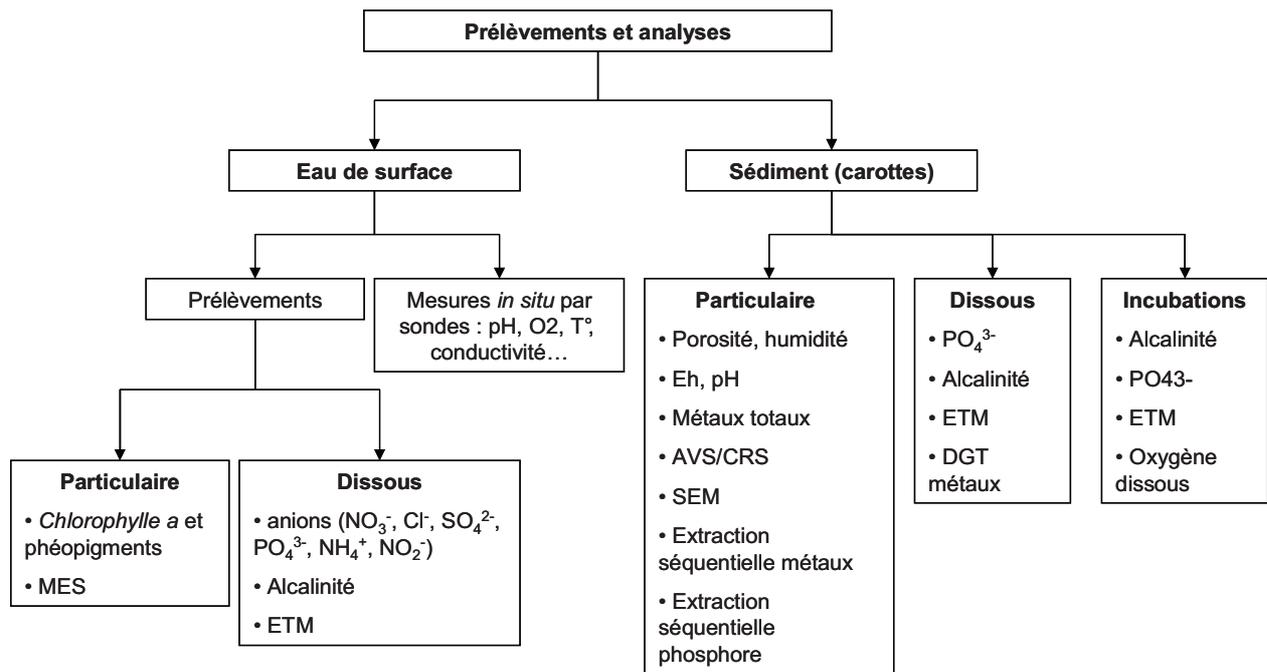


Figure 7 : Schéma de la chaîne de traitement des échantillons.

III. Techniques d'analyse des échantillons

III-1. Analyse par spectrophotométrie

Les orthophosphates (eau de surface et eaux interstitielles), les ions ammonium, les nitrites, la chlorophylle *a* et les phéopigments ont été dosés par spectrophotométrie, en utilisant les protocoles regroupés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Techniques des phosphate, ammonium, nitrite, *chlorophylle a* et phéopigments par spectrophotométrie.

Composé analysé	Méthode	Longueur d'onde (nm)
PO ₄ ³⁻	NF T 90-023	880
NH ₄ ⁺	NF T 90-015	630
NO ₂ ⁻	NF T 90-013	543
<i>Chl a</i> et phéopigments	Protocole décrit par Aminot et Kérouel, 2004.	665 et 750

III-2. Analyses par chromatographie ionique

Les ions chlorures, nitrates et sulfates des eaux de surface et interstitielles ont été dosés par chromatographie ionique (Dionex) avec une colonne de séparation (Ion Pac AS 18x250mm). Après injection de l'échantillon dans le système, les ions sont séparés sur la colonne en

fonction de leur densité de charge, entraînés par une phase mobile. Un détecteur conductimétrique permet de mesurer la concentration des anions.

III-3. Analyses par potentiométrie

Le titrateur automatique (Metrohm 736 GP Titrino) du laboratoire permet le dosage de différents composés par potentiométrie.

L'alcalinité correspond à la concentration totale en ions alcalins. Elle est généralement représentée par la concentration en ions HCO_3^- (hydrogénocarbonates), largement dominants. Le dispositif de titration est muni d'un capillaire qui ajoute l'acide chlorhydrique à 0,02 M et d'une petite électrode en verre combinée (référence Ag/AgCl, $[\text{KCl}] = 3\text{M}$).

Le titrage des sulfures (piégés lors de l'extraction des AVS et CRS) est obtenu par le même appareil, mais équipé d'une électrode spécifique aux ions sulfures et d'une électrode de référence au calomel. 5 mL d'échantillon de la solution piège sont dosés par ajout d'une solution étalon de cadmium à 1 g L^{-1} .

III-4. Analyses par spectroscopie atomique et de masse

Les dosages des éléments majeurs et traces dans les eaux de surface, les eaux interstitielles et les sédiments ont été effectués par spectrométrie d'émission atomique [ICP-AES, Vista Pro à visée axiale (Varian)] pour les éléments dits majeurs et par spectrométrie de masse (ICP-MS Thermo Elemental X7) pour les éléments mineurs.

La spectrométrie d'émission atomique repose sur l'émission de raies lumineuses spécifiques par les atomes et ions excités à haute température (6000 - 10000 K) dans un plasma d'argon. Ces raies sont séparées grâce à une combinaison réseau – prisme puis détectées simultanément par un détecteur CCD (dispositif à couplage de charge).

La spectrométrie de masse repose sur la formation d'ions dans le plasma d'argon puis sur leur séparation en fonction du rapport m/z (masse/charge) qui a lieu dans un analyseur de masse quadripolaire. Les ions ainsi séparés sont finalement comptés par un transducteur de type multiplicateur d'électrons.

IV. Résultats et discussion

Les sédiments du point N°1 prélevés le 24 juin 2010 ont une porosité et un taux d'humidité qui diminuent d'environ 10% sur les 10 premiers centimètres, lié à l'enfouissement et au tassement des particules sédimentaires. Pour autant, les sédiments restent très humides et poreux : à -10 cm, la porosité est encore égale à 83% et le pourcentage en eau est de 73%. Les sédiments de surface sont donc peu cohésifs avec des remises en suspension des particules relativement aisées et une diffusion des espèces dans les eaux interstitielles rapide. Ainsi, la texture du sédiment semble favoriser les échanges de contaminants et sels nutritifs à l'interface eau-sédiment.

IV-1. Particules sédimentaires

IV-1-1. Concentrations et mobilité des ETM dans les sédiments

Les concentrations en éléments majeurs et traces dans les particules sédimentaires ont été mesurées par ICP-AES sur une carotte sédimentaire de surface (10 cm) (Tableau 6). Il apparaît très clairement que les teneurs ne varient pas significativement en fonction de la profondeur sauf pour le manganèse qui voit ses valeurs diminuer de près de 60 % sur 10 cm. Ce gradient est probablement lié à la présence d'un zonage rédox dans les sédiments : la réduction des oxydes de manganèse libre en effet Mn^{2+} , relativement mobile car peu complexé et peu précipité par les sulfures (contrairement au fer), qui peut alors rediffuser vers la surface pour y être réoxydé sous forme de précipités. Ce phénomène ne serait pas ici observé pour le fer car il est beaucoup moins mobile (il précipite notamment aisément avec les sulfures produits lors de la sulfatoréduction).

En supposant que le sédiment ne soit pas réellement remanié à cet endroit, cela signifie que les apports en ETM dans le plan d'eau du Vignoble sont stationnaires et parfois élevés pour certains métaux, comme le zinc. Nous avons également comparé ces valeurs à celles mesurées en 1991 sur ce même plan d'eau (Drumez, 1991) proche du site de prélèvement et à celles de l'Agence de l'eau obtenues dans le cadre de la surveillance DCE sur le point de plus grande profondeur (tableau 2). Les valeurs sont très différentes : pour Cd, Cr, Cu, Pb et Zn, nos valeurs sont respectivement, 2,4 ; 4,0 ; 2,1 ; 1,8 et 2,1 fois plus élevées que celles trouvées par Drumez en 1991. Des différences existent aussi avec les analyses de l'Agence pour l'année 2011. Ainsi nos valeurs sont également 2 fois plus élevées pour Al (12g/kg pour l'agence), Fe (25,86 g/kg pour l'Agence), Cd et Cr (respectivement 1,6 et 56,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ pour l'Agence). Elles

sont cependant sensiblement équivalentes pour Cu, Mn, Ni, Pb, et Zn même si nos valeurs sont légèrement supérieures (respectivement 31,2 ; 932 ; 22 ; 220 ; et 748 mg/kg pour l'Agence). Etant donné que nos attaques ont été validées dans l'ensemble par du matériel certifié (mis à part Cd qui aurait dû être mesuré par ICP-MS pour plus de précision), la différence majeure provient surtout du tamisage effectué ou non sur les échantillons. En effet, dans notre cas, les sédiments ont été tamisés pour ne garder que la fraction fine inférieure à 63 µm et qui est la plus réactive vis-à-vis des ETM. Le laboratoire CAR de l'Agence procède différemment car il inclut toutes les particules dont les diamètres sont inférieurs à 2mm. Par contre, l'étude de mars 1991 ne précise rien à ce sujet. De plus, l'IPL ne mentionne aucunement les concentrations en éléments majeurs (notamment Al et Fe) et il est donc impossible de normaliser leurs valeurs relatives aux ETM par rapport à Al (ou Fe) pour pouvoir les comparer avec les nôtres.

Tableau 6 : Concentrations totales des éléments majeurs (Al, Ca, Fe, Mg, et Ti) et mineurs (Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V et Zn) dans une carotte sédimentaire en fonction de la profondeur au point N°1 de l'étang du Vignoble.

Prof.	Al	Ca	Fe	Mg	Ti	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sr	V	Zn
cm	g kg ⁻¹					mg kg ⁻¹										
0.5	25.1	135	28.8	3.44	2.78	268	2.97	9.48	109	45.3	1177	27.5	242	189	67	849
1.5	25.9	140	30.1	3.63	2.71	265	2.90	9.80	107	44.8	1153	27.8	244	194	69	868
2.5	26.2	138	29.8	3.57	2.81	269	2.93	9.83	111	44.1	1075	27.4	245	190	70	861
3.5	27.1	139	30.7	4.01	2.80	273	3.03	9.95	108	46.2	860	28.6	257	200	76	904
4.5	26.6	137	30.4	3.71	2.83	272	3.21	9.87	107	45.4	747	28.6	260	198	76	900
5.5	27.4	139	31.5	3.66	2.88	273	3.06	10.29	106	45.7	715	29.8	259	189	78	904
7	27.0	140	30.3	3.87	2.84	277	2.90	9.84	106	44.5	695	28.4	251	199	76	868
9	26.5	135	29.4	3.54	2.79	278	2.95	9.70	104	44.3	679	28.4	249	196	77	876
Moy	26.5	138	30.1	3.68	2.80	272	2.99	9.84	107	45.0	888	28.3	251	194	73.5	879
RSD	2.8	1.6	2.8	5.0	1.8	1.6	3.4	2.3	1.9	1.6	24.1	2.7	2.8	2.2	5.7	2.4

En ce qui concerne nos résultats, nous avons comparé (en appliquant un calcul de normalisation, voir Eqn 1) nos valeurs à celles issues du fond géochimique régional défini précédemment (Sterckeman et al., 2002). Cette normalisation permet de tenir compte de la teneur en particules fines présentes dans le sédiment (en utilisant les teneurs en Al) avec lesquelles les ETM ont une affinité importante. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 7 en termes de facteur d'enrichissement normalisé [pour plus de détails, se reporter au rapport de Billon et al. (2010)]. Il apparaît que le plan d'eau est particulièrement enrichi en Zn, Pb et Cd, et dans une moindre mesure en Cu, Cr, Co et V. Pour autant, cette contamination ne signifie pas forcément qu'elle sera disponible pour les organismes benthiques ou qu'elle va diffuser efficacement vers la colonne d'eau.

$$FE_{norm} = \frac{\frac{[Me]_{sed}}{[Al]_{sed}}}{\frac{[Me]_{ref}}{[Al]_{ref}}}$$

Eqn 1

Avec :

FE_{norm} : Facteur d'enrichissement normalisé

$[Me]_{sed}$: Concentration en Me dans le sédiment

$[Al]_{sed}$: Concentration en Al dans le sédiment

$[Me]_{ref}$: Concentration en Me dans le sédiment/sol de référence

$[Al]_{ref}$: Concentration en Al dans le sédiment/sol de référence

Tableau 7 : Concentrations de référence en Al, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn proposées par Sterckeman et al (2002) et valeurs des facteurs d'enrichissement moyens normalisés (par rapport à Al) dans les sédiments de surface au point N°1.

	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
	g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹							
Val. Ref.	50,9	0,53	7,6	44	14,5	17,9	41,8	69	75,9
Fact. Enrich. Norm.	1	11	2,5	4,7	6,0	3,0	12	2,0	22

Les expériences d'extractions séquentielles réalisées sur les sédiments prélevés en novembre 2010 ont permis d'affiner la répartition des éléments dans les particules sédimentaires en 4 grandes classes : (i) la fraction échangeable et carbonate ainsi que la partie la plus volatile des AVS (étape 1); (ii) la fraction (hydr)oxydes comprenant aussi les AVS (étape 2) ; (iii) la fraction des ETM liés à la matière organique et composés pyritiques (CRS) (étape 3) et ; (iv) la fraction résiduelle : argiles, silicates, oxydes réfractaires... (étape 4). Les principaux résultats sont présentés Figure 8.

De façon très classique, dans ces environnements sédimentaires, le calcium est naturellement présent sous forme de carbonate de calcium de sorte qu'il se retrouve à environ 90% dans la fraction échangeable et carbonate. A l'opposé, l'aluminium est un élément constitutif des aluminosilicates qui sont extraits au cours de la dernière étape avec de l'acide fluorhydrique. Ainsi, Al se trouve à plus de 85 % dans la fraction résiduelle.

Le fer forme généralement des oxydes en milieu oxique mais peut se retrouver en partie associés aux sulfures sous forme d'AVS et de CRS en milieu anoxique. Sous sa forme réduite Fe^{2+} , il peut également (co)précipiter avec les carbonates mais cette réaction n'est cependant pas très favorable (faibles constantes de précipitation par rapport aux sulfures). La répartition du fer indique en effet des valeurs négligeables dans la fraction 1. Environ 25% du fer se trouvent dans la fraction 2 (regroupant notamment les oxydes peu cristallisés restants et les

AVS). La fraction 3 inclut les formes pyritiques et organiques du fer (environ 2-5%). Enfin, le fer est majoritairement présent dans la fraction résiduelle qui regroupe les sulfures et oxydes de fer bien cristallisés mais également les silicates contenant du fer en tant qu'élément constitutif : amphiboles, micas...

Le manganèse sous sa forme réduite Mn^{2+} est un élément labile ce qui se traduit par un pourcentage élevé dans la fraction 1 (généralement > 50%). 20% de Mn sont associés aux AVS et oxydes de manganèse restants malgré l'anoxie et une très faible partie se retrouve associée à la matière organique et à la pyrite. Enfin, tout comme le fer, le manganèse est un élément constitutif de certains silicates et certains de ces oxydes sont cristallisés de sorte qu'environ 20% de Mn se retrouve dans la fraction résiduelle.

Pour Cd, Cu, Pb et Zn, les extractions séquentielles montrent clairement que la mobilité de ces ETM décroît selon l'ordre suivant : Zn (et Cd) > Pb et finalement Cu. Le cadmium n'a été détecté que dans la fraction 2 ce qui signifie qu'il est majoritairement associé aux oxydes et présent sous forme de sulfures (CdS). Le zinc est également présent majoritairement dans la fraction 2 mais on en trouve aussi quelques pourcents dans la fraction 1, associés aux carbonates et/ou faiblement adsorbés. Le plomb est quasi-exclusivement présent dans la seconde fraction en raison de sa faible solubilité et de son affinité très importante pour les oxydes et les sulfures. Quant au cuivre, il est présent de façon significative dans les fractions 2-4. En effet, les sulfures de cuivre sont très stables et sont souvent extraits au cours de la 3^{ème} attaque. De même, l'affinité de Cu pour la matière organique contribue à augmenter le pourcentage de Cu dans la fraction 3. Enfin, comme la pollution des sédiments par Cu est faible, la présence de Cu dans la fraction résiduelle n'est alors pas négligeable.

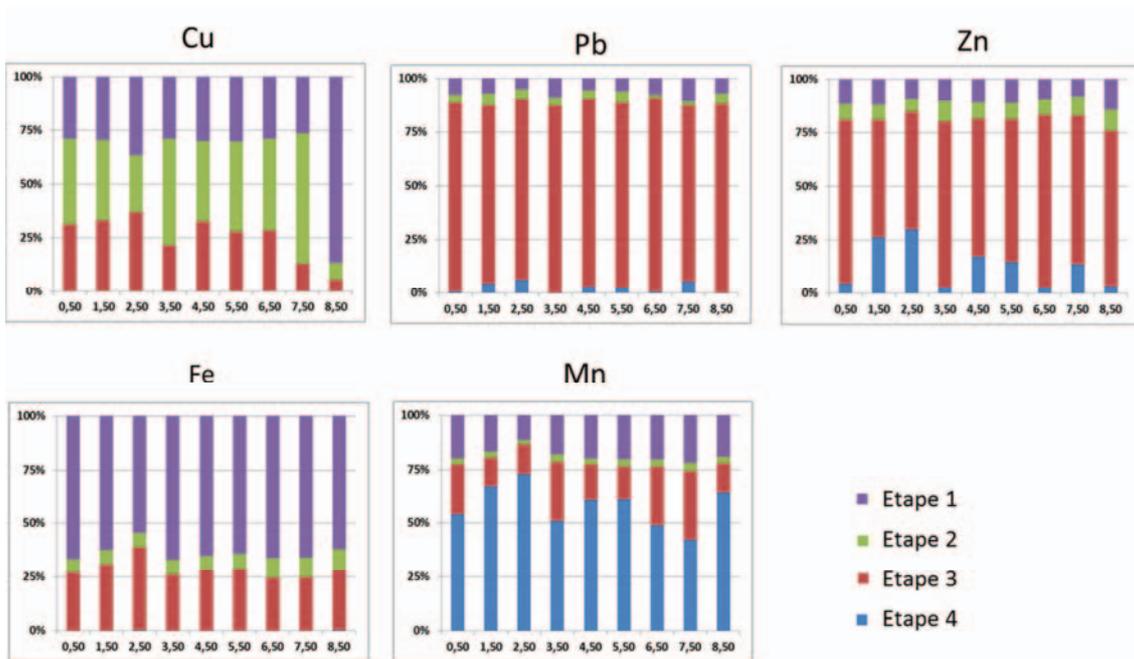


Figure 8 : Répartition de Cu, Pb, Zn, Fe et Mn dans les 4 fractions sédimentaires définies par Tessier et al. (1979) et plus récemment par Rauret et al. (1999). Etape 1 : échangeable + carbonates ; étape 2 : oxydes et sulfures volatils ; étape 3 : matière organique et sulfures plus réfractaires et étape 4 : fraction résiduelle.

IV-1-2. Sulfuration des sédiments

Les profils d'AVS et de CRS montrent une augmentation progressive avec la profondeur (de l'ordre 400 mg S kg⁻¹ en surface à 800 mg S kg⁻¹ à -9 cm) (Figure 9). De plus, ces deux types d'espèces sont très bien corrélés avec une pente de 1 ($R^2 = 0,90$). Il est donc fort probable que dans ces sédiments, la formation de CRS se fait à partir de l'oxydation des AVS et que cette transformation ne se fait quantitativement que dans les sédiments de surface.

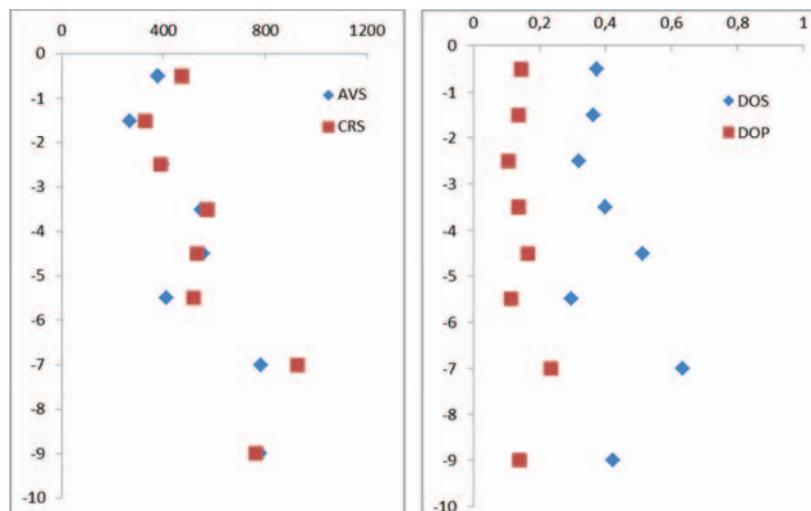


Figure 9 : profils des teneurs en AVS et CRS (sédiments humides) et valeurs de DOS (Degree Of Sulfidization) et DOP (Degree Of Pyritization) dans la carotte sédimentaire prélevée le 24 juin 2010 (point N°1).

Si l'on veut décrire très schématiquement la formation des composés réduits sans le sédiment, la séquence suivante peut être proposée : Pour 2 Fe²⁺ et 2 HS⁻ formés, on précipite alors 2 FeS. Dans notre cas, 25% des FeS sont réoxydés pour former notamment S⁰ qui réagit ensuite avec 25% de FeS formant ainsi FeS₂ (Figure 10). Ainsi, en termes de concentrations, il y a dans les sédiments du Vignoble deux fois plus d'AVS que de CRS (rapporté à Fe). A noter que la transformation des AVS en CRS n'a pas lieu en profondeur probablement en raison de la faible production de H₂S (consommation rapide des sulfates sur les 5 premiers cm).

Dans les sédiments de l'étang du Vignoble, le degré de sulfuration (DOS) est compris entre 0,4 et 0,6 indiquant que le fer réactif n'est pas le facteur limitant de la production des AVS et des CRS. Cette limitation peut être liée à un manque de matière biodégradable et/ou un manque de sulfates dans les eaux interstitielles. Comme les teneurs en sulfates ne varient que faiblement sur les premiers cm, il semble que le stock de MO pourrait être limitant sachant que l'apport des sulfates peut se faire en continu par diffusion de cette espèce présente naturellement dans l'eau surnageante. En effet, si l'on isole la tranche de sédiment de surface en supposant que le stock de départ est celui de l'eau surnageante, alors la concentration maximal d'HS⁻ produite devrait être de 15 mg S kg⁻¹, valeur bien en dessous des quelques 800 mg S kg⁻¹ produits dans cette même tranche. Les variations de concentrations des AVS et des CRS en fonction de la profondeur seraient donc liées à un apport plus ou moins important de matière organique biodégradable, éventuellement couplé à un ralentissement de l'activité bactérienne en période hivernale. Enfin, le degré de pyritisation reste constant à des valeurs proches de 0,2 ce qui confirme la formation des CRS en surface des sédiments.

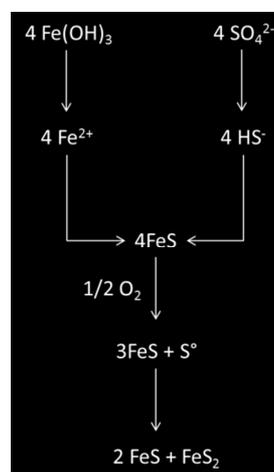


Figure 10 : séquence probable de sulfuration des sédiments en surface

Pour connaître la disponibilité de Cd, Co, Cu, Ni, Pb et Zn dans les sédiments, l'indice de toxicité (IT) défini notamment par l'USEPA (1999) et utilisé par Billon (2001) et Billon et al. (2010) a été calculé. Il compare en fait la teneur de ces métaux (extraits par une solution d'HCl molaire) à la concentration en sulfures volatiles (AVS : Acid Volatile Sulphides), susceptibles de les piéger efficacement. Les valeurs d'IT sont comprises ici entre 0,11 et 0,28 sans tendance particulière, ce qui signifie notamment que même en surface, les ETM sont bien piégés par les sulfures volatiles. Cette information est en accord avec les propriétés très réductrices du sédiment qui empêchent finalement la réoxydation globale et quantitative des AVS même en surface.

IV-1-3. Distribution du phosphore dans les sédiments

La répartition du phosphore dans les particules sédimentaires a été étudiée à travers une extraction séquentielle en deux étapes : la première permet d'obtenir le phosphore facilement échangeable, et la seconde donne une idée des concentrations en phosphore lié aux apatites (Thoumelin et al, 2008). Une attaque totale a également été entreprise pour en déduire la fraction résiduelle, notamment celle liée aux matières organiques. Les résultats sont présentés Figure 11. Comme pour le manganèse, les concentrations totales diminuent fortement avec la profondeur, peut être encore en raison de la présence d'un zonage rédox. En effet, lorsque les oxydes de fer sont réduits, ils libèrent les phosphates adsorbés qui se trouvent alors en partie dans les eaux interstitielles. L'augmentation des teneurs en phosphates dissous a d'ailleurs été mise en évidence précédemment. Il est alors possible que les phosphates rediffusent vers la surface en raison d'un gradient de concentration élevé et se retrouvent alors piégés sur la couche d'oxyde de fer encore présent en subsurface (c'est-à-dire dans les premiers millimètres). Ce raisonnement permet aussi d'expliquer pourquoi la fraction labile en phosphore dans les particules diminue significativement avec la profondeur. Notons cependant que pour la profondeur 0,5 cm, la fraction « P échangeable » est surestimée en raison de la faible prise d'essai (la fraction liée aux apatites n'a pas été détectée).

Le comportement du phosphore dans ce plan d'eau se rapproche de celui observé dans l'étang du Pont Rouge au Quesnoy : un stock important de phosphates est présent en surface dans les particules avec des concentrations dans les eaux interstitielles qui augmentent avec la profondeur. Ainsi, en période d'anoxie dans la colonne d'eau, la réduction des oxydes de fer

en surface pourrait libérer rapidement un stock considérable de phosphates directement biodisponibles par les organismes chlorophylliens.

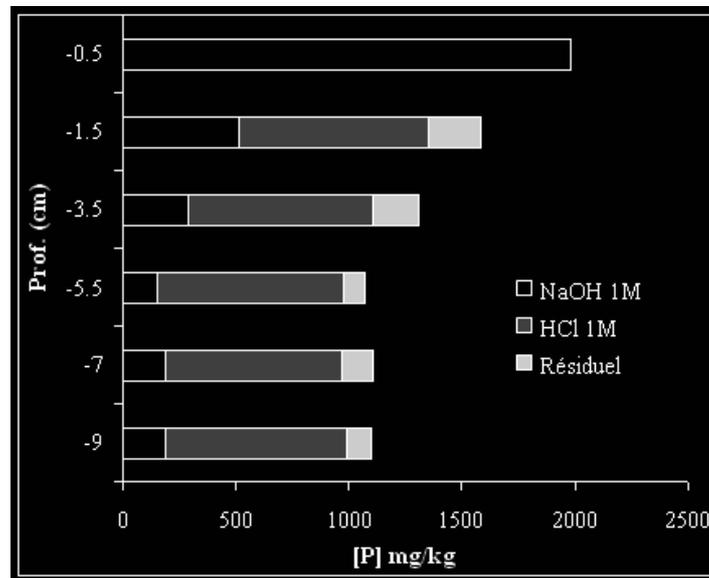


Figure 11 : Concentrations en P dans les particules sédimentaires selon sa disponibilité comme décrite par Ruban et al. (2001). Pour rappel : P_{NaOH} correspond au phosphore échangeable ; P_{HCl} correspond au phosphore lié aux apatites et $P_{résiduel}$ comprend principalement le phosphore lié à la matière organique.

IV-2. Eaux interstitielles

Dans les eaux interstitielles, les valeurs de pH (Figure 12) diminuent classiquement avec la profondeur, ce qui est dû à la minéralisation de la matière organique biodégradable et aux réactions secondaires, qui globalement produisent de l'acidité. Bien que le pH diminue, l'alcalinité augmente ce qui n'est pas contradictoire : par exemple, si le rapport HCO_3^-/CO_2 diminue et qu'en même temps, les concentrations en hydrogencarbonates augmentent, alors ce genre de profils est observé. La minéralisation de la matière organique entraîne également une consommation des oxydants présents dans le milieu, ce qui a pour conséquence de faire chuter rapidement les valeurs du potentiel redox (valeurs exprimées par rapport à l'électrode Ag/AgCl, [KCl] = 3 M) de plus de 500 mV. Après la consommation de l'oxygène qui a lieu sur les premiers mm, les nitrates sont généralement consommés. Ici, les profils sont un peu atypiques car la diminution des concentrations sous l'interface n'est pas très quantitative, surtout en juin. Cela signifie globalement que les nitrates sont consommés dans la colonne d'eau (développement du phytoplancton et des macrophytes) avant de pouvoir être réduits quantitativement dans les sédiments. Les faibles valeurs dans la colonne d'eau sont aussi liées

au fait que le plan d'eau ne se situe pas dans une zone non agricole et que son alimentation par la nappe riche en nitrate est très limitée.

La réduction des oxydes de fer et manganèse a également lieu dans les sédiments de surface mais les allures des profils sont très différentes entre juin et novembre, en particulier pour le fer (Figure 12). En juin, le Fe(II) semble être piégé en surface, par exemple en raison de la production de sulfures de type AVS et CRS. Par contre, en novembre, où l'activité des BSR (bactéries sulfato-réductrices) est probablement moins intense, des concentrations en Fe(II) sont importantes dès -2 cm. Dans tous les cas, comme le prédisent les données thermodynamiques, la réduction des oxydes de fer se produit en décalage avec celle des oxydes de manganèse, moins stables en milieu anoxique.

Les profils de concentrations en sulfates indiquent une activité des BSR sous l'interface eau-sédiment qui se termine probablement vers -5-6 cm. Il est néanmoins surprenant de voir les teneurs ré-augmenter en novembre à partir de -8 cm. La consommation des sulfates dans les sédiments de surface montre que la production d'AVS et de CRS a lieu dès les premiers centimètres et confirme ainsi les résultats précédents (voir paragraphe IV-1-2).

Le comportement des phosphates dissous dans les eaux interstitielles apparaît en opposition avec celui du fer ferreux dissous. En effet, la réduction des oxydes de fer produit Fe(II) soluble et libère des phosphates adsorbés. En présence d'un excès de fer, les phosphates précipitent pour former par exemple la vivianite $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2]$. Par contre, si le fer précipite avec les sulfures, alors les phosphates peuvent se concentrer dans les eaux interstitielles comme ici en juin 2010.

Les concentrations en ETM dans les eaux interstitielles (Figure 13) ont été mesurées à partir des campagnes de juin et de novembre 2010. 2 carottes de novembre ayant servi aux expériences d'incubation ont également été analysées. Ces deux dernières ont des profils très différents, ce qui est probablement lié aux traitements différés de 3 jours entre le prélèvement et la découpe. Etant donné que la porosité est très importante, il se peut qu'il y ait eu des perturbations importantes dans la stratification des niveaux sédimentaires. De plus, les concentrations dans les carottes d'incubations sont systématiquement plus basses que dans les carottes traitées sur site, suite probablement à des précipitations et/ou des adsorptions sur les particules sédimentaires.

Dans les eaux interstitielles des carottes immédiatement traitées sous azote, on note une augmentation des concentrations juste sous l'interface eau-sédiment pour Co, Ni, Cu, Pb, et dans une moindre mesure pour Zn et Cu. Ce relargage est très souvent observé et est lié à la

minéralisation de la matière organique biodégradable ainsi qu'à la réduction des oxydes et hydroxydes qui libèrent une partie des ETM. Plus en profondeur, certains restent relativement bien en solution car ils ne sont pas trop réactifs, notamment vis-à-vis des sulfures. C'est le cas pour Co et Ni qui, par rapport à Fe, sont moins susceptibles de former des sulfures de cobalt et de nickel (Luther and Morse, 1999). Ils devraient plutôt s'insérer dans la pyrite dont la production est, comme vu précédemment, principalement active en surface.

Pour les autres ETM (Cd, Cu, Pb et Zn), Les concentrations ont tendance à diminuer avec la profondeur en raison de leur piégeage dans les phases sulfurées. Néanmoins, les concentrations trouvées suggèrent que ces ETM doivent être stabilisés dans la fraction dissoute, par complexation avec la matière organique et/ou des (poly)sulfures. Pour confirmer cette hypothèse, des profils de concentrations en sulfures dissous devraient être envisagés par DGT et/ou voltampérométrie.

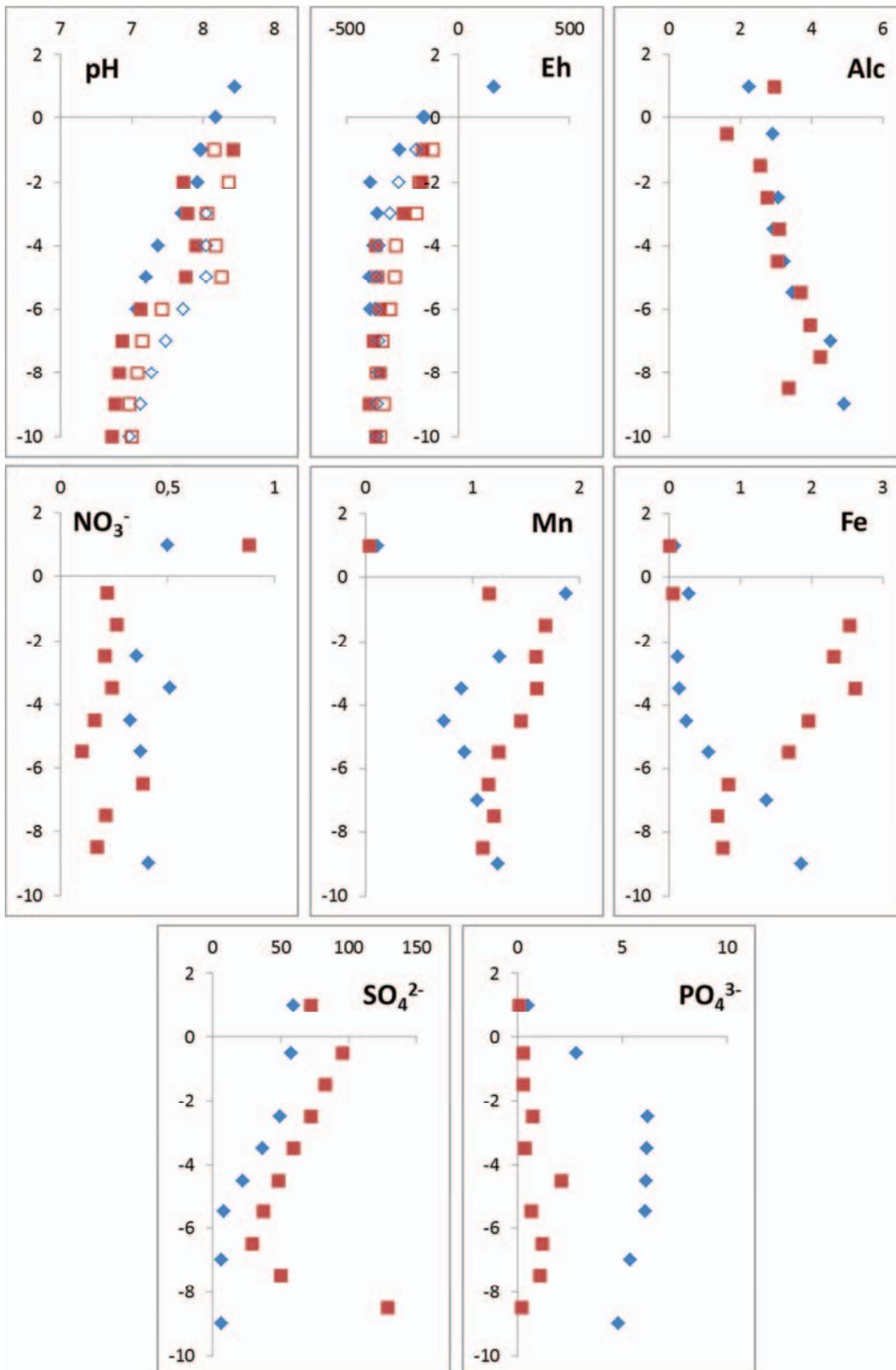


Figure 12 : Profils de pH et Eh (2 répliqués sur 2 carottes distinctes) et profils de concentrations des carbonates, nitrates, Mn, Fe, sulfates et phosphore dissous dans les eaux interstitielles des carottes sédimentaires prélevée au point 1 le 26/06/2010 (◆) et le 22/11/2010 (■).

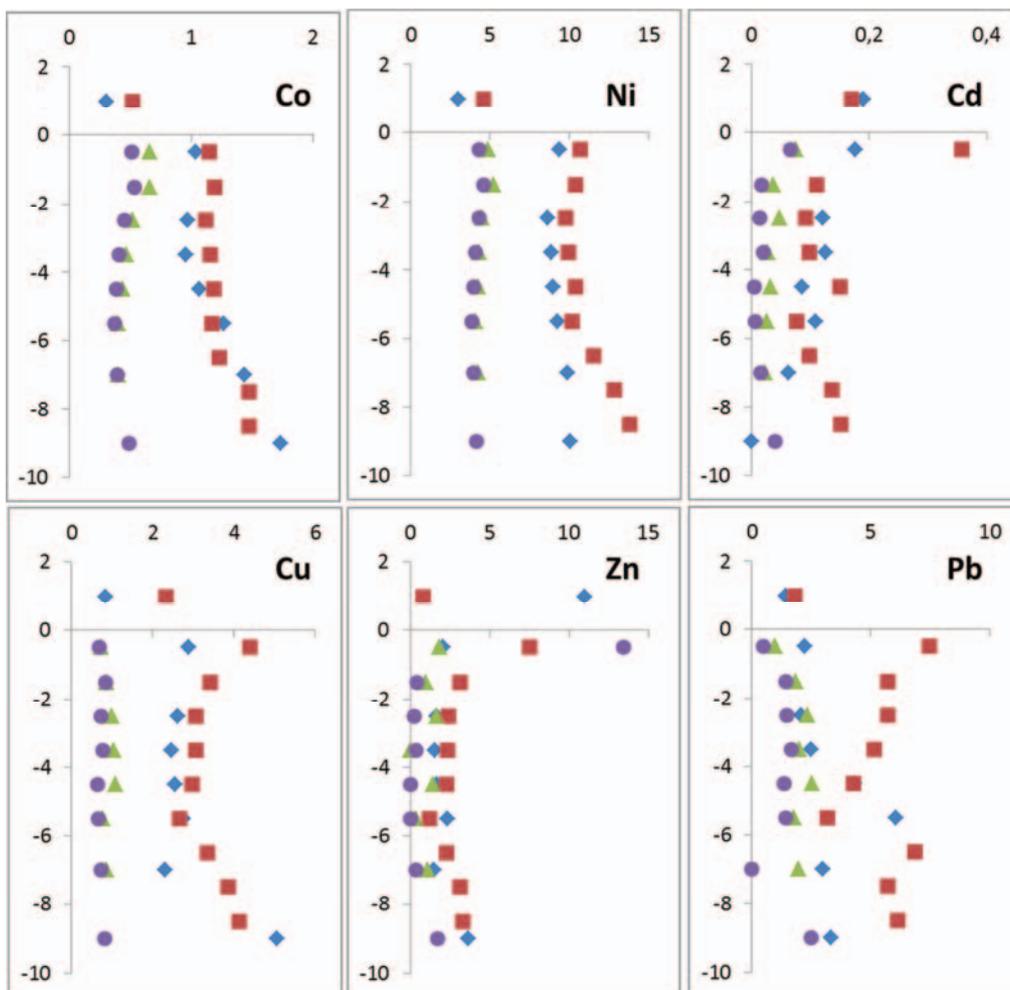


Figure 13 : Profils de concentrations (en $\mu\text{g L}^{-1}$) dans les eaux interstitielles de Co, Ni, Cd, Cu, Zn et Pb. \blacklozenge : campagne du 26/06/2010 ; \blacksquare : campagne du 22/11/2010; \blacktriangle et \bullet : campagne du 22/11/2010 après incubations (2 réplicats).

Nous avons estimé la fraction labile des ETM en calculant le rapport $\{\text{concentration-DGT}\}/\{\text{concentration-centrifugation}\}$ (Tableau 8). Dans la couche superficielle du sédiment, celle qui est la plus susceptible d'être remise en suspension, le pourcentage de labilité des métaux, fraction la plus biodisponible pour les organismes aquatiques benthiques, est élevée pour le Ni, Cu et Pb avec respectivement 83, 40 et 47 %. En revanche, le plomb et surtout le cobalt présentent une labilité faible, 20 et 1 % respectivement. Plus précisément, les pourcentages de labilité du cobalt restent faibles en fonction de la profondeur (de 0 à 15%) alors que la disponibilité du cadmium et du plomb semblent globalement s'intensifier avec la profondeur. La labilité du nickel diminue globalement avec la profondeur (de 83% à 24%) et finalement la labilité du cuivre semble assez constante en fonction de la profondeur avec toutefois un pic à 90% situé dans la tranche 4-6 cm. D'une manière générale, les processus de la diagenèse précoce (c'est-à-dire principalement la minéralisation de la matière organique

biodégradable) étant très faibles en hiver, la production de sulfures dissous piégeant les ETM sous forme d'AVS est également plus faible. Ceci implique une labilité plus importante mais qui peut très vite être amoindrie par la présence d'une grande quantité d'oxyde de fer à l'interface eau-sédiment impliquant des processus d'absorption des ETM fortement labiles.

Tableau 8 : Pourcentage de labilité des ETM (en %) dans les eaux interstitielles des sédiments de l'Etang du Vignoble obtenu par le rapport [Métal DGT]/[Métal dissous total].

Z (cm)	Co	Ni	Cu	Cd	Pb
0-1	1	83	40	47	20
1-2	0	42	53	95	29
2-3	0	41	46	75	24
3-4	0	35	54	82	35
4-5	4	43	89	73	52
5-6	15	39	87	98	93
6-7	6	30	68	80	52
7-8	2	24	43	55	97
8-9	1	25	31	49	32

IV-3. Eaux surnageantes

L'étude des eaux surnageantes a permis de compléter l'étude du plan d'eau du Vignoble, principalement axé sur les sédiments.

Les valeurs des paramètres physico-chimiques mesurés en trois points du plan d'eau (Figure 1) sont regroupées dans le Tableau 9. Le plan d'eau montre une bonne homogénéité vis-à-vis de ces paramètres (RSD généralement faibles). En juin et en novembre, l'oxygénation est importante même lorsque l'activité biologique est ralentie, et la turbidité est faible avec une bonne transparence (2,5 m quelle que soit la station de mesure). Le pH est légèrement basique (moyenne de 8,2) ce qui aura tendance à limiter la fraction soluble des ETM.

Tableau 9 : Valeurs de la température, conductivité, oxygène dissous, pH, turbidité, transparence et température de l'air mesurées aux trois stations sélectionnées le 24 juin et le 22 novembre 2010 dans l'étang du Vignoble. Les mesures sont réalisées à 20 cm sous la surface de l'eau. Symbole : - : non mesuré.

24/06/2010	Point 1	Point 2	Point 3	Moyenne	RSD
Température eau (°C)	21,5	21,5	20,9	21,3	1,6
Conductivité (µS/cm)	646	645	649	647	0,3
Oxygène dissous (mg/L)	12,11	9,88	9,2	10,4	14,6
Saturation (%)	159,7	131	129,5	140	12,2
pH sur terrain	8,35	8	8,11	8,2	2,2
Turbidité (FNU)	5,35	8	13,66	9,0	47
Transparence (m)	2,5	2,5	2,5	2,5	0,0
Température air	20,9	20,9	20,9	20,9	0,0

22/11/2010	Point 1	Point 2	Point 3	moyenne	RSD
Température eau (°C)	7,0	7,9	7,2	7,4	6,4
Conductivité (µS/cm)	643	643	644	643,3	0,1
Oxygène dissous (mg/L)	14,71	12,82	12,45	13,3	9,1
Saturation (%)	118,3	106	100	108,1	8,6
pH (u.pH)	-	8,2	-	8,2	-
Turbidité (FNU)	5,71	8,5	4,36	6,2	34,1
Transparence (m)	0,10	0,10	0,10	0,1	0,0
Température air (°C)	4,8	4,8	4,8	4,8	0,0

Les paramètres chimiques liés à la production primaire et à la minéralisation de la matière organique ont également été pris en compte dans cette étude (Tableau 10). Là encore, on observe une bonne homogénéité des valeurs entre les stations. La bonne oxygénation de l'eau surnageante implique des concentrations en nitrites et ammonium faibles indiquant une bonne nitrification/dénitrification de l'azote. En juin, les valeurs de *chlorophylle a* sont comparables à celles trouvées dans l'étang du Pont Rouge à la même période mais les rapports *Chl a* / Phéo sont beaucoup plus élevés à Valenciennes (environ 7 contre environ 1,2 au Quesnoy) ce qui indique qu'au moment du prélèvement, le recyclage de la matière organique est beaucoup plus important. En novembre, les valeurs de *Chl a* sont 3 fois moins importantes au Vignoble qu'au Quesnoy et le rapport *Chl a* / Phéo est légèrement plus fort au Vignoble. Ainsi, contrairement au Quesnoy, le développement algal en hiver ralentit très significativement. Les concentrations en nitrates sont relativement faibles et surtout, le rapport N/P est toujours inférieur à 16 (< 2 en juin et ~ 12 en novembre). Cela indique que les nitrates sont probablement limitants pour le développement algal (particulièrement en été) et qu'il y a un risque de développement de cyanobactéries hétérocystées d'autant que les concentrations en phosphates restent relativement élevées durant la période productive. Ceci est confirmé par les mesures de l'IPL qui indiquent qu'en mai, les chlorophycées et les cyanophycées se développent quoiqu'en faibles abondances. Les espèces sont pour la plupart pluricellulaires, comme l'espèce dominante, la cyanophycée hétérocystée filamenteuse *Aphanizomenon sp* (43% des cellules). Aucun bloom visible n'a cependant été observé en 2010 (AEAP, 2012b).

	1989 (1)	1989 (2)	2007	2008	2009	2010	2011
PCB i	0,05-0,4	0,03-0,74	0,16	0,19	-	-	-
As	3-15		10	12	8,1	8,9	9,9
Pb	50->300	76-475	244	193	243,8	23,6	220,1
Hg	0,04-0,03		0,26	0,23	0,254	0,173	0,114
Cd	0,3-4,4	-	1,57	1,62	1,5	0,2	1,6
Cr	15-65	485-775	58,5	53,7	56,9	29,4	56,7
Cu	3-40		35,5	26	38,6	11	31,2
Zn	120-1200	145-1150	-	665	806	64	748,2

Tableau 10 : Valeurs des concentrations en phosphates, nitrates, ammonium, nitrite, chlorure, sulfates, MES, alcalinité, chlorophylle a et phéopigments mesurées aux trois stations sélectionnées le 24 juin et le 22 novembre 2010 dans l'étang du Vignoble. Les mesures sont réalisées à 20 cm sous la surface de l'eau.

24/06/2010	Point 1	Point 2	Point 3	Moyenne	RSD
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	0,41	0,38	0,63	0,47	28,8
NO ₃ ⁻ (mg/L)	< 0,1	< 0,1	0,50	-	-
NH ₄ ⁺ (µg/L)	8,83	9,71	26,51	15,02	66,3
NO ₂ ⁻ (µg/L)	8,05	9,47	74,27	30,60	123,6
Cl ⁻ (mg/L)	43,77	56,89	56,49	52,38	14,2
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	56,30	60,68	60,99	59,32	4,4
Alcalinité (mmol/L)	1,87	2,30	2,58	2,25	15,9
MES (mg/L)	10,00	10,96	8,00	9,65	15,6
Chl a (µg/L)	51,24	51,34	48,23	50,27	3,5
Phéopigments (µg/L)	6,99	8,97	5,38	7,11	25,3
COD (mg C/L)	5,9	5,8	5,4	5,70	4,6

22/11/2010	Point 1	Point 2	Point 3	Moyenne	RSD
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	0,10	0,11	0,12	0,11	9,1
NO ₃ ⁻ (mg/L)	0,87	0,80	0,97	0,88	9,9
NH ₄ ⁺ (µg/L)	99,15	96,86	113,96	103,32	9,0
NO ₂ ⁻ (µg/L)	10,94	8,81	7,64	9,13	18,3
Cl ⁻ (mg/L)	50,53	50,70	50,45	50,56	0,2
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	71,77	71,93	72,36	72,02	0,4
Alcalinité (mmol/L)	2,96	2,60	2,35	2,64	11,6
MES (mg/L)	4,10	5,65	3,53	4,43	24,8
Chl a (µg/L)	9,20	11,08	7,76	9,35	17,8
Phéopigments (µg/L)	4,85	5,44	3,80	4,70	17,7

Enfin, les concentrations en éléments majeurs et mineurs ont été déterminés par ICP-AES et ICP-MS après filtration sur membrane d'acétate de cellulose (seuil de coupure : 0,45 µm). D'après les valeurs de concentrations en Ca et Mg (Tableau 11), nous avons calculé la dureté

de l'eau pour prévoir l'effet probable des ETM sur les organismes. Nous avons trouvé une dureté égale à environ 230 mg (Eq CaCO₃) L⁻¹, ce qui correspond à une valeur appartenant à la classe de dureté la plus élevée pour les eaux naturelles.

Dans la colonne d'eau, nous avons mis en évidence la présence de fer dissous mais étant donné l'oxygénation importante de l'eau, cet élément est probablement sous forme de Fe(III) associé à des colloïdes. Par contre, le manganèse pourrait en partie se trouver sous forme de Mn²⁺ réellement dissous car sa cinétique d'oxydation est beaucoup plus lente que celle du fer. Dans ce cas, Mn(II) pourrait venir de la diffusion du manganèse provenant des eaux interstitielles fortement anoxiques, ce qui montre clairement que les compartiments eau et sédiment ne sont pas des systèmes fermés.

Tableau 11 : Valeurs des concentrations en éléments majeurs et mineurs dissous mesurées aux trois stations sélectionnées le 24 juin et le 22 novembre 2010 dans l'étang du Vignoble. Les mesures sont réalisées à 20 cm sous la surface de l'eau. Abréviations : - : non mesuré.

24/06/2010	Point 1	Point 2	Point 3	Moyenne	RSD
Ca (mg/L)	80,9	80	82,1	81,0	1
Mg (mg/L)	6,56	6,57	6,7	6,6	1
Fe (µg/L)	69,6	62,5	83,8	72,0	15
Mn (µg/L)	95,9	109	154	119,6	25
Cd (µg/L)	0,054	0,498	0,024	0,19	138
Co (µg/L)	0,27	0,4	0,26	0,31	25
Cr (µg/L)	0,25	0,49	0,39	0,38	32
Cu (µg/L)	0,71	1,28	0,58	0,86	43
Ni (µg/L)	2,44	2,96	3,61	3,0	20
Pb (µg/L)	1,67	1,22	1,37	1,4	16
Zn (µg/L)	8,33	19,6	5,69	11,2	66

22/11/2010	Point 1	Point 2	Point 3	Moyenne	RSD
Ca (mg/L)	87,91	87,04	86,56	87,2	1
Mg (mg/L)	6,25	6,23	6,11	6,2	1
Fe (µg/L)	13,60	11,27	9,63	11,5	17
Mn (µg/L)	33,21	34,88	30,65	32,9	6
Cd (µg/L)	0,23	-	-	0,2	-
Co (µg/L)	0,56	-	-	0,6	-
Cr (µg/L)	1,03	-	-	1,0	-
Cu (µg/L)	1,95	-	-	2,0	-
Ni (µg/L)	4,61	-	-	4,6	-
Pb (µg/L)	1,51	-	-	1,5	-
Zn (µg/L)	0,78	-	-	0,8	-

Les concentrations en ETM (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) sont également présentées dans le Tableau 12. Les concentrations augmentent en juin selon le classement suivant : Cd < Co < Cr < Cu < Pb < Ni < Zn. En novembre, ce classement semble être globalement respecté mais des problèmes analytiques suggèrent que les données de novembre sont moins fiables. Ces données ont été comparées aux valeurs seuils de la DCE présentées dans le tableau 12.

Tableau 7 : Valeurs (exprimées en $\mu\text{g L}^{-1}$) des NQE pour Cd, Pb, Hg et Ni (état chimique) et Zn, Cu, Cr et As (état écologique). Abréviations : bdf : valeur du bruit de fond (non encore connue).

Etat Chimique				
	Cd	Pb	Hg	Ni
NQE MA	0,25	7,2	0,05	20
NQE CMA	1,5	-	0,07	-

Etat Ecologique				
	Zn	Cu	Cr	As
NQEp MA	7,8 + bdf	1,4 + bdf	3,4 + bdf	4,2 + bdf

Pour l'état chimique, on constate qu'aucune des concentrations en Cd, Pb et Ni mesurées ne dépasse les NQE CMA. Une seule des concentrations en Cd est toutefois supérieure à la NQE MA. Pour l'état écologique, l'exercice est plus délicat en raison de l'absence de valeurs pour les bruits de fond (bdf). En première approximation, en considérant que le bruit de fond est nul c'est-à-dire en se mettant dans les conditions les plus pénalisantes possibles, certaines concentrations en Zn et Cu dépassent les NQEp d'un facteur maximal de 2,5 pour Zn et 1,4 pour Cu. Par contre, pour Cr, la NQEp n'est jamais atteinte. Au vu de ces résultats, les 2 éléments dissous qui pourraient pénaliser le bon état chimique et écologique sont Cd et Zn.

A l'aide des relations établies par l'USEPA et comme détaillé par Billon et al. (2010), nous avons calculé l'OWCTU (Overlying Water Criteria Toxicity Unit) pour Cd, Cu, Ni, Pb et Zn (méthode du calcul présent Annexe 1). Les valeurs sont regroupées dans le Tableau 12. Il apparaît que pour chaque métal, les valeurs d'OWCTU sont inférieures à 1 et que la somme de ces valeurs est également inférieure à 1, suggérant que ces métaux ne sont pas toxiques pour les organismes aquatiques (Tableau 13). Dans l'ensemble, le plomb est l'élément le plus à surveiller suivi du cadmium, qui pour des concentrations même faibles peut entraîner des valeurs d'OWCTU fortes (exemple au point N°2 en juin). En tout cas, ces résultats montrent que malgré des sédiments fortement impactés par le zinc, le cadmium et le plomb, la masse d'eau sus-jacente reste relativement saine. Cela signifie que les ETM sont piégés efficacement au sein des particules sédimentaires, et comme on a pu le voir précédemment, tout particulièrement dans les phases sulfurées. Cependant, une oxydation de ces sulfures sédimentaires par remise en suspension des particules, aération racinaire et/ou bioturbation pourrait relarguer plus ou moins brutalement une partie de ces ETM.

Tableau 12 : Valeurs de la dureté de l'eau, des FCV (Final Chronic Value) pour chaque ETM (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn), des OWCTU pour chaque ETM et somme des OWCTU pour les trois stations sélectionnées le 24 juin et le 22 novembre 2010 dans l'étang du Vignoble.

date	Station	Dureté	FCV					OWCTU					$\Sigma(\text{OWCTU})$
		eq CaCO ₃ (µg/L)	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	
26/06/2010	1	229246	1,9	23	317	6,1	223	0,03	0,03	0,01	0,3	0,04	0,41
26/06/2010	2	227037	1,9	23	315	6,1	221	0,26	0,06	0,01	0,2	0,09	0,62
26/06/2010	3	232822	1,9	23	321	6,2	226	0,01	0,02	0,01	0,2	0,03	0,27
22/11/2010	1	245495	2	24	336	6,6	236	0,11	0,08	0,01	0,23	0	0,43

Tableau 13 : Echelle de toxicité de l'eau en fonction des valeurs d'OWCTU (USEPA, 1999).

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

IV-4. Les flux à l'interface eau-sédiment

Les flux benthiques ont été estimés dans le sédiment de l'étang du Vignoble en Novembre 2010 à l'aide de carottes sédimentaires directement prélevées par plongée (l'ensemble des données figure en Annexe 2). Les quatre carottes ont été placées dans le système d'incubation expérimental à la température de 7°C (système décrit partie II-2-6) (Tableau 14). 50 L d'eau ont également été prélevés en surface et placés dans une nourrice, également à 7°C. Les échantillonnages des eaux surnageantes de chaque carotte ont été réalisés immédiatement après le début de chaque expérience, après 15 min, 30 min et par la suite toutes les heures pendant 8 heures. Une première série de mesures des flux benthiques en condition « normale » a été réalisée dans chacune des quatre carottes. Deux autres expériences ont été menées en dopant l'eau surnageante de deux carottes avec respectivement 50 mg L⁻¹ de phosphates et 50 µg L⁻¹ de Pb, Cu, Cd et Zn. Ces dopages ont pour but d'évaluer les capacités du sédiment du Vignoble à piéger des pollutions ponctuelles ou diffuses.

Tableau 14 : Caractéristiques du système d'incubation pour les calculs des flux diffusifs benthiques dans l'étang du Vignoble

Surface du sédiment (cm ²)	64
Hauteur de l'eau surnageante (cm)	7
Volume de l'eau surnageante (L)	0,445
Volume prélevé à chaque temps t (mL)	40

Les flux diffusifs ont été calculés à partir des concentrations en ETM et en phosphates déterminées dans les eaux interstitielles (-1 cm) et les eaux surnageantes (+2 cm) des

campagnes de juin 2010 et de novembre 2010 de l'étang du Vignoble en utilisant la première loi de Fick décrite partie II-2-6 (Tableau 15).

Tableau 15 : Concentrations en oxygène (mg/L), phosphate et ETM ($\mu\text{g/L}$) dans les eaux interstitielles (-1 cm) et dans l'eau surnageante de l'étang du Vignoble en juin et novembre 2010.

	Eau surnageante		Eau interstitielle (1er cm)	
	Juin	Nov	Juin	Nov
Oxygène	10,6	13,6	-	-
Phosphate	470	143	2802	260
Mn	120	32	1901	1201
Cr	0,4	2	2,7	3,4
Co	0,3	0,4	1	1,1
Ni	3	4,4	9,4	10,7
Zn	11,2	0,8	2	7,5
Cd	0,2	0,02	0,2	0,4
Pb	1,5	2,5	2,3	7,5
Cu	0,9	3	2,9	4,4

Flux benthiques en condition « non dopée »

Le tracé de la concentration en fonction du temps est réalisé pour les différents éléments analysés pour chacune des 4 carottes incubées. Une régression linéaire est alors établie pour chaque série de points. A partir de ces droites, les flux benthiques sont calculés et présentés dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Flux benthiques en oxygène (en $\mu\text{mol/m}^2/\text{h}$), phosphate, Mn, Cr, Co, Ni, Zn, Cd, Pb et Cu (en $\text{nmol/m}^2/\text{h}$) calculés pour chaque carotte testée (C1 à C4) provenant de l'Etang du Vignoble sur une période de 8 heures. Le coefficient de régression r^2 indique le niveau de validité de la linéarité du flux benthique calculé.

	Unités	C1	C2	C3	C4	Moyenne	écart-type	R ²
Oxygène	$\mu\text{mol/m}^2/\text{h}$	-626,5	-756	-1414,7	-287,7	-77	47	0.90
Phosphate	$\text{nmol/m}^2/\text{h}$	-3360		-3570	-2520	-3150	556	0.82
Mn	$\text{nmol/m}^2/\text{h}$	-10500	-4970	-12740	-4900	-8278	3967	0.93
Cr	$\text{nmol/m}^2/\text{h}$	-67,9	-35,7	-40,6	-38,5	-45,7	15	0.88
Co	$\text{nmol/m}^2/\text{h}$	-58,1	-51,1	-46,9	-54,6	-52,7	4,8	0.95
Ni	$\text{nmol/m}^2/\text{h}$	-144,9	-83,3	0	-122,5	-87,7	63,8	0.81
Zn	$\text{nmol/m}^2/\text{h}$	-185,5	-600,6	-457,8	-555,1	-45	18,6	0.91
Cd	$\text{nmol/m}^2/\text{h}$	-24,5	-23,8	-25,2	-22,4	-24	1,2	0.95
Pb	$\text{nmol/m}^2/\text{h}$	-18,2	-14	-11,2	-21	-16,1	4,4	0.71
Cu	$\text{nmol/m}^2/\text{h}$	-3,5	-38,5	-2,1	-247,8	-73	117,8	0.36

En pratique, les résultats des calculs de flux benthiques (cf. point II-2.6) montrent des flux positifs lorsque les concentrations des éléments chimiques (métaux, oxygène et phosphate) dans l'eau surnageante augmentent avec le temps. Dans ce cas, les éléments sont relargués du sédiment et/ou des particules vers la colonne d'eau surnageante. Au contraire, des flux benthiques négatifs sont synonymes de piégeage des contaminants métalliques et des autres espèces considérées de la colonne d'eau vers le sédiment. Précisons enfin que les flux benthiques calculés par le système d'incubation de carotte sont représentatifs des flux totaux résultant de la diffusion moléculaire, de l'advection, de la bioturbation ainsi que des réactions de dissolution/précipitation. Par exemple, les galeries creusées par les vers vivant dans les premiers centimètres du sédiment peuvent induire des échanges entre l'eau interstitielle et l'eau surnageante. Autre exemple : la remise en suspension de l'interface eau-sédiment riche en oxydes de fer aura tendance à adsorber les ETM dissous dans la colonne d'eau.

Métaux - La saison de prélèvement des carottes dans l'étang du Vignoble (hiver 2010) correspond à une faible activité biologique dans l'environnement aquatique ($8 \mu\text{g L}^{-1}$ de *chlorophylle a* en hiver contre $50 \mu\text{g L}^{-1}$ en été) et à des teneurs en oxygène élevées à l'interface eau-sédiment en comparaison à celles habituellement observées au printemps ou en été ($10,4 \text{ mg L}^{-1}$ en été contre $13,3 \text{ mg L}^{-1}$ en hiver). Les variations de concentrations en fonction du temps des différents éléments métalliques dans les eaux surnageantes sont présentées Tableau 17. Pour l'ensemble des métaux considérés dans cette expérience (Mn, Cr, Co, Ni, Zn, Cd, Pb), les variations des concentrations dans les eaux surnageantes des carottes incubées ont été mesurées avec une très bonne reproductibilité entre les réplicas ($r^2 > 0,9$ pour Co, Zn et Cd ; $r^2 > 0,8$ pour Cr et Ni et $r^2 > 0,7$ pour Pb). Seul le cuivre présente un coefficient de régression linéaire inférieur à 0,4 ce qui ne présage d'aucune tendance claire quant au sens du flux benthique. L'ensemble des flux métalliques benthiques (sauf pour le Cu) sont négatifs ce qui signifie que le sédiment de l'étang du Vignoble semble jouer le rôle de piège à ETM dans les conditions de l'expérience (c'est-à-dire en condition hivernale, en l'absence de lumière et avec une eau surnageante riche en oxygène). L'appauvrissement de la colonne d'eau en ETM peut être attribué à plusieurs phénomènes couplés ou non comme : (i) l'adsorption des ETM sur les MES (particules $> 0,45 \mu\text{m}$) ; (ii) la précipitation des ETM avec des hydroxydes, des sulfures ... ; et (iii) l'adsorption des ETM à la surface du sédiment, favorisée ici par une interface eau-sédiment où les oxydes de fer et de manganèse ne sont pas encore réduits (situation accentuée en condition hivernale en raison de la faible activité des bactéries). Le caractère plus oxique du plan d'eau en hiver est notamment justifié par les

teneurs en Mn et Fe dissous dans l'eau surnageante : en supposant que le manganèse et le fer sont sous leur forme réduite [c'est-à-dire Mn(II) et Fe(II)] car présents dans la fraction < 0,45 µm, les plus faibles valeurs sont clairement mesurées en hiver (Tableau 17).

Tableau 17 : Paramètres chimiques et biologiques mesurés dans la colonne d'eau de l'Étang du Vignoble en avril 2010 (printemps) et en novembre 2010 (hiver).

	Printemps	Hiver
Température de l'eau (°C)	21	7
Oxygène dissous (mg L ⁻¹)	10	13
pH	8.2	6
Chlorophylle a (µg L ⁻¹)	50	9
Phéopigments (µg L ⁻¹)	7	4.7
Fer II (µg L ⁻¹)	72	11
Mn II (µg L ⁻¹)	120	30

A noter que les teneurs en ETM dans la colonne d'eau des carottes incubées sont plus élevées que dans l'eau surnageante prélevée au même moment dans l'étang du Vignoble. En effet, le renouvellement de la colonne d'eau surnageante juste avant le début des expériences d'incubation a perturbé l'interface eau-sédiment ce qui s'est traduit ici par un relargage d'ETM dans la colonne d'eau. Ce résultat met aussi en évidence que l'advection au niveau de l'interface eau-sédiment doit avoir un rôle important sur les échanges d'ETM entre le sédiment et l'eau surnageante.

Ces flux benthiques (mesurés en conditions oxygène et nuit après un échantillonnage hivernal) ont été comparés à d'autres sites d'études tels que la Deûle à Métaleurop (fortement polluée en Pb, Cd et Zn), l'Espierre, l'Étang de Thau et la rade de Brest (Tableau 18). Tous les flux de l'étang du Vignoble sont comparables à ceux trouvés dans ces sites hormis celui du cadmium qui est 8 fois supérieur aux autres en valeur absolue. Dans la majorité des cas, les ETM sont piégés dans les sédiments ce qui justifie que leurs contaminations peuvent être très élevées. Mais de façon ponctuelle [événements anoxiques (Lourino-Cabana et al., accepté), advection...] les ETM peuvent être remis en solution dans la colonne d'eau et impacter momentanément les qualités chimique et écologique de la masse d'eau.

Tableau 18 : Comparaison de flux benthiques (Mn, Cr, Co, Ni, Zn, Cd, Pb et Cu) mesurés pour l'étang du Vignoble, la Deûle (Lourino Cabana et al., accepté), l'Espierre (Lesven, 2008), l'étang de Thau (et la Rade de Brest (Point, 2007) à l'interface eau-sédiment (en nmol/m²/h). Abréviation : STS : sans tendance significative.

	Mn	Cr	Co	Ni	Zn	Cd	Pb	Cu
Vignoble	-8278	-46	-53	-88	-45	-24	-16	-73
Deûle	-1262	STS	STS	-55	-589	-1.4	-13	ST
Espierre	27600	STS	28	-75	-430	-3.2	-1.9	-64
Etang de Thau	1960	STS	STS	STS	STS	-3	37.5	-79
Rade de Brest	2041 → 4625	STS	-71 → 50	STS	STS	-11 → 9.4	-62.5 → 108	-108 → 133

L'estimation des flux benthiques est le résultat de l'ensemble des échanges à l'interface eau-sédiment conduisant à un enrichissement ou non des ETM dissous dans la colonne d'eau. Si l'on veut connaître uniquement les échanges probables des ETM dissous entre l'eau surnageante et l'eau interstitielle, il est alors possible de calculer un nouveau flux, appelé flux diffusif. Ce flux rend compte en fait du gradient de concentrations en ETM dissous à l'interface eau sédiment (transfert purement physique dicté par les lois de la diffusion). Très concrètement, si la concentration d'un ETM est plus importante dans l'eau interstitielle que dans l'eau surnageante, le flux diffusif sera positif, sans pour autant présager du signe du flux benthique. Le flux diffusif est donc une composante du flux benthique et il est intéressant de savoir si cette composante est importante ou non pour le transfert des espèces à l'interface eau-sédiment.

Les flux diffusifs en ETM (Figure 14) ont donc été calculés en été et en hiver (à la même période que les expériences d'incubation) à partir des profils de concentration en ETM dissous à l'interface eau-sédiment.

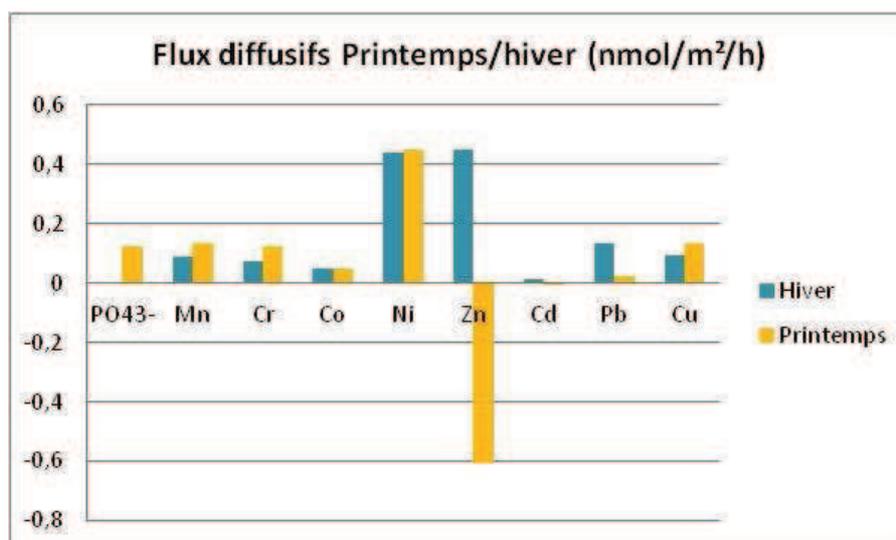


Figure 14 : Flux diffusifs à l'interface eau-sédiment de l'étang du Vignoble en Juin (printemps) et en Novembre (hiver) 2010 pour PO₄³⁻, Mn, Cr, Co, Ni, Zn, Cd, Pb et Cu. Les flux sont en $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ pour Mn et PO₄³⁻ et en $\text{nmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ pour les autres.

Tout d'abord, les flux diffusifs calculés en novembre 2010 sont nettement inférieurs en valeurs absolues aux flux benthiques mesurés sur la même période. Cela nous permet de montrer que les processus de bioturbation, d'advection et de remise en suspension du sédiment participent grandement aux processus d'enrichissement/appauvrissement de la colonne d'eau par le sédiment. Le sens des flux diffusifs des métaux étudiés est positif ce qui se traduit par un enrichissement de la colonne d'eau au cours du temps (autrement dit, les concentrations en ETM dans les eaux interstitielles de surface sont plus importantes que celles dans l'eau surnageante). Les flux les plus importants sont enregistrés pour le manganèse, le nickel, le zinc et le plomb avec respectivement des valeurs estimées à $87 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ et à $0,441$, $0,448$ et $0,135 \text{ nmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ respectivement. Toutefois, tous ces flux diffusifs sont apposés aux flux benthiques, en moyenne 100 fois plus importants, si bien que globalement, la colonne d'eau de l'étang du Vignoble s'appauvrit en ETM au cours du temps en hiver. Les valeurs des flux diffusifs calculés pour la période printanière sont du même ordre de grandeur que ceux calculés pour la période hivernale avec toutefois des différences notables pour certains métaux. Le flux de manganèse en été est plus important qu'en hiver ce qui s'explique par une oxygénation plus faible au printemps suite à l'intensification de la dégradation de la matière organique lors des processus diagénétiques. Globalement, même si certains flux diffusifs sont plus élevés qu'en hiver, ils restent très faibles, en valeurs absolues, en comparaison avec les flux benthiques indiquant là encore que quelle que soit la saison, les processus physiques de perturbations du sédiment semblent être propices à un piégeage des ETM et donc à un appauvrissement de ces derniers dans la colonne d'eau.

Toutefois, ces résultats ne sont que très partiels. En effet, les études d'incubations de carottes permettant le calcul des flux benthiques ont été réalisées l'hiver lorsque les processus diagénétiques sont au « repos » et en mode nocturne induisant une activité biologique réduite conduisant à une légère diminution du pH (respiration). La figure 15 explique les principaux processus pouvant modifier l'intensité et le sens des flux dans un sédiment. Ces schémas montrent qu'il est difficile de tirer des conclusions claires et définitives tant les paramètres physicochimiques pouvant influencer le relargage ou le piégeage des ETM sont nombreux.

Phosphates - Les flux benthiques en phosphate ont également été estimés lors des expériences d'incubations menées sur les carottes prélevées dans l'étang du Vignoble. Les valeurs de flux en PO_4^{3-} sont en moyenne égales à $-3000 \text{ nmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ce qui indique une forte capacité du sédiment et/ou des particules en suspension de l'Etang du Vignoble à accumuler l'excès de phosphate dissous présent dans la colonne d'eau. Habituellement, les flux

benthiques sont plutôt négatifs et c'est le sédiment qui libère le phosphate présent en grande quantité dans les eaux interstitielles suite aux processus diagénétiques minéralisant la matière organique. A titre de comparaison, dans un lac hypereutrophisé, les flux en P sont positifs et peuvent s'élever à $83 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Reddy et al, 1996) alors que dans un lac oligotrophe, ces flux en phosphate ne sont plus que $20 \text{nmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Reddy et al., 1996). Tout comme pour les ETM, le flux benthique négatif observé lors de cette expérience d'incubation peut être dû par exemple à l'adsorption de P sur la fine couche d'oxydes de fer présent à l'interface eau-sédiment, ce qui contribuerait aux fortes teneurs de P dans les sédiments de surface.

Afin de préciser l'importance des flux de phosphate dissous à l'interface eau-sédiment, des flux diffusifs ont été calculés à partir de la première loi de Fick en utilisant les données regroupées dans le Tableau 17. En novembre, l'eau interstitielle de surface contient 2740nmol L^{-1} de phosphate et l'eau surnageante 1505nmol L^{-1} , suggérant une diffusion moléculaire de P vers la colonne d'eau (à notre échelle de résolution de l'interface). Il s'élève à $6 \text{nmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ce qui est négligeable par rapport au flux benthique de $-3000 \text{nmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Au printemps, les flux diffusifs de phosphates, du sédiment vers la colonne d'eau, sont multipliés par 12, mais restent encore négligeables par rapport aux flux benthiques.

Finalement, les sédiments de surface de l'étang du Vignoble piègent efficacement en hiver les phosphates dissous dans l'eau surnageante, malgré des concentrations en phosphates dans les eaux interstitielles très fortes. Au printemps, la diffusion moléculaire des phosphates (ou flux diffusif) est plus importante en raison probablement d'une interface eau-sédiment plus anoxique, et donc plus propice à laisser diffuser les phosphates dissous (densité des oxydes de fer plus faible). Nous n'avons cependant pas de données concernant les flux benthiques au printemps de sorte qu'il n'est pas possible de savoir si globalement, le sédiment relargue les phosphates adsorbés pendant la période hivernale.

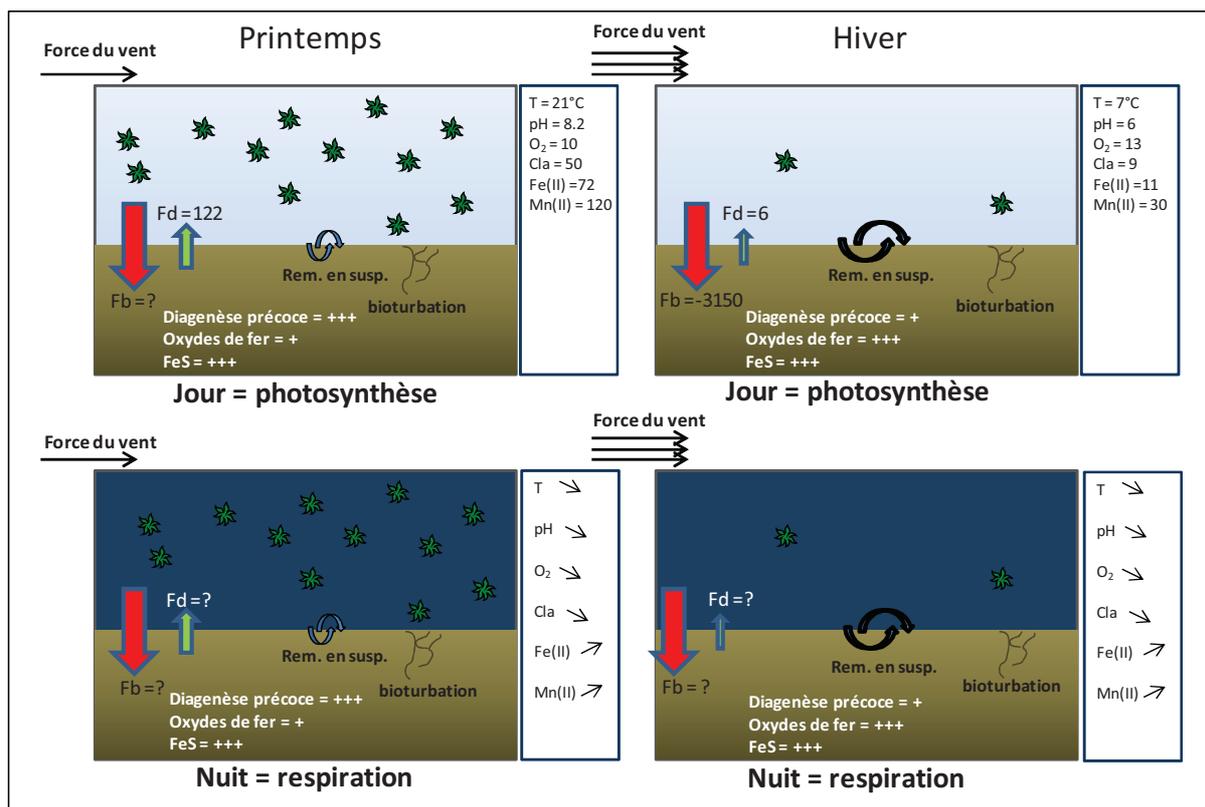


Figure 15 : Schémas conceptuels de certains processus biologiques et physicochimiques pouvant affecter les flux diffusifs et benthiques du phosphate dans un milieu aquatique. L'effet saisonnier ainsi que l'alternance photosynthèse/respiration y est représentée. Les chiffres mentionnés sur les schémas correspondent aux données collectées sur l'Étang du Vignoble. Les flux diffusifs (Fd) et les flux benthiques (Fb) sont en $\text{nmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$. L'oxygène dissous est en mg L^{-1} , la chlorophylle a, Fe(II) et Mn(II) en $\mu\text{g L}^{-1}$.

Flux benthiques en condition « dopée » (Figure 16)

Des expériences d'incubations de carotte en condition « dopage de l'eau surnageante » ont été réalisées dans le but d'évaluer les capacités de piégeage du sédiment lors de périodes de pollutions ponctuelles d'origines anthropiques ou non en phosphates et en ETM. Pour ce faire, les eaux surnageantes d'une première carotte ont été dopées avec 5 mg L^{-1} de phosphate et une mesure des flux benthiques a été réalisée. Dans un deuxième temps, une deuxième carotte a été recouverte d'une eau surnageante dopée avec $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb, Zn, Cd et Cu. Un suivi de la concentration des ETM a également été effectué.

Phosphates - La concentration en phosphate dans la colonne d'eau surnageante a été multipliée par environ 50 par rapport à la concentration normalement rencontrée dans l'étang du Vignoble en novembre 2010. Les flux benthiques en phosphates ont été calculés et sont

estimés à $-700 \mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{h}$ soit environ 200 fois plus qu'un flux benthique en conditions normales. Ce flux très important, indiquant une dépollution rapide des eaux après une contamination montre encore les capacités du sédiment et/ou des particules en suspension à adsorber les phosphates, les rendant momentanément indisponibles pour l'activité biologique sus-jacente. Cette expérience met également en évidence que ce sont des processus autres que la diffusion moléculaire qui définissent le sens et l'intensité du flux à l'interface eau-sédiment. Toutefois, ces processus physicochimiques n'ont pas forcément le même impact selon la saison, le brassage des eaux et le taux d'oxygénation de la colonne d'eau entre autres. Finalement, même si les particules sédimentaires et en suspension semblent avoir une bonne capacité d'adsorption des phosphates, elles gardent toutefois en mémoire cet enrichissement qui se retrouve au final dans le compartiment sédimentaire.

Métaux - L'évolution de la concentration en Cu, Pb, Zn et Cd a été mesurée en fonction du temps sur une période de 8 heures. Les concentrations initiales sont également nettement supérieures aux concentrations normalement rencontrées dans la colonne d'eau du Vignoble. L'intérêt est d'évaluer la réaction du système colonne d'eau-compartiment sédimentaire face à une contamination métallique ponctuelle pouvant provenir par exemple des eaux de ruissellement issues du pourtour de l'étang. L'appauvrissement en Cu, Pb, Zn et Cd se fait en deux temps. Tout d'abord, un flux benthique négatif très important est observé pour les quatre métaux considérés ici. Ils sont estimés à 16,6, 13,7, 11,9 et 3,2 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{h}$ respectivement pour le cuivre, le zinc, le cadmium et le plomb. Dans un deuxième temps, c'est-à-dire au bout d'une heure de temps suite au dopage de l'eau surnageante, les flux benthiques sont divisés d'un facteur 6 environ et s'élèvent alors à 2,7, 2,2, 1,9, 0,4 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (annexe 3) respectivement pour Cu, Zn, Cd et Pb (annexe 3). Le système s'adapte donc rapidement à une pollution « accidentelle » puisque le flux benthique s'intensifie dans un premier temps pour piéger rapidement la majeure partie de la contamination puis petit à petit, les flux retrouvent leurs équilibres respectifs au bout de quelques heures. Ce système de piégeage en deux temps laisse à penser que dans un premier temps, les ETM sont rapidement adsorbés sur les particules en suspension et saturent rapidement les sites disponibles. Dans un deuxième temps, les métaux disponibles restant pourraient être piégés par la couche oxique superficielle du sédiment.

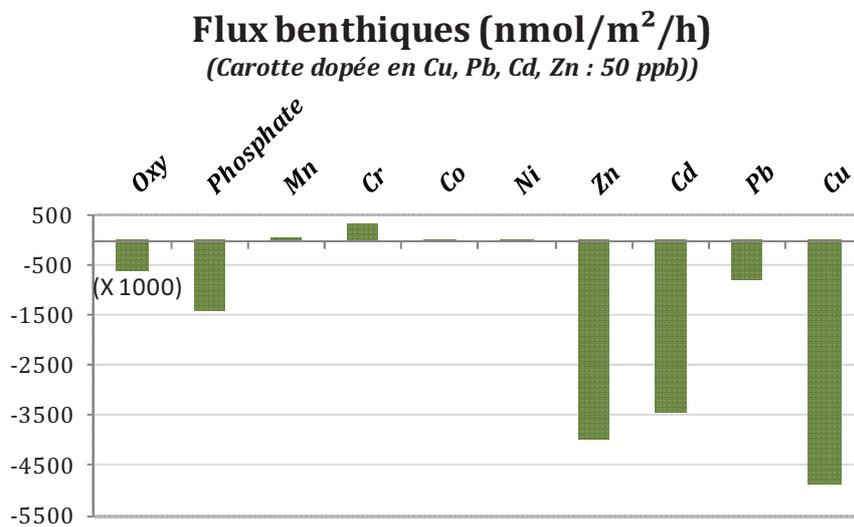
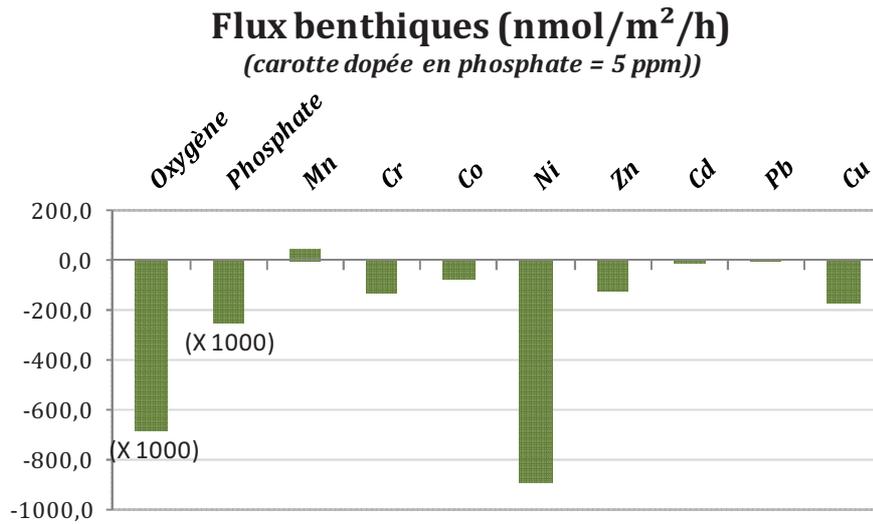


Figure 16 : Flux benthiques calculés dans deux séries d'incubation de carottes sédimentaires provenant de l'Étang du Vignoble. L'eau surnageante de la première carotte a été dopée avec 5 mg L⁻¹ de phosphates tandis que la deuxième carotte l'a été avec 50 µg L⁻¹ de Zn, Cd, Pb et Cu.

Conclusion

La contamination en Pb, Zn et Cd dans les sédiments de surface est importante avec des facteurs d'enrichissement normalisés (FE_N) supérieurs à 10 ce qui indique une contamination sévère. Les FE_N du cuivre et du chrome sont respectivement de 6 et de 4,7 mettant en évidence une contamination moyenne des sédiments par rapport à ces deux éléments. Pour Co, Ni et V, l'impact anthropique reste faible. Pour autant, cette contamination par les ETM ne signifie pas qu'ils sont fortement disponibles. Le calcul de l'indice de toxicité IT des particules sédimentaire va dans ce sens puisqu'il est très largement inférieur à 1 quelle que soit la profondeur. Il apparaît clairement que la sulfuration (représenté par les valeurs de DOS) des sédiments, même en surface, piège efficacement Cd, Cu, Ni, Pb et Zn sous forme d'AVS (composés sulfures-métaux peu stables). Ainsi, tant que les sédiments seront anoxiques, les relargages d'ETM dans la colonne d'eau devraient rester limités grâce à un excès de sulfures. La détermination de la concentration en ETM dans les eaux interstitielles a montré que globalement, les plus fortes teneurs se situent à l'interface eau-sédiment dans le premier centimètre. Cela s'explique par le relargage de ces ETM lors des processus diagénétiques situés en surface : minéralisation de la matière organique complexante et réduction des oxydes de fer et de manganèse, couplées à une production de sulfures limitée. Les concentrations en ETM dans les eaux interstitielles peuvent être classées ainsi : $Cd < Co < Cr < Cu < Pb < Ni < Zn$. Dans la colonne d'eau, les concentrations en ETM dissous restent faibles avec des valeurs de toxicité (OWCTU) inférieures à 1, ce qui signifie que Cd, Cu, Ni, Pb et Zn ne sont pas toxiques pour les organismes. Les calculs d'OWCTU montrent aussi clairement que seul le plomb (et dans une moindre mesure le cadmium) pourrait jouer un rôle important dans la toxicité de l'eau si les concentrations devaient à l'avenir augmenter. Le calcul des flux benthiques à l'interface eau-sédiment lors des expériences d'incubation a montré que les sédiments et particules en suspension en conditions hivernale et nocturne ont généralement tendance à piéger les ETM dissous dans l'eau surnageante (probablement par adsorption). Les flux diffusifs sont quant à eux négligeables par rapport aux flux benthiques et ne sont donc pas à l'origine des principaux échanges à l'interface eau-sédiment. Une expérience de dopage des eaux surnageantes par 50 ppb de Pb, Cu, Zn et Cd a d'ailleurs confirmée les fortes capacités d'adsorption des ETM par les sédiments de l'étang du Vignoble. Tous ces résultats concernant les ETM sont bien sûr à prendre avec des précautions

puisque des modifications de paramètres biologiques et physicochimiques pourraient engendrer des modifications substantielles (Lourino-Cabana et al, accepté).

Les concentrations en phosphates dans la colonne d'eau au mois de juin sont proches de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ce qui est relativement important. Parallèlement, le rapport N/P est très inférieur à 16 avec des concentrations en nitrates faibles ($< 0,5 \text{ mg L}^{-1}$), ce qui signifie que les conditions de développement des cyanobactéries hétérocystées sont favorables. Dans les sédiments, les concentrations en phosphates dissous sont minimales à l'interface eau-sédiment et augmentent avec la profondeur. La réduction des hydroxydes ferriques en milieu anoxique induit en effet une mise en solution partielle des phosphates initialement adsorbés sur ces phases porteuses. Dans les particules sédimentaires, la présence d'un gradient redox a favorisé l'accumulation du phosphore dans les sédiments de surface par diffusion puis adsorption sur la couche d'oxydes de fer présent à l'interface eau-sédiment. De plus, au vu des extractions séquentielles, ce phosphore est fortement échangeable et un épisode d'anoxie dans le plan d'eau pourrait engendrer un relargage quantitatif des phosphates sédimentaires. Les expériences de détermination des benthiques à l'interface eau-sédiment ont montré que, d'une manière générale, les phosphates avaient tendance à s'appauvrir dans la colonne d'eau en fonction du temps. Cela s'explique très certainement par les teneurs en oxydes de fer liés aux particules et très présents en période hivernale (très bonne oxygénation de la colonne d'eau). Comme pour les ETM, les flux diffusifs pour les phosphates sont négligeables par rapport aux flux benthiques. Toutefois, si l'on ne considérait que les flux diffusifs à l'interface, le sédiment enrichirait progressivement l'eau surnageante.

Finalement, en condition d'oxygénation normale de la colonne d'eau, les sédiments de l'étang du Vignoble, bien que riches en phosphates et ETM, restent encore un compartiment piégeant les contaminants. Il est par contre à l'heure actuelle impossible de quantifier les actions probablement très transitoires mais peut-être nombreuses des épisodes anoxiques et/ou acides qui ont lieu à l'interface eau-sédiment. En effet, nous avons pu clairement montrer qu'une fraction importante des contaminants se trouvent dans ou sur des phases support très sensibles aux variations redox et de pH.

Liste des figures et des tableaux

Liste des figures

Figure 1 : Etang du Vignoble et points de mesures, d'après Google Maps,	7
Figure 2: Schématisme du protocole d'extraction séquentielle des métaux, d'après Rauret et al, 1999.....	14
Figure 3 : Protocole d'extraction du phosphore, d'après Ruban et al, 2001.....	16
Figure 4 : Dispositif expérimental d'une sonde DGT pour le sédiment et représentation schématique du gradient de concentration en ion métallique libre obtenu à partir d'une sonde DGT dans une solution de concentration $C_{solution}$	17
Figure 5 : Photo du système d'incubation, d'après Denis et al, 1999.....	19
Figure 6 : Représentation schématique du dispositif utilisé pour l'incubation des carottes sédimentaires (d'après Denis, 1999).....	20
Figure 7 : Shéma de la chaîne de traitement des échantillons.....	22
Figure 8 : Répartition de Cu, Pb, Zn, Fe et Mn dans les 4 fractions sédimentaires définies par Tessier et al. (1979) et plus récemment par Rauret et al. (1999). Etape 1 : échangeable + carbonates ; étape 2 : oxydes et sulfures volatils ; étape 3 : matière organique et sulfures plus réfractaires et étape 4 : fraction résiduelle..	28
Figure 9 : profils des teneurs en AVS et CRS (sédiments humides) et valeurs de DOS et DOP dans la carotte sédimentaire prélevée le 24 juin 2010 (point N°1).....	29
Figure 10 : séquence probable de sulfuration des sédiments en surface	30
Figure 11 : Concentrations en P dans les particules sédimentaires selon sa disponibilité comme décrite par Ruban et al. (2001).....	31
Figure 12 : Profils de pH et Eh (2 répliqués sur 2 carottes distinctes) et profils de concentrations des carbonates, nitrates, Mn, Fe, sulfates et phosphore dissous dans les eaux interstitielles des carottes sédimentaires prélevée au point 1 le 26/06/2010 (●) et le 22/11/2010 (■).....	34
Figure 13 : Profils de concentrations (en $\mu\text{g L}^{-1}$) dans les eaux interstitielles de Co, Ni, Cd, Cu, Zn et Pb. ● : campagne du 26/06/2010 ; ■ : campagne du 22/11/2010; ▲ et ● : campagne du 22/11/2010 après incubations (2 répliqués).....	35
Figure 14 : Flux diffusifs à l'interface eau-sédiment de l'étang du Vignoble en Juin (printemps) et en Novembre (hiver) 2010 pour PO_4^{3-} , Mn, Cr, Co, Ni, Zn, Cd, Pb et Cu. Les flux sont en $\mu\text{mol/m}^2/\text{h}$ pour Mn et PO_4^{3-} et en $\text{nmol/m}^2/\text{h}$ pour les autres.	45
Figure 15 : Schémas conceptuels de certains processus biologiques et physicochimiques pouvant affecter les flux diffusifs et benthiques du phosphate dans un milieu aquatique. L'effet saisonnier ainsi que l'alternance photosynthèse/respiration y est représentée. Les chiffres mentionnés sur les schémas correspondent aux données collectées sur l'Etang du Vignoble. Les flux diffusifs (Fd) et les flux benthiques (Fb) sont en $\text{nmol/m}^2/\text{h}$. L'oxygène dissous est en mg/L , la chlorophylle a en $\mu\text{g/L}$ et le Fe(II) et le Mn (II) en ppb. ...	48
Figure 16 : Flux benthiques calculés dans deux séries d'incubation de carottes sédimentaires provenant de l'Etang du Vignoble. L'eau surnageante de la première carotte a été dopée avec 5 ppm de phosphates tandis que la deuxième carotte l'a été avec 50 ppb de Zn, Cd, Pb et Cu.	50

Liste des tableaux

Tableau 1 : Paramètres physico-chimiques IPL de l'eau superficielle du Vignoble en 2002 (Jourdan et Petit, 2003).....	8
Tableau 2: Eléments dosés dans les sédiments de l'étang du Vignoble et dans les talus bordant l'autoroute en 1989 (Drumez, 1991).....	8
Tableau 3 : Historique des actions de lutte et de prévention exercées sur l'étang du Vignoble	10
Tableau 4 : Caractéristiques des sondes de terrain.....	11
Tableau 5 : Techniques des phosphate, ammonium, nitrite, <i>chlorophylle a</i> et phéopigments par spectrophotométrie.	22
Tableau 6 : Concentrations totales des éléments majeurs (Al, Ca, Fe, Mg, et Ti) et mineurs (Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V et Zn) dans une carotte sédimentaire en fonction de la profondeur au point N°1 de l'étang du Vignoble.	25
Tableau 7 : Concentrations de référence en Al, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn proposées par Sterckeman et al (2002) et valeurs des facteurs d'enrichissement moyens normalisés (par rapport à Al) dans les sédiments de surface au point N°1.	26

Tableau 8 : Pourcentage de labilité des ETM (en %) dans les eaux interstitielles des sédiments de l'Étang du Vignoble obtenu par le rapport [Métal DGT]/[Métal dissous total]	36
Tableau 9 : Valeurs de la température, conductivité, oxygène dissous, pH, turbidité, transparence et température de l'air mesurées aux trois stations sélectionnées le 24 juin et le 22 novembre 2010 dans l'étang du Vignoble. Les mesures sont réalisées à 20 cm sous la surface de l'eau.....	36
Tableau 10 : Valeurs des concentrations en phosphates, nitrates, ammonium, nitrite, chlorure, sulfates, MES, alcalinité, chlorophylle a et phéopigments mesurées aux trois stations sélectionnées le 24 juin et le 22 novembre 2010 dans l'étang du Vignoble. Les mesures sont réalisées à 20 cm sous la surface de l'eau....	38
Tableau 11 : Valeurs des concentrations en éléments majeurs et mineurs dissous mesurées aux trois stations sélectionnées le 24 juin et le 22 novembre 2010 dans l'étang du Vignoble. Les mesures sont réalisées à 20 cm sous la surface de l'eau.	39
Tableau 12 : Valeurs de la dureté de l'eau, des FCV pour chaque ETM (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn), des OWCTU pour chaque ETM et somme des OWCTU pour les trois stations sélectionnées le 24 juin et le 22 novembre 2010 dans l'étang du Vignoble.	40
Tableau 13 : Echelle de toxicité de l'eau en fonction des valeurs d'OWCTU (USEPA, National Recommended Water Quality Criteria-Correction. Office Water 4304, EPA 822-Z-99-001, 1999.)	41
Tableau 14 : Caractéristiques du système d'incubation pour les calculs des flux diffusifs benthiques dans l'étang du Vignoble	41
Tableau 15 : Concentrations en oxygène ($\mu\text{mol/L}$), phosphate et ETM (nmol/L) dans les eaux interstitielles (-1 cm) et dans l'eau surnageante de l'étang du Vignoble en juin et novembre 2010.....	42
Tableau 16 : Flux benthiques en oxygène (en $\mu\text{mol/m}^2/\text{h}$), phosphate, Mn, Cr, Co, Ni, Zn, Cd, Pb et Cu (en $\text{nmol/m}^2/\text{h}$) calculés pour chaque carotte testée (C1 à C4) provenant de l'Étang du Vignoble sur une période de 8 heures. Le coefficient de régression r^2 indique le niveau de validité de la linéarité du flux benthique calculé.	42
Tableau 17 : Paramètres chimiques et biologiques mesurés dans la colonne d'eau de l'Étang du Vignoble en avril 2010 (printemps) et en novembre 2010 (hiver).	44
Tableau 18 : Comparaison de flux benthiques (Mn, Cr, Co, Ni, Zn, Cd, Pb et Cu) mesurés pour l'étang du Vignoble, la Deûle (Lourino cabana et al., en révision), l'Espierre (lesven, 2008), l'étang de Thau (et la Rade de Brest (Point, 2007) à l'interface eau-sédiment (en $\text{nmol/m}^2/\text{h}$).....	44

Bibliographie

- AEAP. Evaluation de l'état des plans d'eau « DCE » du bassin Artois-Picardie sur la période 2007- 2011, 2012, Rapport AEAP/DMNA/SCA, 53 p. http://www.eau-artois-picardie.fr/IMG/pdf/rapport_plans_d_eau_2011.pdf
- AFNOR, Essais des eaux. Dosage de l'azote ammoniacal, 1975. NF T 90-015.
- AFNOR, Qualité de l'eau- Dosage du phosphore- Méthode spectrométrique au molybdate d'ammonium, 2005. NF T 90- 023.
- AFNOR, Qualité de l'eau. Dosage des nitrites. Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire, 1993. NF T 90-013.
- Aminot A. et Kérouel R, Hydrologie des écosystèmes marins. Paramètres et analyses. Ed. Ifremer, 2004, 336p
- Aller R-C. The sedimentary Mn cycle in Long Island Sound : Its role as intermediate oxidant and the influence of bioturbation, O₂, and Corg flux on diagenetic reaction balances, 1994, Journal of Marine Research; 52: 259-295.
- Ankley GT. Evaluation of metal/acid volatile sulfide relationships in the prediction of metal bioaccumulation by benthic macroinvertebrates. Environmental Toxicology and Chemistry 1996; 15: 2138-2146.
- Billon G. Thèse de doctorat. Géochimie des Métaux et du Soufre dans les Sédiments des Estuaires de la Seine et de l'Authie. Chemistry Department, USTL, Lille, 2001, 200 p.
- Billon G., Descamps R., Grare C., Ouddane B. et Fischer J-C. Evaluation de la biodisponibilité des métaux dans les sédiments, Juillet 2010, Rapport scientifique final. http://www.eau-artois-picardie.fr/IMG/pdf/ETUDE_EVALUATION_BIODISPONIBILITE_METAUX_2010.pdf
- Boudreau BP. A one-dimensional model for bed-boundary layer particle exchange. Journal of Marine Systems 1997; 11: 279-303.
- Boudreau BP. The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1996, 60(16), 3139-42.
- Coyne et Bellier, Etang du Vignoble : Etude de protection, 1981, 36 p.
- Crespel, D., 2003. Contribution à l'inventaire des phytocoenoses d'intérêt patrimonial et des phytocoenoses envahissantes de trois plans d'eau et des rivières du Nord. Rapport de DESS Gestion des Ressources Naturelles Renouvelables, USTL, 66 p. + annexes.
- Denis L, Alliot E, Grzebyk D. Clearance rate responses of Mediterranean mussels, *Mytilus galloprovincialis*, to variations in the flow, water temperature, food quality and quantity. Aquatic Living Ressources 1999; 12: 279-288.
- Denis, L. Dynamique des flux d'oxygène et de sels nutritifs à l'interface eau-sédiment sur la marge continentale du Golfe de Lion, 1999, Thèse de Doctorat, Université de la Méditerranée, 191 p.
- DiToro DM, Mahony JD, Hansen DJ, Scott KJ, Carlson AR, Ankley GT. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of Cd and Ni in sediments, 1992, Environmental Science and Technology; 26: 96-101.
- Drumez J.M. Etang du Vignoble, étude préalable aux travaux de curage. Agence de l'eau Artois-Picardie, Mission Ecologie du Milieu, mars 1991, 31p + annexes.
- Escaut Vivant & Valétudes. Etude écologique de l'étang du Vignoble. Etude préalable à la mise en place d'un plan de gestion global et cohérent, mars 2010, Mairie de Valenciennes, 77 p.

Institut Pasteur de Lille, Cemagref, Laboratoire Cereco, Fédération du Nord pour la pêche et la protection du milieu aquatique, A.A.P.P.M.A. du Vignoble, 1977 à 2002.- Analyse physico-chimique et bactériologique de l'eau, 13 p.

Jourdan S., Petit E., 2003. Biologie de l'étang du Vignoble, état des lieux, Fédération du Nord pour la Pêche et la Protection des Milieux Aquatiques, 18 p.

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, Villeneuve d'Ascq, 168p.

Li Y-H, Gregory S., Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments, *Geochemica et Cosmochimica acta*, 1973, 38-5, 703-714.

Liu WX, Coveney RM, Chen JL. Environmental quality assessment on a river system polluted by mining activities. *Applied Geochemistry* 2003; 18: 749-764.

Lourino Cabana B., Lesven L., Billon G., Denis L., Ouddane B., Boughriet A., Benthic exchanges of sedimentary metals (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn) in Deûle River (Northern France)', 2012, *Environmental Chemistry*, 2012, 9(5), 485-494.

Point D, Monperrus M, Tessier E, Amouroux D, Chauvaud L, Thouzeau G, Jean F, Amice E, Grall J, Leynaert A, Clavier J, Donard OFX. Biological control of trace metal and organometal benthic fluxes in a eutrophic lagoon (Thau Lagoon, Mediterranean Sea, France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 2007, 72(3), 457-71.

Morse J-W. and Luther III G-W. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments, *Geochemica et Cosmochimica acta*, 1999, 63-19-20, 3373-3378

Rauret G, Lopez-Sanchez JF, Sahuquillo A, Davidson C, Ure A and Quevauviller Ph, 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference material. *Journal of Environmental Chemistry*, 1, 57-61.

Reddy K R, Fisher M. M., Ivanoff D., Resuspension and diffusion flux of nitrogen and phosphorous in a hypereutrophic lake, 1996, *Journal of Environmental Chemistry* 25-2.

Ruban V, Lopez-Sanchez JF, Pardo P, Rauret G, Muntau H et Quevauviller Ph, 2001. Development of harmonised phosphorus extraction procedure and certification of a reference material. *Journal of Environmental Chemistry* 3, 121-125.

Santschi P., Hohener P., Benoit G., Buchholtz-ten Brink M. Chemical processes at the sediment-water interface. *Marine Chemistry* 1990; 30: 269-315.

Sterckeman T, Douay F, Proix N, Fourrier H, 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.

Thoumelin G., Billon G., Descamps R., Grare C. et Fischer J-C. Impact du traitement à la craie sur la qualité de l'eau et des sédiments en milieu lacustre Rapport Scientifique, 2008, 38 pages http://www.eau-artois-picardie.fr/IMG/pdf/Traitement_craie.pdf

USEPA. National Recommended Water Quality Criteria-Correction. Office Water 4304, EPA 822-Z-99-001, 1999.

Yuan-Hui L, Gregory S. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1974, 38(5), 703-14.

Zhang H. and Davison W. Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution, 1995, *Analytical Chemistry* 67 (19) 3391-3400

Annexe 1 : Méthode de calcul de l'OWCTU (Overlying Water Criteria Toxicity Unit)

Dans le but de définir le niveau de toxicité probable des eaux, des indices de qualité ont été développés à partir d'études écotoxicologiques. Le modèle d'Ankley *et al.* (1996) permet de déterminer la toxicité des phases dissoutes via l'indice OWCTU (Overlying Water Criteria Toxicity Unit) dépendant de la dureté de l'eau :

$$\text{OWCTU} = \Sigma ([\text{Me}]/\text{FCVs})$$

[Me] correspond à la concentration totale d'un métal Me dans l'eau interstitielle (en µg/L) et FCVs (Final Chronic Values) est la valeur pour ce même métal correspondant au critère de qualité pour une eau (concentration au-dessus de laquelle des effets biologiques sont possibles). Ce modèle consiste à comparer les concentrations en contaminants dans l'eau surnageante aux critères de qualité existant pour les eaux. Selon Di Toro *et al.* (1992), l'application de l'indice OWCTU (Overlying Water Criteria Toxicity Unit) aux eaux interstitielles est cohérente car la principale voie d'exposition des organismes benthiques est l'eau interstitielle et la sensibilité des organismes benthiques et pélagiques est comparable. Si l'indice OWCTU est inférieur à 1, cela signifie que l'eau interstitielle n'est à priori pas toxique pour le biotope. A l'inverse, s'il est supérieur à 1 des effets biologiques sont prévisibles. Un classement des effets de toxicité des eaux surnageante (cf. tableau A1-1) a été établi par Liu et al. (2003). La valeur de l'indice OWCTU est comparée à cinq classes de toxicité comprise entre « aucun effet » (OWCTU<1) et « sérieusement pollué » (OWCTU>5).

Tableau A1-1 : expression de l'indice OWCTU en terme de classe de toxicité (Liu et al., 2003).

Valeur de l'indice IWCTU	Description de la toxicité
OWCTU<1	Pas de pollution
1<OWCTU<2	Faiblement pollué
2<OWCTU<3	Modérément pollué
3<OWCTU<5	Fortement pollué
OWCTU>5	Sérieusement pollué

Les valeurs de référence des effets chroniques FCVs, dépendantes de la dureté de l'eau, ont été établies par l'Agence de Protection de l'Environnement Américain (USEPA : United States Environmental Protection Agency, 1999). L'intérêt de cet indice de toxicité est la prise en compte individuelle de chaque contaminant selon les répercussions toxiques qu'il engendre vis-à-vis des organismes aquatiques.

Dans notre cas, nous avons évalué la toxicité des eaux interstitielles de nos sédiments pour le cuivre, le zinc, le plomb et le cadmium. Le calcul des FCV pour chaque métal est établi par les équations décrites dans le tableau A1-2 (Liu et al., 2003). De plus, la toxicité globale pour les 4 métaux a également été considérée en calculant la somme des indices de toxicité $\Sigma IWCTU = IWCTU_{Cd} + IWCTU_{Cu} + IWCTU_{Pb} + IWCTU_{Zn}$.

Tableau A1-2 : Expressions des critères seuil de qualité établies par l'USEPA : FCV fonction de la dureté de l'eau (exprimé en $\mu\text{g L}^{-1}$ de CaCO_3) pour Cu, Pb, Zn et Cd (exprimé en $\mu\text{g L}^{-1}$).

Métal	FCV
Cu	$\exp[0,8545 \cdot \ln(\text{CaCO}_3) - 1,465] \cdot 0,960$
Pb	$\exp[1,273 \cdot \ln(\text{CaCO}_3) - 4,705] \times [1,46203 - \ln(\text{CaCO}_3)] \cdot 0,145712$
Zn	$\exp[0,8573 \cdot \ln(\text{CaCO}_3) + 0,7614] \cdot 0,986$
Cd	$\exp[0,7852 \cdot \ln(\text{CaCO}_3) - 3,490] \cdot [1,101672 - \ln(\text{CaCO}_3)] \cdot 0,041838$

Les critères seuils relatifs au zinc, cuivre, plomb et cadmium sont dépendants de la dureté de l'eau pour chaque eau interstitielle. Ainsi, les valeurs des critères seuils de qualité FCV augmentent lorsque les concentrations en calcium et magnésium augmentent. Les carbonates jouent donc ici un rôle de dilution des ETM potentiellement disponibles pour les organismes benthiques. Pour autant, cette estimation nous semble surestimée car les FCV ne tiennent compte que de la dureté de l'eau. Dans le cas où les eaux contiennent de la matière organique (souvent fortement complexante pour les ETM) et/ou des sulfures, la fraction de métal simplement hydraté peut diminuer de façon importante.

Annexes 2

