

Programme scientifique Seine-Aval

# 9 Fer et manganèse

Réactivités et recyclages

Coordinateur  
Dominique Boust

9 - Fer et manganèse :  
réactivités et recyclages



9

Programme scientifique  
Seine-Aval

562  
RES



REGION  
HAUTE  
NORMANDIE

Ifremer



AGENCE DE L'EAU  
SEINE-NORMANDIE



## Présentation du programme Seine-Aval

Seine-Aval est un programme d'études et de recherches interdisciplinaires à caractère appliqué sur l'estuaire de la Seine qui a débuté en 1995. La zone d'étude couvre les 160 km de Poses (en amont de Rouen) à la baie de Seine.

Il réunit plus d'une centaine de chercheurs dans des disciplines aussi diverses que la physique, la géologie, la chimie, l'écologie, l'écotoxicologie, appartenant à plus d'une vingtaine de laboratoires répartis sur l'ensemble du territoire national et en Belgique.

Le programme Seine-Aval est piloté par un comité exécutif constitué par un directeur, M. Louis-Alexandre Romaña, et trois membres, MM. Daniel Cossa, Ghislain de Marsily et Robert Meyer.

Les objectifs principaux fixés au programme Seine-Aval sont de fournir les connaissances nécessaires à la compréhension du fonctionnement de l'écosystème estuarien et de développer des outils d'aide à la décision pour les acteurs régionaux et nationaux :

- dans l'optique d'une restauration de la qualité des eaux de la Seine et de la préservation des milieux naturels de la vallée,
- dans le souci de concilier les différents usages identifiés.

Pour structurer la démarche opérationnelle, quatre axes de recherche ont été développés :

▮ **Hydrodynamique et transport sédimentaire** : sont concernés le régime des eaux, l'érosion et la sédimentation. Ces processus ont une incidence directe sur la formation du bouchon

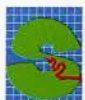
vaseux, phénomène majeur pour le fonctionnement du système estuarien. Cet axe permet aussi de comprendre le transport et le devenir des contaminants qu'ils soient chimiques ou biologiques ;

▮ **Microbiologie et oxygénation** : ont été étudiés les organismes microscopiques jouant un rôle essentiel dans le maintien de la qualité de l'eau, notamment le taux d'oxygène dissous qui connaît de graves déficits en période estivale. Sont concernés aussi les germes d'intérêt sanitaire ;

▮ **Dynamique des contaminants** : on cherche la détermination des niveaux de concentrations des contaminants chimiques et à mieux connaître les processus régissant le comportement de certaines espèces chimiques dans l'estuaire ainsi qu'à développer et intégrer la modélisation biogéochimique aux modèles hydro-sédimentaires ;

▮ **Édifices biologiques** : le constat de l'état biologique de l'estuaire, l'étude des relations trophiques entre les organismes vivants, la bioaccumulation le long de certaines chaînes alimentaires font partie de ce thème. Cela a impliqué de connaître l'état des populations, d'évaluer leur niveau de contamination et d'apprécier les effets de cette contamination sur les organismes (poissons, mollusques bivalves, etc.).

En outre, un important travail de modélisation mathématique a permis d'intégrer les données obtenues dans ces différents domaines. La traduction, sous une forme synthétique et simplifiée, des mécanismes étudiés permet de produire, dans la mesure du possible, des outils descriptifs et prédictifs du fonctionnement de cet écosystème continuellement en cours de réaménagements.



## Partenaires du programme Seine-Aval

Le programme scientifique Seine-Aval est inscrit au contrat de plan État-Région de Haute-Normandie et au contrat de plan interrégional du Bassin parisien.

Les travaux et recherches réalisés dans ce cadre sont financés par les partenaires suivants :

▮ la Région Haute-Normandie (maître d'ouvrage) et les autres Régions du Bassin parisien (Ile-de-France, Basse-Normandie, Pays de la Loire, Centre, Picardie, Champagne-Ardennes, Bourgogne) ;

▮ le ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement ;

▮ les industriels de Haute-Normandie ;

▮ l'agence de l'Eau Seine-Normandie.



**ASICEN**



## Moyens nautiques

Les moyens nautiques sont fournis par les partenaires suivants :

▮ l'Ifremer ;

▮ l'Insu/CNRS ;

▮ la cellule antipollution de la Seine.

**Ifremer**





pollution eau



DATE: 13/09/2000

02.03-13/6852

# Fer et manganèse : réactivités et recyclages

*Coordinateur* : Dominique Boust<sup>(1)</sup>

*Auteurs* : Dominique Boust<sup>(1)</sup>, Jean-Claude Fischer<sup>(2)</sup>,  
Baghdad Ouddane<sup>(2)</sup>, Fabienne Petit<sup>(3)</sup>, Michel Wartel<sup>(2)</sup>

*Contributions* : Alain Abarnou<sup>(4)</sup>, André Ficht<sup>(5)</sup>,  
Rémi Gandon<sup>(1)</sup>, Didier Hebert<sup>(1)</sup>, Régis Hocdé<sup>(6)</sup>,  
Michel Poulin<sup>(7)</sup>, Marianne Rozet<sup>(1)</sup>,  
Jean-Jacques Voyer (graphiste)

(1) IPSN, laboratoire d'études radioécologiques de la façade atlantique

(2) Université de Lille 1, laboratoire de chimie analytique et marine

(3) Université de Rouen, laboratoire de microbiologie du froid IFR, CNRS, Inserm 61

(4) Ifremer Brest, Del/ec

(5) Cellule antipollution de Rouen, service de la navigation de la Seine

(6) Université de Rouen, programme Seine-Aval, laboratoire de géologie

(7) École des mines de Paris, centre d'informatique géologique

## Sommaire

<b>Introduction</b>	3	<b>Chapitre IX - Les sédiments anoxiques : un milieu confiné et réactif</b>	
Pour la petite histoire...	3		
<b>Chapitre I - D'où viennent le fer et le manganèse présents dans la Seine ?</b>		<b>Confinement et diagenèse</b>	22
<b>Le fer et le manganèse d'origine naturelle</b>	4	<b>La dégradation de la matière organique : séquence des réactions mises en jeu et conséquences sur le milieu interstitiel</b>	22
<b>Le fer et le manganèse d'origine anthropique</b>	4	L'oxygène est le premier consommé	23
<b>Chapitre II - Quelles concentrations en fer et en manganèse rencontre-t-on habituellement dans les eaux et les particules sédimentaires de l'estuaire de la Seine ?</b>	4	Les nitrates participent à l'oxydation du carbone organique	23
<b>Chapitre III - Quelles concentrations en fer et en manganèse rencontre-t-on dans les autres estuaires européens ?</b>	6	Les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse sont libérés en solution	24
<b>Chapitre IV - Comment les concentrations en fer et en manganèse ont-elles évolué dans le temps dans l'estuaire de la Seine ?</b>	7	Les sulfates sont réduits à leur tour en sulfures	25
<b>Dans les sédiments</b>	7	<b>Pourquoi le fer et le manganèse dissous produits sous l'interface eau-sédiment disparaissent-ils en profondeur ?</b>	25
<b>Dans les matières en suspension</b>	9	Cas du manganèse	26
<b>Dans l'eau</b>	9	Cas du fer	27
<b>Chapitre V - Quelles quantités de fer et de manganèse la Seine apporte-t-elle à l'estuaire ?</b>	10	<b>À quelle vitesse les sulfures de fer particuliers apparaissent-ils dans les sédiments ?</b>	28
<b>Chapitre VI - Quelles quantités de fer et de manganèse les activités humaines introduisent-elles dans la Seine en aval de Poses ?</b>	11	<b>Les sulfures : phases puits pour les métaux traces</b>	29
<b>Chapitre VII - Quelles quantités de fer et de manganèse sont imputables aux activités humaines dans les sédiments de la Seine ?</b>	11	<b>Chapitre X - Processus induits par les remises en suspension de sédiments anoxiques</b>	
<b>Chapitre VIII - Comportement du fer et du manganèse dans la colonne d'eau au cours de leur transit estuarien</b>		<b>Augmentation des teneurs en fer et en manganèse dissous dans la colonne d'eau et érosion des fonds</b>	30
<b>Conservativité et réactivité</b>	13	<b>Comment le fer et le manganèse influencent-ils le recyclage des métaux traces dans l'estuaire et leur export vers l'océan ?</b>	33
Cas du fer	14	<b>Quelles quantités de fer et de manganèse les différents processus sédimentaires érosifs estuariens sont-ils capables de remobiliser ?</b>	33
Cas du manganèse	14	Processus sédimentaires érosifs	35
<b>À quelles fractions sédimentaires le fer et le manganèse sont-ils liés ?</b>	17	Processus géochimiques impliqués	35
<b>Quels sont les mécanismes mis en cause dans les réactions d'échange ?</b>	17	<b>Conclusions et perspectives</b>	37
Cas du fer	17	<b>Références bibliographiques</b>	38
Cas du manganèse	20	<b>Glossaire</b>	39
<b>Un modèle chimique pour décrire le comportement du manganèse dans l'estuaire de la Seine</b>	20		



## Introduction

Le fer et le manganèse que l'on rencontre dans l'eau ou les sédiments des environnements aquatiques ne sont généralement pas considérés comme des polluants. Cependant, ils sont suffisamment abondants et réactifs pour influencer le devenir des contaminants métalliques.

Leurs comportements géochimiques contrastés ont été beaucoup étudiés dans des écosystèmes variés. Ils ont, à ce titre, une valeur d'exemple pour l'étude d'autres métaux présents à l'état de traces dans les milieux aquatiques.

Ils méritaient donc bien une attention particulière dans le thème Dynamique des contaminants du programme Seine-Aval.



Figure 1 - L'industrie métallurgique, grande utilisatrice de fer et de manganèse.

### Pour la petite histoire...

Le fer est utilisé par l'Homme depuis environ 1200 av. J.-C. Il était alors obtenu par fusion de ses minerais en présence de charbon, la magnétite et l'hématite étant les plus répandues. C'est l'un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre, après l'oxygène, le silicium et l'aluminium.

Chaque kilogramme de croûte terrestre contient 45 g de fer en moyenne. Le fer n'existe pas à l'état pur dans la nature parce qu'il s'oxyde très rapidement au contact de l'air. C'est un constituant vital de tous les êtres vivants, qui intervient notamment dans la molécule d'hémoglobine. Il est à la base de la fabrication de nombreux alliages avec le carbone (fontes), avec d'autres métaux, tels le nickel, le chrome, le vanadium, le manganèse, ou encore le silicium (fig. 1).

Le manganèse est beaucoup moins répandu que le fer, moins d'un gramme par kilogramme dans la croûte terrestre. Il n'a été isolé qu'en 1774. Les minéraux de manganèse les plus communs sont des oxydes, des silicates et des carbonates\*. Le manganèse peut représenter un quart de la masse des nodules polymétalliques qui recouvrent certains fonds océaniques. De nos jours, le manganèse est produit par réduction chimique ou électrochimique de son oxyde. Il est utilisé dans de nombreux alliages avec le fer, l'aluminium, l'antimoine, le cuivre et dans différents procédés chimiques tels que la fabrication du verre, les préparations de l'oxygène et du chlore, et les peintures. Le manganèse est un élément trace important dans le monde vivant et peut jouer un rôle dans l'utilisation de la vitamine B1. Le manganèse a une toxicité modérée pour les constituants des écosystèmes aquatiques.

## Chapitre I

### D'où viennent le fer et le manganèse présents dans la Seine ?

Le fer et le manganèse qui transitent dans l'estuaire de la Seine y sont introduits par l'eau et les particules sédimentaires qui proviennent de l'amont de l'estuaire (amont du barrage de Poses), c'est-à-dire du bassin versant de la Seine et des affluents que celle-ci reçoit entre Poses et la mer. Ils peuvent aussi être déversés directement dans le fleuve par différentes activités humaines. Ils ont donc une double origine, naturelle et anthropique, dont nous tenterons de faire la part.

#### Le fer et le manganèse d'origine naturelle

Le fer et le manganèse sont naturellement contenus dans les constituants de l'écorce terrestre, roches cristallines et roches sédimentaires, qu'on appelle les roches-mères\*. Sous l'action de l'érosion, ces roches s'altèrent et libèrent leurs éléments constitutifs que l'eau entraîne et transporte sous forme de solutions ou de particules solides (silice\*, aluminosilicates\*, carbonates).

Au cours de leur séjour dans le milieu naturel, certaines de ces particules évoluent et se transforment. Des minéraux argileux apparaissent qui vont à leur tour servir de support à des espèces minérales fraîchement précipitées (oxydes, carbonates...). Cet ensemble de particules héritées des roches-mères et néoformées dans les milieux de transport et de dépôt constitue le mélange sédimentaire. C'est au sein des différents constituants de ce mélange complexe et évolutif que se répartissent le fer et le manganèse en réponse à leurs affinités chimiques.

Les sédiments portent donc l'empreinte des roches-mères qui leur ont donné naissance et celle des transformations qu'ils subissent au cours de leur transport dans les rivières, les fleuves et ce jusqu'à leur expulsion vers la mer.

Les eaux transportent, elles aussi, du fer et du manganèse à l'état dissous mais leurs teneurs en ces éléments varient beaucoup en raison des conditions chimiques changeantes rencontrées dans les milieux aqueux et parce que le fer et le manganèse dissous sont facilement impliqués dans des processus chimiques (adsorption, précipitation, par exemple), voire biologiques.

#### Le fer et le manganèse d'origine anthropique

Le fer et le manganèse d'origine anthropique\*, présents dans la Seine, proviennent principalement des rejets industriels et, dans une moindre mesure, des rejets urbains et agricoles. Les stations d'épuration ont actuellement tendance à remplacer les sels d'aluminium par des sels de fer, comme agents de coprécipitation, en raison des soupçons qui pèsent sur le rôle de l'ion aluminium  $Al^{3+}$  dans le développement de la maladie d'Alzheimer.

## Chapitre II

### Quelles concentrations en fer et en manganèse rencontre-t-on habituellement dans les eaux et les particules sédimentaires de l'estuaire de la Seine ?

Habituellement, la concentration en élément dissous est exprimée en moles par litre. En raison des faibles valeurs généralement observées et pour des raisons de commodité, on emploie couramment les micromoles ou nanomoles ( $\mu\text{mole} : 10^{-6}$  mole ou  $\text{nmole} : 10^{-9}$  mole) par litre (ou par unité de masse dans le cas des solides) ou les microgrammes ou nanogrammes ( $\mu\text{g}$  ou  $\text{ng}$ ) par litre (ou par unité de masse dans le cas des solides). Les métaux liés aux particules en suspension ou aux sédiments seront dénommés, par la suite, « métaux particulaires ».

Parmi les métaux présents dans l'environnement, le fer et le manganèse occupent une situation particulière. Ils peuvent être considérés comme mineurs en solution mais majeurs dans les particules en suspension (fig. 2). Comme de nombreux autres métaux traces, ils réagissent activement avec les constituants solides des milieux aquatiques et possèdent, de ce fait, des temps de résidence courts (temps moyen nécessaire à l'élimination d'une substance dans un milieu donné).

Dans les eaux naturelles qui contiennent un certain stock de particules en suspension, ces matières en suspension (MES\*) jouent un rôle primordial. Elles sont vecteurs des métaux et interviennent dans différents processus qui permettent au milieu aquatique de trouver ou de retrouver naturellement un état d'équilibre. Ainsi, en réponse à une perturbation provoquée par un apport plus ou moins important de contaminants, le système aquatique réagira en mettant en œuvre une suite de processus dont le but est de rétablir, dans la colonne d'eau, les concentrations à l'équilibre. Ces processus, où la MES est le plus souvent impliquée, sont l'adsorption sur le matériel en suspension, la précipitation, la sédimentation, la dilution due à la convection\* et/ou à la diffusion, la formation d'aérosols\*, etc. (fig. 3).

(\*) expliqué dans le glossaire.



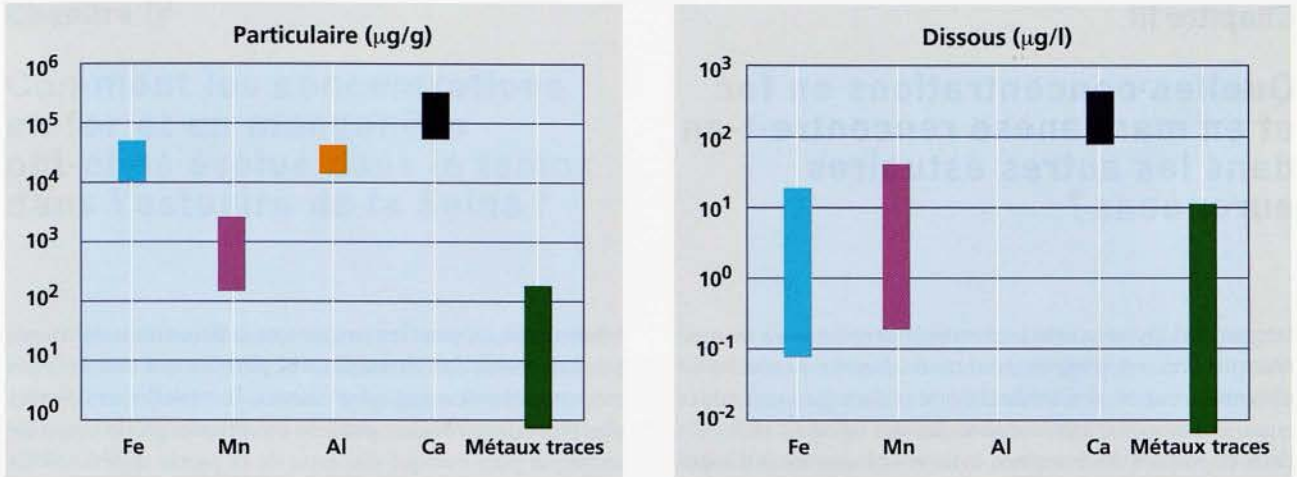


Figure 2 - Ordre de grandeur des concentrations en fer, manganèse, aluminium, calcium et métaux traces dans les particules sédimentaires en suspension (particulaire) et dans les eaux de la Seine (dissous).

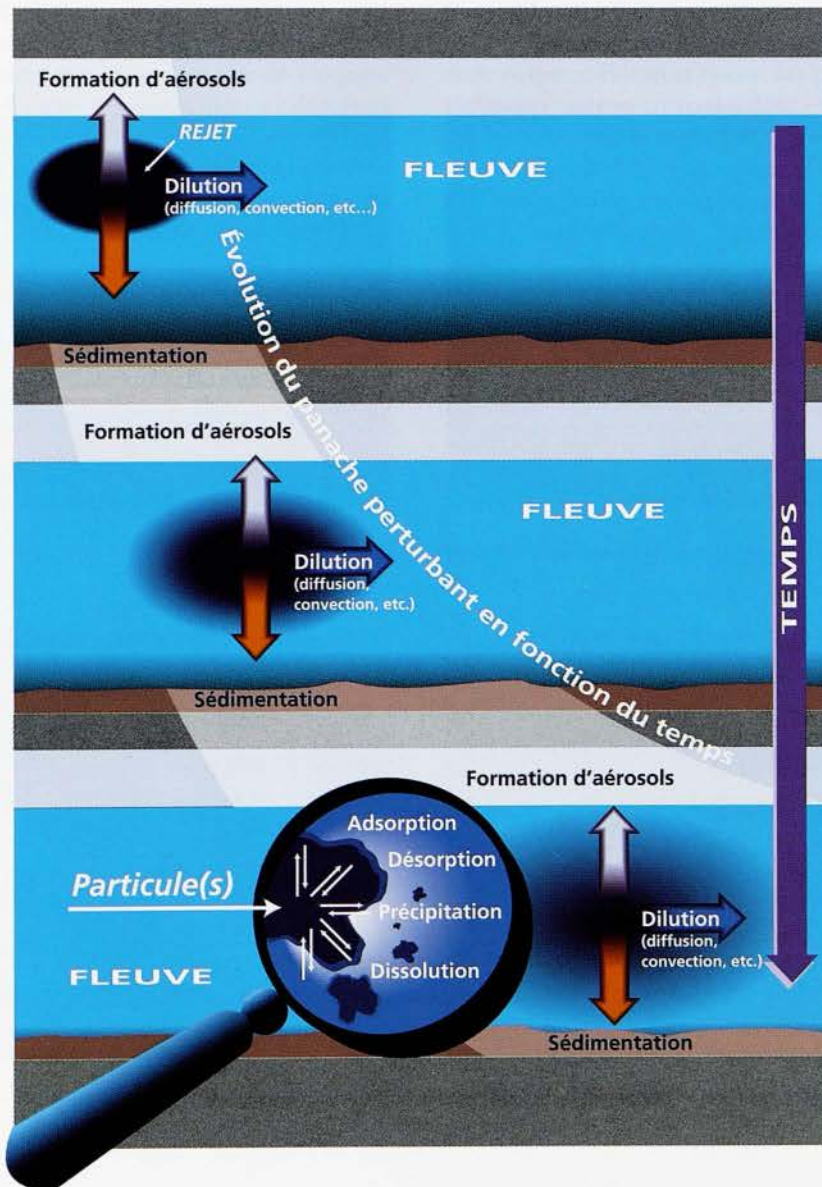


Figure 3 - Principaux processus permettant au milieu aquatique de rétablir naturellement son état d'équilibre.

### Chapitre III

## Quelles concentrations en fer et en manganèse rencontre-t-on dans les autres estuaires européens ?

Les gammes de concentrations moyennes en fer et en manganèse que l'on rencontre en solution ou dans les particules en suspension dans l'estuaire de la Seine et dans quelques autres estuaires européens sont données dans les figures 4 et 5. Dans la plupart des estuaires, le fer et le manganèse dissous n'ont pas un caractère conservatif (voir chap. VIII, fig. 12). Leurs concentrations dans l'eau varient dans une large gamme. Les variations de concentrations observées dans les particules ont une autre origine. Elles reflètent plus la nature du matériel sédimentaire (abondance de la fraction argileuse) que la réactivité des éléments qui lui sont associés.

Néanmoins, on peut remarquer que la Seine ne se distingue pas nettement des autres fleuves pour ce qui concerne les teneurs en fer et manganèse dissous. Les valeurs très élevées observées dans l'Escaut peuvent s'expliquer par le caractère anoxique plus marqué des eaux de la partie supérieure de son estuaire.

Les teneurs en fer et en manganèse des particules de l'estuaire de la Seine sont tout à fait comparables à celles des autres estuaires présentés.

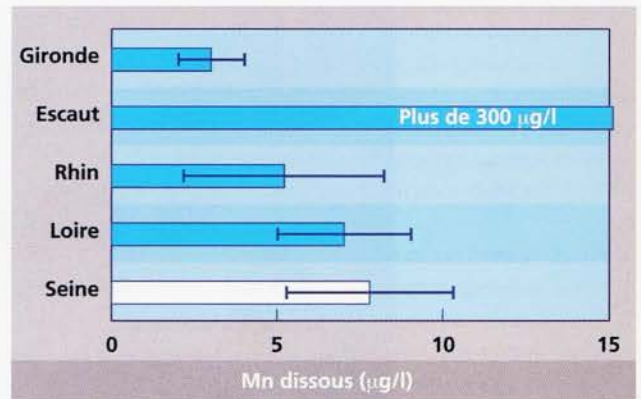
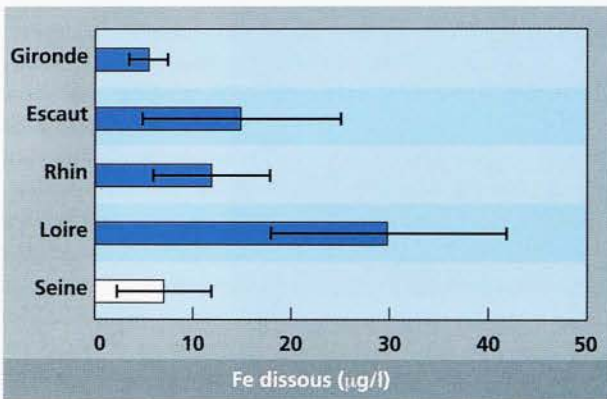


Figure 4 - Gammes de concentrations en fer et en manganèse dissous dans quelques estuaires européens.

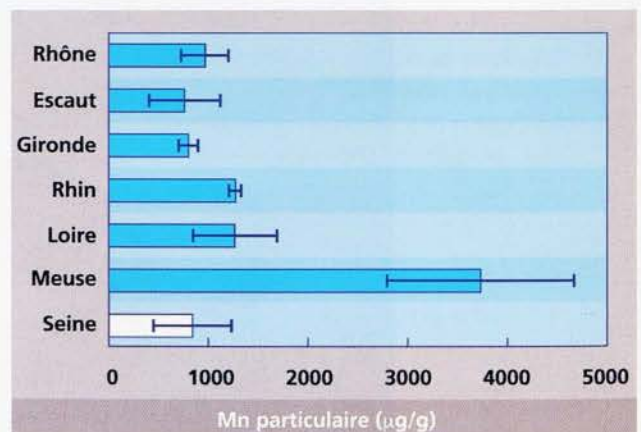
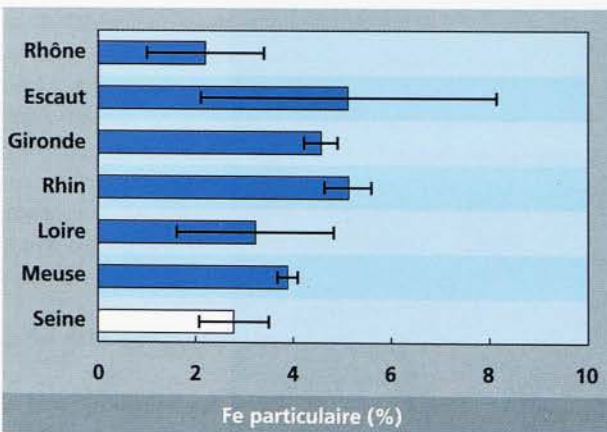


Figure 5 - Gammes de concentrations en fer et en manganèse particulaires dans quelques estuaires européens.



## Chapitre IV

# Comment les concentrations en fer et en manganèse ont-elles évolué dans le temps dans l'estuaire de la Seine ?

Pour répondre à cette question, nous disposons des données acquises par le service de la navigation de la Seine du port autonome de Rouen. Ces données concernent les sédiments, les matières en suspension et l'eau, et couvrent la période 1980 à 1998.

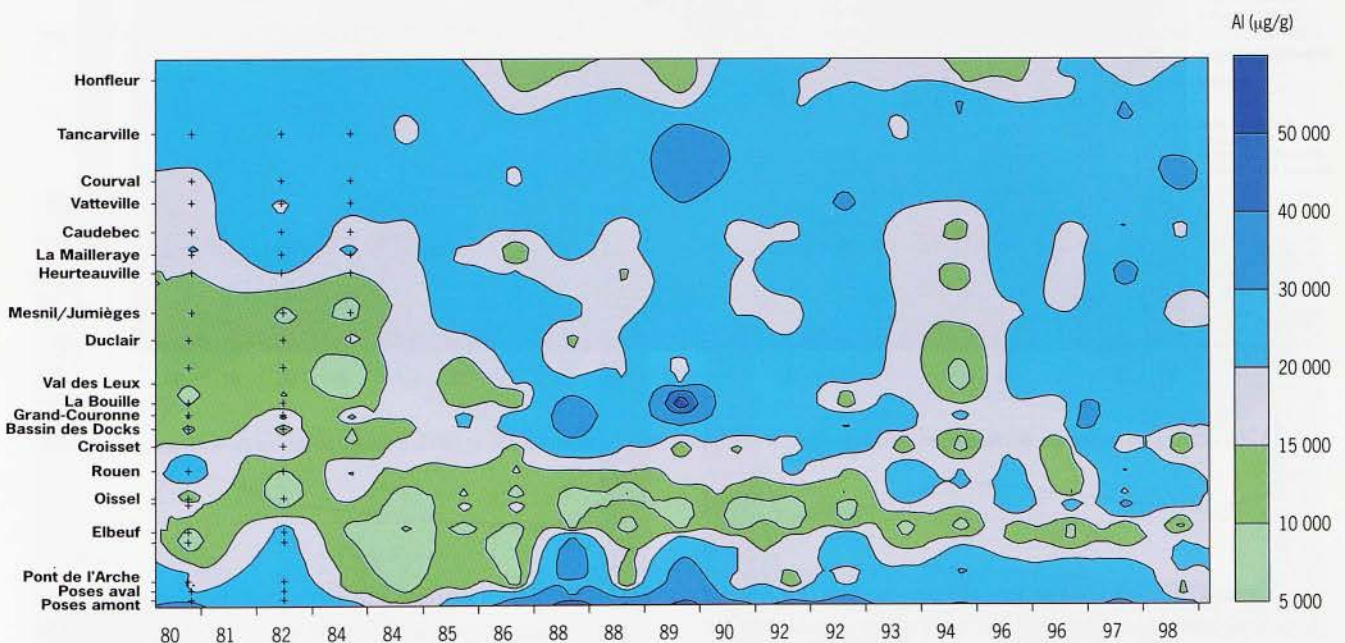
### Dans les sédiments

Les particules minérales constituant le mélange sédimentaire sont de nature très variée. Certaines sont naturellement riches en fer et en manganèse parce que leur matrice minérale contient ces éléments et/ou parce qu'elles développent une surface spécifique\* élevée (plusieurs dizaines de mètres carrés par gramme) propice à la fixation des métaux présents dans l'eau. C'est le cas des argiles, encore appelées phyllosilicates\*, constituants importants de la fraction fine des sédiments. D'autres ont des teneurs en fer et en manganèse plus faibles, soit que leurs réseaux cristallins en contiennent peu, soit que leur surface spécifique soit faible. C'est le cas du quartz\* ou des carbonates. Les concentrations en fer et en manganèse des sédiments dépendent donc, en premier

lieu, de l'abondance relative des particules qui les portent. Comment distinguer, dans les variations de concentration observées, celles qui correspondent à la nature même du sédiment de celles qui dépendent d'autres causes ?

Les argiles sont, de loin, les composés minéraux les plus riches en fer et souvent même en manganèse parmi ceux qu'on rencontre en Seine. L'aluminium en est un constituant majeur. La concentration en aluminium permet donc d'évaluer l'abondance des minéraux les plus riches en fer et en manganèse. Les teneurs en aluminium les plus élevées trahissent une abondance de particules fines (sédiments vaseux) donc riches en éléments traces. Les plus faibles révèlent des sédiments pauvres en argiles donc en éléments traces. C'est pourquoi nous présentons l'évolution des teneurs en aluminium avec celles du fer et du manganèse.

Les figures 6, 7 et 8 ont été construites selon le même principe et concernent respectivement l'aluminium, le fer et le manganèse. Sur l'axe des abscisses figure l'année des mesures représentées par des croix sur le graphe ; sur l'axe des ordonnées sont portées les stations de prélèvement proportionnellement à leur distance. Chaque point représente





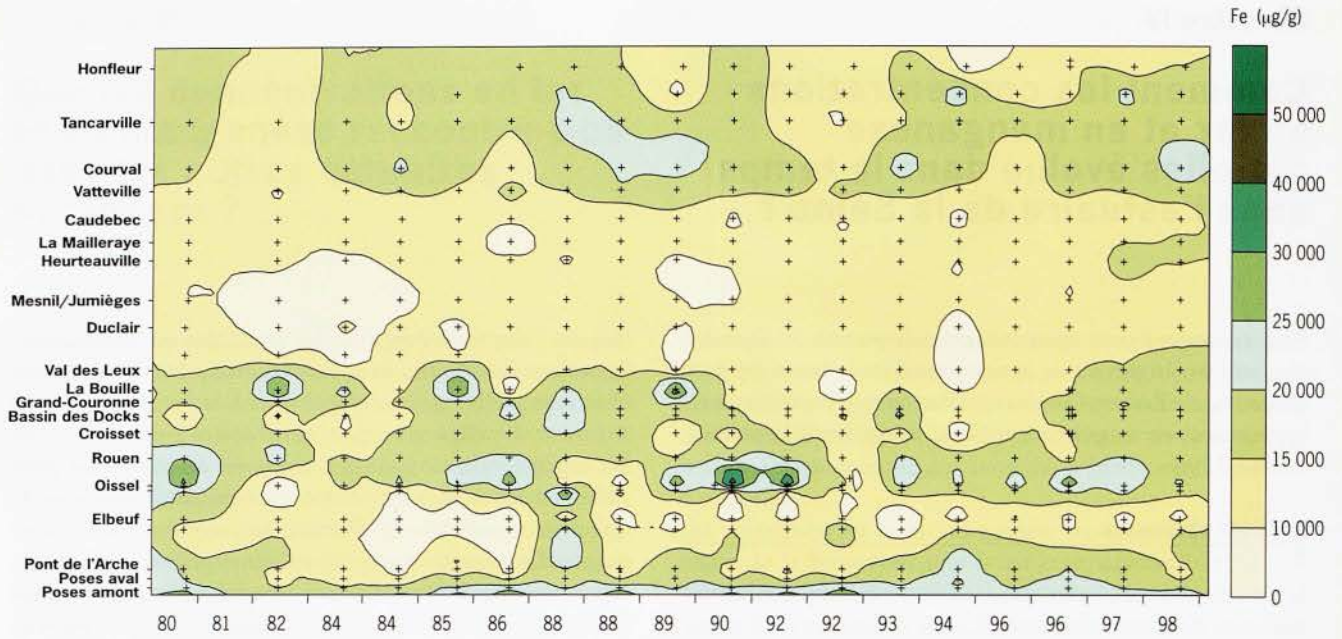


Figure 7 - Évolution spatio-temporelle des teneurs en fer dans les sédiments de la Seine entre 1980 et 1998; données du service de la navigation de la Seine.

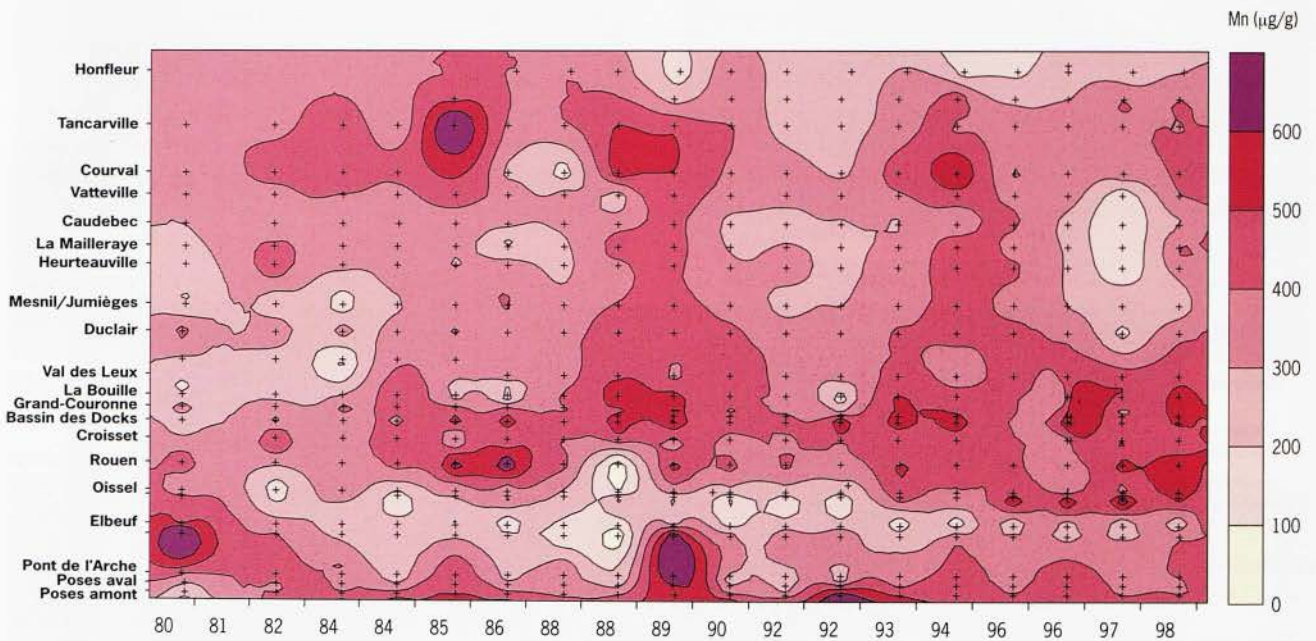


Figure 8 - Évolution spatio-temporelle des teneurs en manganèse dans les sédiments de la Seine entre 1980 et 1998; données du service de la navigation de la Seine.

une mesure caractérisée par une date et un lieu. Le niveau de concentration est, quant à lui, codé selon une échelle de couleurs placée à droite des graphes. On peut donc lire l'évolution des concentrations d'amont en aval (de bas en haut) et en fonction du temps (de gauche à droite). La comparaison des trois graphes permet de reconnaître des zones où les concentrations en fer et en manganèse sont

moins élevées en réponse à la faible abondance de sédiments fins (teneurs faibles en aluminium): secteur d'Elbeuf à Rouen, par exemple. Des teneurs élevées en fer (Oissel) ou en manganèse (Elbeuf, Rouen, Grand-Couronne) apparaissent parfois alors que les teneurs en aluminium restent faibles, suggérant l'influence d'apports artificiels.



**Dans les matières en suspension**

Les données disponibles sur les matières en suspension (environ 750 sur six stations, entre 1980 et 1998) n'ont pas permis une représentation analogue à celle utilisée pour les sédiments. Une moyenne des concentrations a été calculée dans chaque station et portée en fonction de la distance le long de l'estuaire (fig. 9). Les concentrations moyennes obtenues en fer et en manganèse (27 000-33 000 µg/g; 800-1 600 µg/g), comme celles en aluminium (32 000-41 000 µg/g), sont peu variables entre Poses et Honfleur. Une analyse plus complète des données montre que, dans chaque station, les concentrations ne présentent pas de tendance évolutive à long terme.

**Dans l'eau**

Les données disponibles sur les teneurs en fer et en manganèse dissous dans l'eau de la Seine (près de 850 entre 1977 et 1998) ont été moyennées dans chaque station et portées en fonction de la distance le long de l'estuaire. Comme déjà observé pour les matières en suspension, les teneurs varient peu d'amont en aval (fig. 10) : elles sont comprises entre 6 et 18 µg/l (à Oïssel) pour le fer, et entre 5 et 8 µg/l pour le manganèse. Les teneurs varient beaucoup en une station donnée mais ne présentent pas d'évolution générale à la croissance ou à la décroissance à long terme.

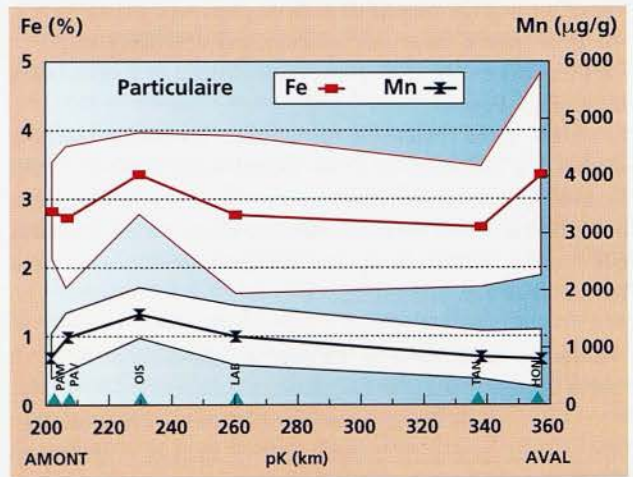
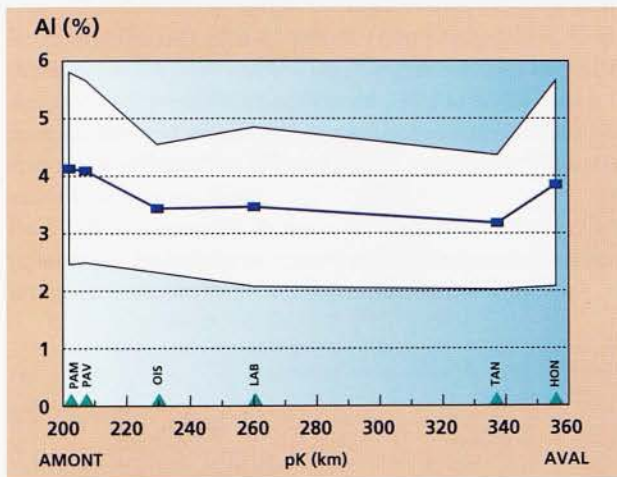


Figure 9 - Évolution amont-aval des teneurs moyennes (de 1980 à 1998) en aluminium, en fer et en manganèse dans les matières en suspension de la Seine; données du service de la navigation de la Seine. Les triangles verts représentent les stations de prélèvement : PAM : Poses amont; PAV : Poses aval; OIS : Oïssel; LAB : La Bouille; TAN : Tancarville; HON : Honfleur.

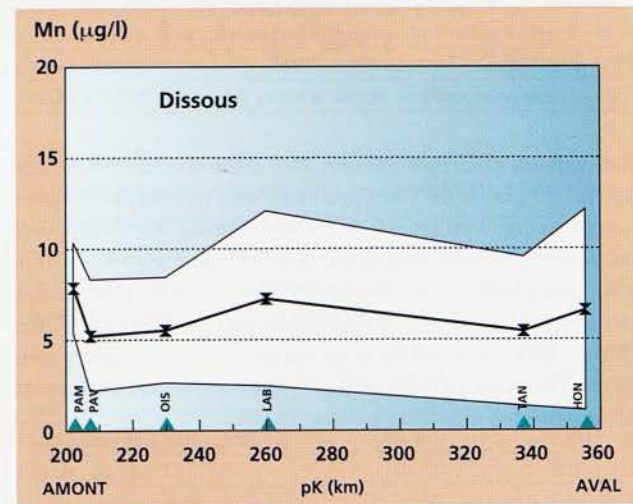
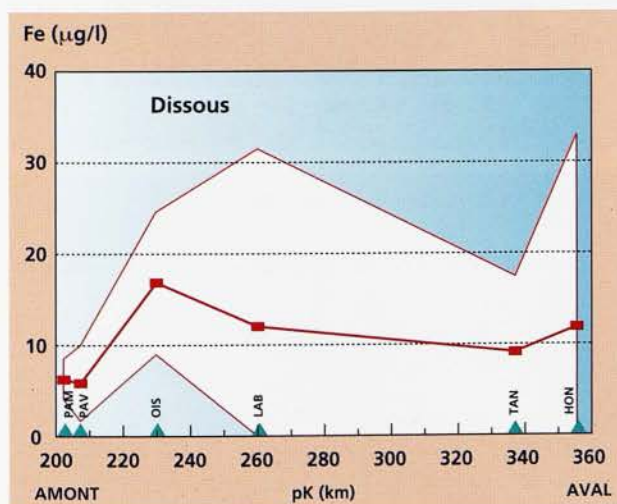


Figure 10 - Évolution amont-aval des teneurs moyennes (de 1977 à 1998) en fer et en manganèse dissous dans l'eau de la Seine; données du service de la navigation de la Seine. Les triangles verts représentent les stations de prélèvement : PAM : Poses amont; PAV : Poses aval; OIS : Oïssel; LAB : La Bouille; TAN : Tancarville; HON : Honfleur.

## Chapitre V

# Quelles quantités de fer et de manganèse la Seine apporte-t-elle à l'estuaire ?

Nous nous contenterons ici d'une estimation des quantités de fer et de manganèse apportées par la Seine à l'estuaire. Nous distinguerons les apports dissous des apports particuliers. Les quantités obtenues seront, par la suite, comparées à celles directement rejetées dans l'estuaire par les activités humaines.

Les données nécessaires à cette estimation sont :

- le débit liquide moyen de la Seine, soit 410 m<sup>3</sup>/s ;
- le débit solide moyen de la Seine, soit 650 000 t/an ;
- les teneurs en fer et en manganèse dissous et particuliers mesurées à Poses.

Le calcul a été réalisé en moyennant les concentrations mesurées à la station de Poses amont entre 1995 et 1998. En multipliant les concentrations en éléments dissous par le débit liquide et les concentrations en éléments particuliers par le débit solide, on obtient les quantités figurant dans les tableaux 1 et 2.

Tableau 1 - Flux de fer et de manganèse dissous apportés par la Seine à Poses pour un débit liquide moyen de 410 m<sup>3</sup>/s.

	Concentration moyenne à Poses (µg/l)	Flux annuels (t/an)
Fer dissous	7,2 ± 4,8	90 ± 60
Manganèse dissous	7,8 ± 2,5	100 ± 30

Tableau 2 - Flux de fer et de manganèse particuliers apportés par la Seine à Poses pour un débit solide moyen de 650 000 t/an.

	Concentration moyenne à Poses (µg/g)	Flux annuels (t/an)
Fer particulaire	28 000 ± 7 000	18 300 ± 4 600
Manganèse particulaire	850 ± 400	550 ± 260

Les valeurs obtenues doivent être considérées comme des ordres de grandeur. Elles prennent mal en compte les phénomènes paroxystiques\*. Nous retiendrons que les apports en fer et en manganèse dissous à l'estuaire sont du même ordre de grandeur tandis que les apports de fer particulaire sont trente fois supérieurs à ceux du manganèse particulaire. Enfin, les apports en fer et en manganèse particuliers sont respectivement environ 200 et 5 fois supérieurs aux apports de ces mêmes éléments à l'état dissous.



## Chapitre VI

### Quelles quantités de fer et de manganèse les activités humaines introduisent-elles dans la Seine en aval de Poses ?

En aval de Poses, les industries établies le long de la Seine sont nombreuses et variées. Les rejets en fer et en manganèse répertoriés sont principalement dus aux industries métallurgiques, à la fabrication des engrais et aux traitements de surface. Ces rejets sont en nette diminution ces dernières années comme le montre la figure 11 où sont données les quantités de fer et de manganèse rejetées dans l'embouchure, les rejets effectués plus en amont étant négligeables. Cette diminution est attribuable à un changement dans la qualité des matières premières utilisées en 1991 et 1992 puis à la mise en œuvre d'un procédé de retraitement permettant une épuration efficace des effluents de la principale industrie, avant leur rejet en Seine.

En 1998, les quantités de fer et de manganèse rejetées dans la Seine par les industries entre Poses et l'embouchure représentaient environ 10 % des flux totaux entrant à Poses.

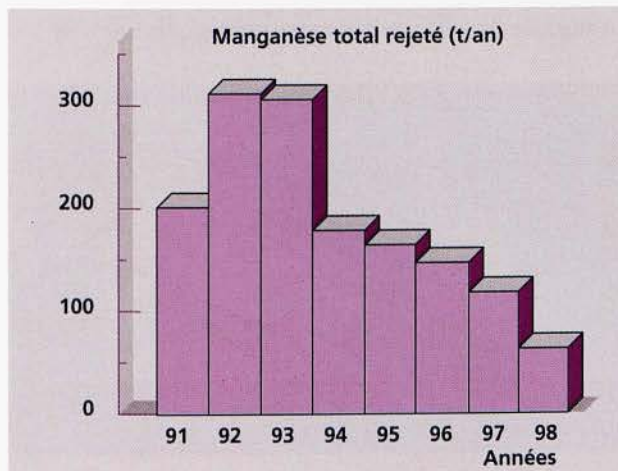
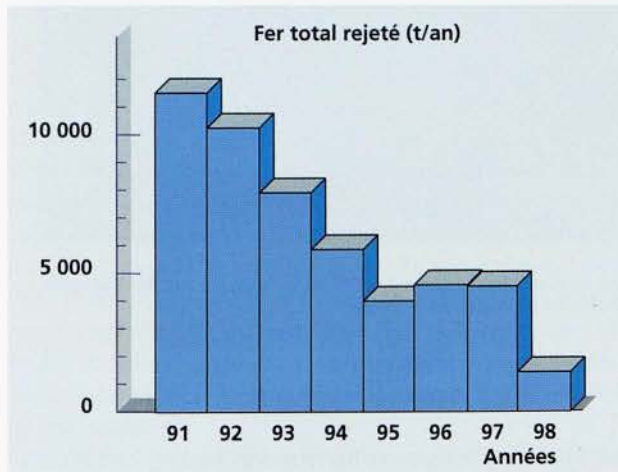


Figure 11 - Évolution des quantités de fer et de manganèse rejetées dans la Seine par les industries répertoriées entre Poses et l'embouchure.

## Chapitre VII

### Quelles quantités de fer et de manganèse sont imputables aux activités humaines dans les sédiments de la Seine ?

Nous avons vu que les quantités de fer et de manganèse d'origine anthropique injectées directement dans la Seine aval sont très inférieures à celles apportées par la Seine depuis l'amont. Il reste maintenant à répondre à la question suivante : quelle est la contribution anthropique dans les apports amont ?

On peut, pour ce faire, comparer les concentrations actuellement mesurées dans les particules en suspension à celles des sédiments fins déposés avant l'ère industrielle. Les teneurs en fer et en manganèse sont très dépendantes de la teneur en argiles (phyllosilicates) dans les échantillons analysés. L'aluminium, élément essentiellement contenu dans les argiles, est proportionnel à leur abondance. On a donc ramené les teneurs en fer et en manganèse mesurées dans des sédiments pré-industriels de Tourville-la-Rivière (Avoine *et al.*, 1986) et dans les matières en suspension actuelles à une même teneur en aluminium. La teneur moyenne en aluminium particulaire déterminée à la station Poses amont a été choisie comme référence : 4,1 %. La comparaison des valeurs montre que les teneurs mesurées dans les matières en suspension actuelles sont plus élevées que celles des sédiments pré-industriels (tab. 3). Les excès observés, rapportés aux teneurs totales, fournissent une estimation de la contribution anthropique à l'apport total introduit en amont. La prise en compte des apports dissous ne change pas d'une façon significative les résultats de ces estimations qui peuvent traduire autant des apports industriels que des modifications des processus de drainage du bassin versant liées à son anthropisation. Les flux anthropiques issus du bassin versant de la Seine pourraient donc être, respectivement, de l'ordre de 6 000 t/an et 300 t/an pour le fer et le manganèse.

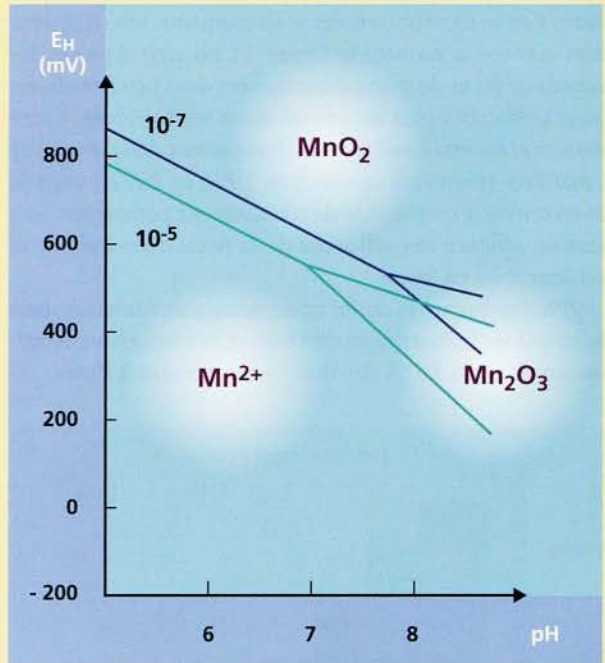
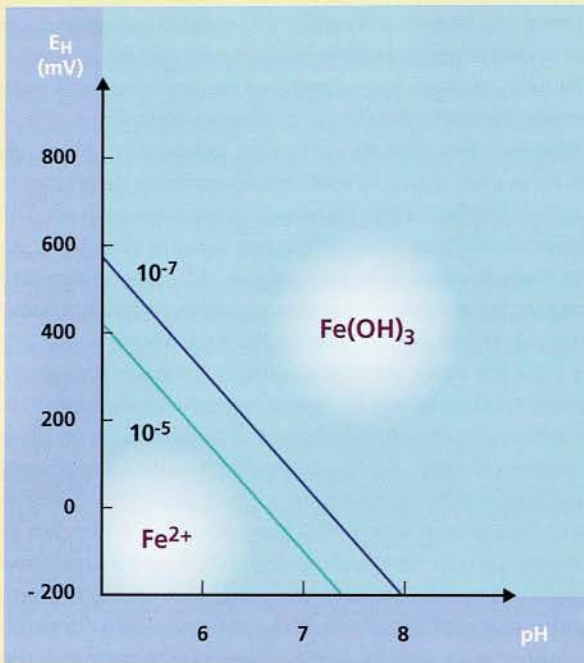
Tableau 3 - Comparaison entre les teneurs en fer et en manganèse mesurées dans les matières en suspension actuelles (moyenne entre 1995 et 1998 à la station de Poses amont) et celles de sédiments fins pré-industriels prélevés à Tourville-la-Rivière (Avoine *et al.*, 1986) ; teneurs normées à 4,1 % d'aluminium.

	Fer (µg/g)	Manganèse (µg/g)
Matières en suspension actuelles	28 000	850
Sédiments fins pré-industriels	17 800	390
Excès observé	10 200	460
Contribution anthropique (%)	36	54

### Chimie comparée du fer et du manganèse en milieu aqueux

À l'état dissous, le fer et le manganèse existent essentiellement au degré d'oxydation II. Dans les particules, ils peuvent prendre des degrés d'oxydation plus élevés (FeIII, MnIII, MnIV). Dans les milieux anoxiques (sédiments, en particulier), l'ensemble des degrés d'oxydation peut être observé. Les domaines d'existence des différentes espèces solubles et insolubles sont donnés sur la figure représentant les diagrammes simplifiés  $E_H = f(\text{pH})$ -potentiel redox en fonction du pH - pour des concentrations à l'état dissous de  $10^{-5}$  et  $10^{-7}$  mole par litre.

On peut noter, pour les deux métaux, qu'une augmentation de potentiel (milieu plus oxydant) et/ou de pH favorise la formation d'oxydes et d'hydroxydes peu solubles, ce qui entraîne une diminution de la concentration des métaux en solution. À l'inverse, lorsqu'on tend vers les milieux anoxiques ( $E_H$  plus faible), les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse deviennent instables : ils passent en partie en solution sous forme de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ . Cette dissolution peut être suivie d'une précipitation sous forme de carbonates, de sulfures, etc.



Diagrammes  $E_H = f(\text{pH})$  simplifiés du fer et du manganèse pour des concentrations en fer et manganèse dissous de  $10^{-5}$  et  $10^{-7}$  mol/l; les échelles de potentiel et de pH ont été volontairement réduites, mais elles englobent les gammes généralement observées sur le terrain.



## Chapitre VIII

# Comportement du fer et du manganèse dans la colonne d'eau au cours de leur transit estuarien

Les éléments apportés à l'estuaire subissent une évolution complexe en réponse aux conditions hydrodynamiques et physicochimiques contrastées qu'ils vont y rencontrer : dissolution, complexation, précipitation...

Pour détecter ces évolutions, conséquences des échanges entre les phases dissoutes et particulaires, il faut pouvoir mesurer les variations des concentrations dans la phase dissoute en fonction de la salinité.

### Conservativité\* et réactivité

En milieu estuarien, il est courant d'utiliser la notion de *conservativité*. Cette propriété est directement liée au phénomène de dilution. Les éléments dont la concentration ne dépend que de la dilution de l'eau du fleuve dans l'eau de mer sont dits *conservatifs*. Cette caractéristique implique qu'ils réagissent peu avec les constituants du milieu, les particules notamment ; ce seront donc aussi des éléments *peu ou pas réactifs*. Les éléments dont la concentration dans l'eau dépend, outre de la dilution, de réactions d'échange avec les particules (désorption ou adsorption) sont dits *non conservatifs et réactifs*. La salinité est un bon marqueur du mélange entre eau douce et eau salée. En d'autres termes, elle est proportionnelle à la quantité d'eau de mer contenue dans une eau estuarienne. Un mélange contenant 10 % d'eau douce contient 10 % d'élément conservatif d'origine fluviale. La concentration dans l'eau d'un tel élément tout au long de l'estuaire est strictement proportionnelle à la salinité (fig. 12). Tout écart à la droite de dilution, par excès ou par défaut, traduit la non-conservativité de l'élément, respectivement, par désorption ou adsorption.

Les figures 13 et 14 donnent un exemple d'évolution des teneurs en métaux (Fe et Mn) dissous et particulaires. L'allure générale des courbes montre que le fer et le manganèse

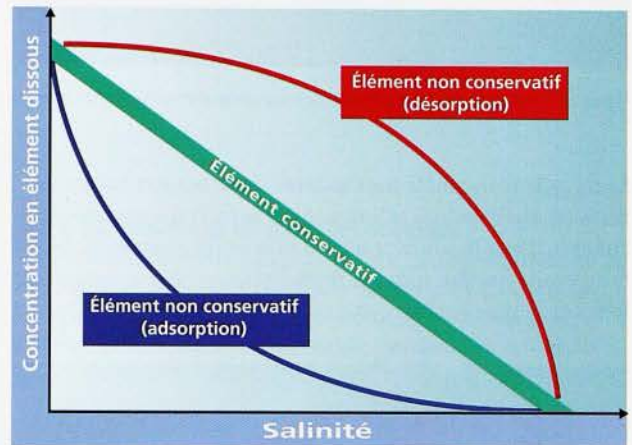


Figure 12 - Relations schématiques entre la concentration d'un élément conservatif ou non conservatif à l'état dissous et la salinité dans un estuaire ; cas où la concentration est plus élevée dans le fleuve ; le terme « adsorption » englobe tous les phénomènes responsables du passage des métaux de l'état dissous à l'état particulaire.

ont un comportement non conservatif dans l'estuaire de la Seine. Ce comportement est dû à la réactivité de ces éléments et met en évidence le rôle joué par la phase particulaire. La diminution de concentration, c'est-à-dire l'extraction des métaux de la colonne d'eau d'un élément dissous (ou l'augmentation, si l'on fait abstraction d'un rejet ou d'un apport dû aux eaux interstitielles\*), ne peut être due qu'à l'action de la phase particulaire. En effet, cette dernière se comporte comme un piège ou une source pour ces métaux qui s'échangent en permanence à l'interface solide-solution (fig. 15). Les quantités mises en jeu par ces processus d'échange, quoique décelables sans ambiguïté par l'analyse, sont relativement faibles et modifient peu la composition globale des particules ; c'est pourquoi on recherche plus volontiers leur empreinte dans l'eau.

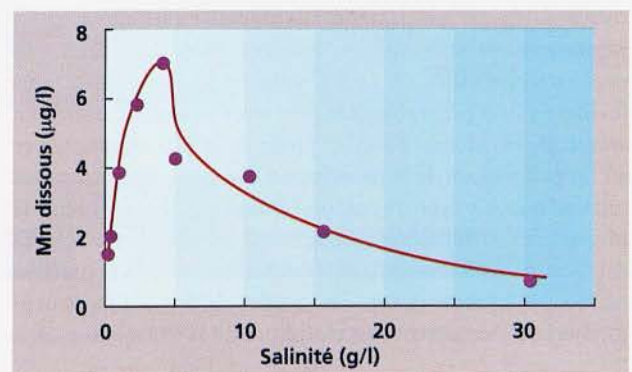
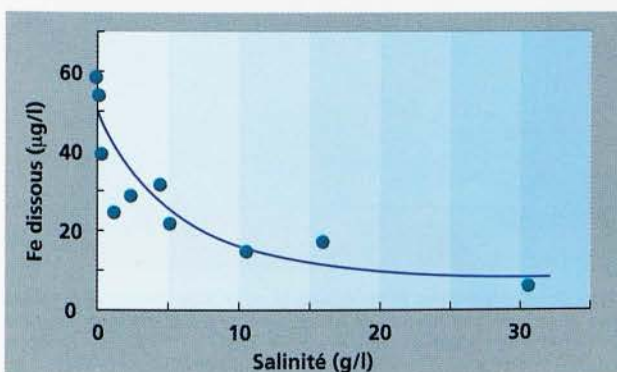


Figure 13 - Évolution des concentrations en manganèse et en fer dissous en fonction de la salinité (campagne 31 janvier 1995).



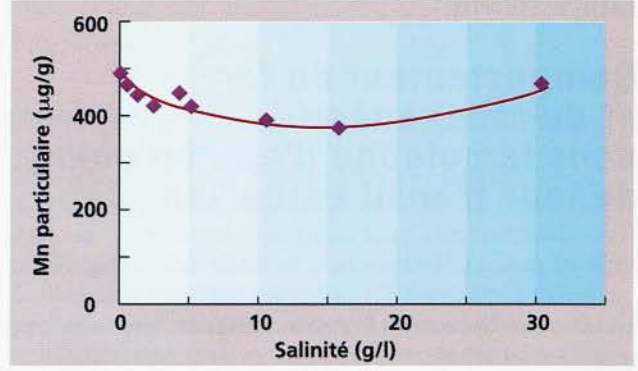
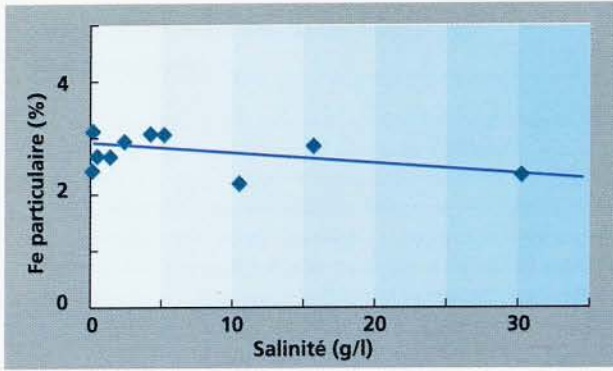


Figure 14 - Évolution des concentrations en manganèse et en fer particulaires en fonction de la salinité (campagne 31 janvier 1995).

Le fer et le manganèse sont souvent désorbés aux faibles salinités (aux très faibles salinités pour le fer) puis extraits de la colonne d'eau (adsorbés) quand la salinité augmente. Nous étudierons quelles sont les modalités, successivement pour le fer et le manganèse.

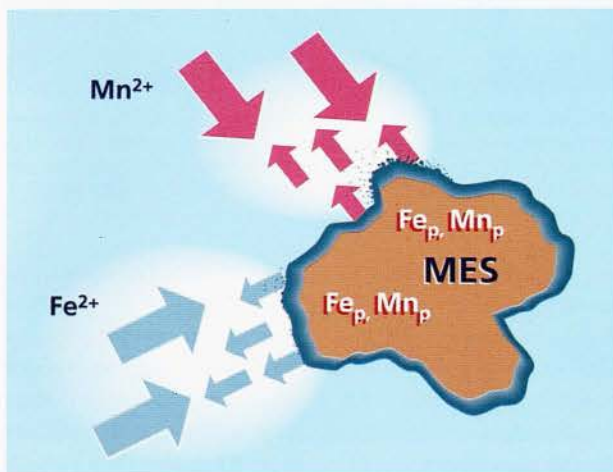


Figure 15 - Schéma de l'extraction à partir de l'eau ou du relargage vers l'eau du fer et du manganèse tirés des particules en suspension (MES) dans lesquelles ces éléments sont contenus à l'état particulaire, notés  $Fe_p$ ,  $Mn_p$ .

### Cas du fer

Dans les eaux de la Seine, les profils de concentrations en fer dissous s'écartent, de façon générale, de la courbe de dilution théorique, ce qui indique un comportement non conservatif pour cet élément. Les teneurs en fer chutent très rapidement dans les faibles salinités, puis plus lentement vers les fortes salinités. Le fer, stabilisé à l'état dissous sous forme de complexes organiques en eau douce, est donc extrait de la colonne d'eau au profit de la phase particulaire au fur et à mesure de la pénétration des eaux douces dans les eaux salines. Ce type de comportement a été observé dans la plupart des estuaires mondiaux. On attribue habituellement ce phénomène à la floculation des colloïdes\* et à la précipitation des hydroxydes et des oxydes de fer, conséquences directes de l'augmentation du pH et de la force ionique\*.

### Cas du manganèse

L'évolution de la concentration en manganèse dissous en fonction de la salinité montre un comportement non conservatif pour l'ensemble des campagnes réalisées dans l'estuaire de la Seine. Un maximum de concentration est observé à faible salinité. La localisation de ce maximum dépend des conditions physicochimiques et hydrodynamiques dans l'estuaire lors du prélèvement.

La non-conservativité du manganèse est due à deux phénomènes principaux : désorption, principalement dans les faibles salinités, et élimination de la colonne d'eau aux salinités intermédiaires. Pour expliquer l'excès de manganèse dissous aux faibles salinités, divers mécanismes ont été avancés : remise en suspension de sédiments superficiels suivie d'une dilution d'eau interstitielle, désorption et dissolution de certaines formes de manganèse particulaire comme les carbonates. Ces phénomènes ont été également décrits pour l'estuaire du Rhin. La diminution des concentrations en manganèse dissous observée tout au long de l'estuaire, au-delà de 5 g/l de salinité résulte, quant à elle, de la dilution des apports par les eaux marines et de processus réactifs conduisant à l'adsorption du manganèse dissous sur des particules en suspension : réactions d'oxydoréduction, de coprécipitation, de floculation.

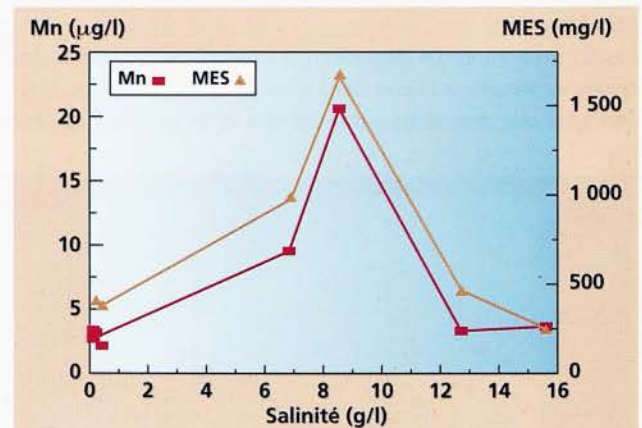


Figure 16 - Concentrations en Mn dissous et en MES en fonction de la salinité dans les eaux de fond au cours de la campagne de février 1995, par fort débit (2074 m<sup>3</sup>/s), fort coefficient (100) et estuaire agité.



L'implication potentielle de la remise en suspension de sédiments de surface dans la présence d'un maximum de concentration dans les faibles salinités a été montrée lors d'une campagne effectuée en période de crue et de fort coefficient de marée. Dans ces conditions exceptionnelles, les turbulences créées par la dynamique de marée et le débit du fleuve provoquent une remise en suspension inhabituelle de sédiments (pour les eaux du fond des concentrations en MES supérieures à 1 000 mg/l ont été observées). La figure 16 montre que, dans de telles conditions hydrodynamiques, il est fort probable que le pic de concentration en manganèse, observé pour les salinités de 7 et 9 g/l et corrélé avec le pic de concentration en MES, soit dû à la remise en suspension de sédiments superficiels par dilution du manganèse dissous

dans l'eau interstitielle et/ou désorption à partir des sédiments ainsi remobilisés.

Il convient d'insister sur le fait que les réactions invoquées sont souvent réversibles, de sorte que les échanges entre les phases dissoutes et particulaires qui en résultent peuvent se répéter un grand nombre de fois au cours du transit complexe des particules imposé par le régime macrotidal dans l'estuaire. Même si ces échanges ne se traduisent pas par une variation détectable des concentrations en éléments particulaires, leur caractère répétitif conduit à une modification progressive de la répartition du fer et du manganèse au sein des particules sédimentaires.

### Espèces particulaires, colloïdales et dissoutes

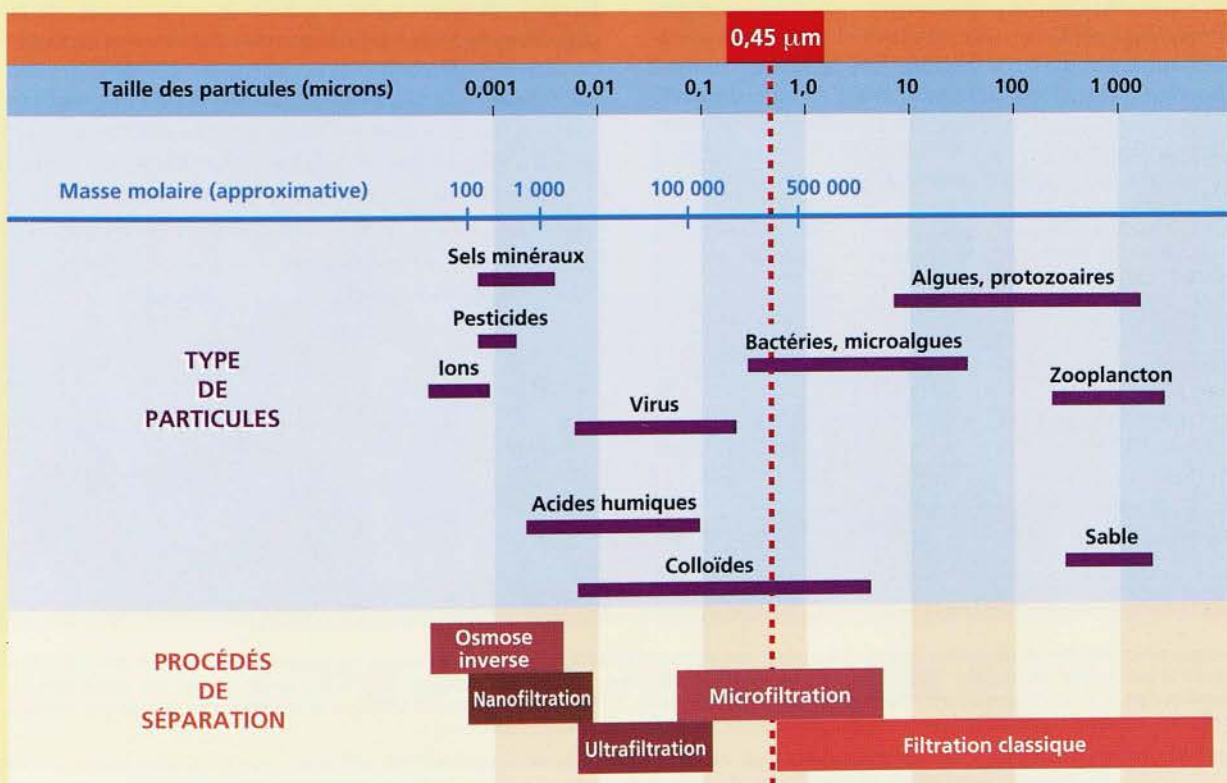
#### Où placer la frontière entre espèces dissoutes et espèces particulaires ?

En réalité, il n'y a pas de frontière entre les espèces dissoutes et les particules : le passage du soluble à l'insoluble est un *continuum*. Par commodité, on a fixé arbitrairement une limite à 0,45 micron ( $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{m}$ ) : elle peut varier selon la spécialité de l'utilisateur et la technique de filtration. Toute espèce retenue par une membrane filtrante de 0,45  $\mu\text{m}$  de diamètre de pores est dite particulaire.

#### Entre particulaire et dissous : les colloïdes

En chimie des milieux aquatiques, on a coutume de dénommer colloïdes la classe de particules dont la taille est comprise entre un nanomètre et un micromètre. Cette classe se situe donc entre le « dissous vrai » et le particulaire. La masse molaire\* d'un composé peut être exprimée en daltons, surtout dans le cas des molécules de masse importante (macromolécules, par exemple). Le dalton est la masse molaire de l'isotope  $^1\text{H}$  de l'hydrogène.

Les colloïdes ne sont pratiquement pas retenus lors d'une filtration classique et donc considérés comme solubles. La prise en compte des colloïdes impose l'utilisation de techniques de séparation plus délicates comme l'ultrafiltration.



Distribution en taille des différentes particules et colloïdes rencontrés dans le milieu naturel et procédés de séparation ; la barrière arbitraire soluble/insoluble (0,45  $\mu\text{m}$ ) est représentée sur la figure (d'après EDF, collection Électra).



### La chimie ultrapropre du prélèvement à la mesure

Le problème posé par l'analyse de traces, et de traces métalliques en particulier, est, à l'évidence, de déterminer avec précision des faibles quantités d'élément ! Il faut être certain d'obtenir, en fin de chaîne d'analyse, les teneurs réellement présentes dans l'échantillon initial et non introduites de manière plus ou moins fortuite au cours du prélèvement, de la conservation, du transport, voire de l'analyse elle-même. C'est le domaine de la chimie dite ultrapropre.

Les prélèvements d'échantillons naturels imposent un matériel spécifique : pour l'étude des métaux à l'état de traces, il faudra bannir tout matériel comportant des parties métalliques. Une méthode de prélèvement d'eau en vue de l'analyse des métaux (devenue classique ces dernières années) consiste à utiliser une pompe pneumatique en matériau inerte (Téflon); le tuyau, lesté par une gueuse adaptée (masse métallique enrobée dans un matériau inerte), est amené à la profondeur désirée à l'aide d'un câble en Kevlar. Les échantillons prélevés sont filtrés en ligne ou stockés dans des récipients en polyéthylène préalablement conditionnés. Ces échantillons, filtrés ou non, intègrent ensuite le reste de la chaîne analytique (à bord du navire ou à terre) où d'autres difficultés mieux maîtrisables doivent être prises en compte. Elles concernent successivement : le matériel, l'atmosphère ambiante, les réactifs utilisés, les opérateurs.

#### Le matériel

Tout le matériel utilisé (flaconnage, porte-filtres, tuyaux, etc.) doit être exempt de métaux et le plus inerte possible. Le matériau idéal est le Téflon mais, principalement pour des raisons de coût, on utilise une autre matière plastique, le polyéthylène. L'ensemble du matériel doit être décontaminé au préalable à l'aide d'acides ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ), puis rincé abondamment à l'eau ultrapure avant toute utilisation. Toutes les manipulations doivent être effectuées avec des gants en polyéthylène non talqués et des pinces en Téflon ou en plastique préalablement lavées et rincées (cas des membranes filtrantes).

### L'atmosphère ambiante

La manipulation des échantillons doit être réalisée sous atmosphère contrôlée (absence de poussières essentielle). L'idéal est de travailler en salle blanche mais, pour des raisons diverses (taille des bateaux, coûts, etc.), ce n'est pas toujours réalisable. Il est alors nécessaire de choisir un compromis : les hottes à flux laminaire qui fournissent un espace de travail à l'abri des poussières ambiantes.

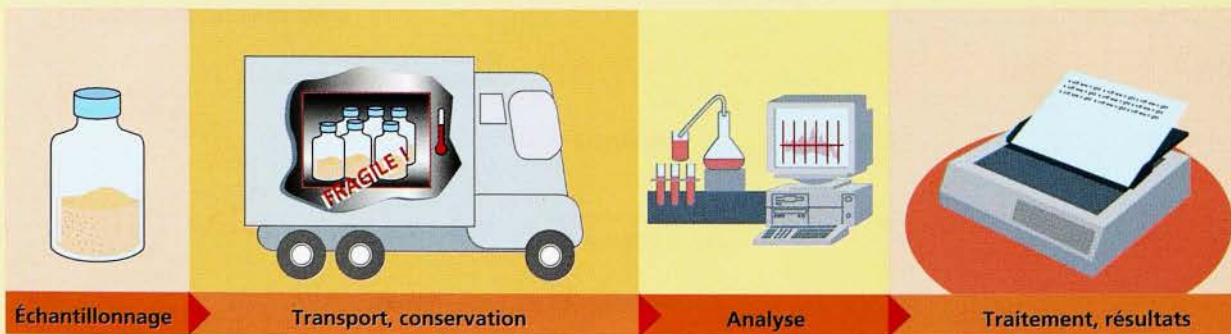
#### Les réactifs

Le traitement des échantillons impose souvent l'utilisation de réactifs. Ces derniers doivent être les plus purs possible. L'eau utilisée pour diverses opérations (lavages, dilutions, mises en solution) est considérée ici comme un véritable réactif; elle doit être de qualité Ultrapure et doit répondre à un certain nombre de critères pour l'analyse de traces (teneurs en métaux lourds, en particulier). L'eau distillée est déconseillée.

Les acides de qualité Suprapur ou Ultrapur sont employés dans le lavage du matériel et diverses opérations comme l'acidification, la minéralisation des solides, etc. Il est parfois nécessaire d'améliorer encore la qualité de ces acides, au laboratoire, par condensation de la vapeur à une température légèrement inférieure à la température d'ébullition (appareillage entièrement en Téflon). Les autres réactifs utilisés doivent être aussi de très bonne qualité. Malgré toutes les précautions prises, une contamination, même minime, est toujours possible. L'utilisation d'un blanc analytique est obligatoire.

#### Les opérateurs

L'analyse de traces est une spécialité qui demande, de la part des opérateurs, une très grande expérience et un esprit critique très développé. Il est indispensable de connaître « l'histoire » de l'échantillon. L'idéal est qu'une seule et même personne assume la responsabilité de toute la chaîne d'analyse : du prélèvement à l'interprétation des résultats.



Représentation simplifiée d'une chaîne d'analyse d'éléments à l'état de traces. En général, le nombre de chaînons est important, mais le plus fragile, celui dont dépend la valeur réelle des résultats, est le premier (prélèvement, échantillonnage, conservation éventuelle, etc.). Si le prélèvement n'est pas réalisé dans les règles de l'art, la suite du parcours analytique, quelles que soient les qualités de l'analyste et du matériel utilisé, ne pourra déboucher que sur des résultats médiocres. Les autres maillons, également délicats, dépendent de paramètres relativement maîtrisables.



### À quelles fractions sédimentaires le fer et le manganèse sont-ils liés ?

Un protocole d'extraction séquentielle a été appliqué à des particules et des sédiments de l'estuaire de la Seine (voir p. 18). Sur la figure 17, nous avons représenté les pourcentages de fer et de manganèse dans les différentes fractions issues de la méthode d'extraction séquentielle utilisée : fraction « échangeable et carbonatée » (CA), fraction « oxydes-hydroxydes » (OX), fraction « matière organique et sulfures » (OS) et fraction « résiduelle » (RE). Les exemples présentés correspondent à trois échantillons différents : des particules en suspension de la Seine, un sédiment de surface récolté sur une banquette latérale et un sédiment anoxique.

Les histogrammes de la figure 17 montrent une distribution comparable entre les différentes fractions pour les trois échantillons dans le cas du fer ; par contre, dans le cas du manganèse, une différence notable est observée :

- le fer se trouve principalement dans la fraction « résiduelle » (à plus de 70 %) et en partie dans les fractions « oxyde et carbonatée » ;

- le manganèse est partagé entre les quatre fractions ; il apparaît en abondance dans la fraction « échangeable et carbonatée » facilement mobilisable ; la quantité engagée dans cette fraction tend à augmenter dans les sédiments anoxiques.

Les résultats de cette répartition peuvent être confortés, tout au moins dans le cas du manganèse, en utilisant ses propriétés paramagnétiques\*. Des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE\*) indiquent la présence de manganèse associé aux carbonates. De plus, cette technique

permet d'identifier l'état d'oxydation du manganèse et la nature du réseau dans lequel il est inséré. On peut montrer ainsi que le manganèse au degré +2, très réactif, se trouve stabilisé par insertion dans la structure cristalline de la calcite. Ce type d'information offre maintenant la possibilité de décrire plus finement les processus et les espèces chimiques mis en jeu au cours des réactions d'échange (voir p. 19).

### Quels sont les mécanismes mis en cause dans les réactions d'échange ?

Les échanges entre les phases particulaires et dissoutes se produisent à l'interface eau-particules en suspension. Ces réactions d'échange sont difficiles à mettre en évidence par une simple analyse des teneurs contenues dans le matériel en suspension en raison des faibles quantités mises en jeu.

#### Cas du fer

Le fer présent en solution se trouve très majoritairement au degré d'oxydation +2. Sa présence est due soit à des rejets directs (activités anthropiques), soit à des réactions d'oxydo-réduction en phase hétérogène\* (oxydation des sulfures au voisinage de l'interface eau-sédiment, réduction d'oxydes, etc.) dépendant des conditions de pH et de  $E_H^*$ .

Le passage du fer de la solution à la phase particulaire peut s'expliquer par l'intervention de réactions d'oxydation de  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$  (les composés obtenus sont peu solubles) et par des processus impliquant la phase colloïdale. La figure 18 page 20 donne un exemple de teneur en « fer colloïdal » observée lors d'une campagne de prélèvement.

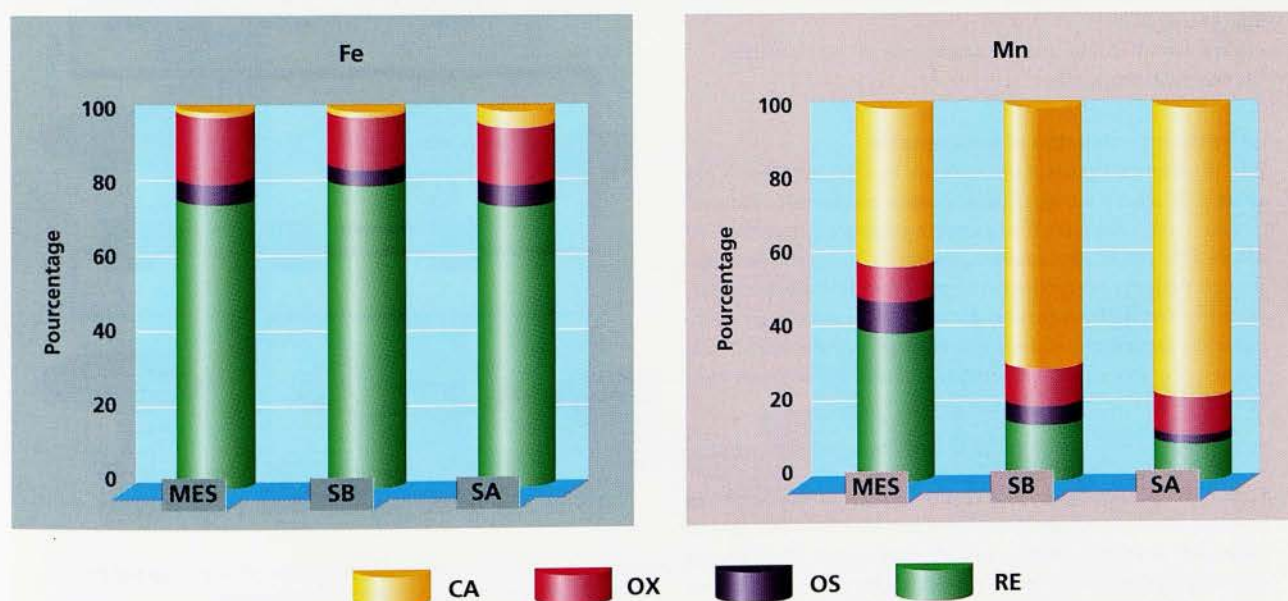


Figure 17 - Partition du manganèse et du fer à l'état particulaire dans différents types de particules : particules en suspension (MES), particules de banquette latérale (SB), sédiment anoxique (SA) ; CA : fraction échangeable et carbonatée ; OX : fraction oxydes-hydroxydes ; OS : fraction matière organique et sulfures ; RE : fraction résiduelle.



### Partition des métaux à l'état solide : notion d'extraction séquentielle

La phase solide (matière en suspension ou sédiment) est un milieu complexe constitué de particules d'origine continentale et marine. Elle est essentiellement composée de matériaux inorganiques (carbonates, argiles, aluminosilicates, oxydes de fer ou de manganèse...) et de matériaux d'origine biotique dont la nature et la concentration varient plus ou moins fortement avec le lieu, la profondeur (cas des sédiments) et la saison.

La connaissance des teneurs en métaux contenues dans les différents constituants minéraux ou organiques des sédiments, est un paramètre important dans l'étude générale de leur comportement dans le milieu aquatique. Ils n'y sont pas piégés de manière définitive : connaître leur mode d'association aux particules permet de mieux comprendre leur réactivité.

La carence des techniques analytiques de détermination des formes spécifiques de chaque métal dans la phase solide a conduit à l'utilisation de méthodes chimiques. Les extractions séquentielles, très controversées, constituent un outil intéressant pour l'identification des différentes formes d'un métal dans la phase solide. Le principe de la technique est basé sur des attaques successives qui permettent, par utilisation de réactifs de plus en plus agressifs, la dissolution d'une fraction sédimentaire sans attaquer les autres. Le nombre important de protocoles d'extraction met bien en relief les difficultés du problème et du choix de la technique à adopter. Les protocoles proposés diffèrent non seulement par le nombre de fractions mais également par l'ordre des fractions proposées.

On distingue, le plus souvent, quatre fractions :

- la fraction échangeable et carbonatée;
- la fraction liée aux oxydes et aux hydroxydes de fer et de manganèse;
- la fraction liée à la matière organique ou aux sulfures;
- la fraction résiduelle.

#### La fraction carbonatée et échangeable

Elle représente la partie des métaux facilement libérés par ajout d'un réactif susceptible de rentrer en compétition avec eux au niveau des sites d'adsorption présents à la surface du solide. Elle est, le plus souvent, assimilée aux carbonates qui sont en majeure partie des carbonates naturels tels la calcite, la dolomite ou l'aragonite. La mise en solution de cette phase est facilement réalisée par abaissement du pH à l'aide d'une solution d'acide acétique-acétate de sodium (pH voisin de 5).

#### La fraction oxydes et hydroxydes

Excellents pièges pour les métaux lourds, les oxydes et les hydroxydes de fer et de manganèse peuvent être détruits au moins en partie en jouant sur les conditions de pH et de potentiel redox du milieu. L'extraction de cette fraction est réalisée en milieu réducteur (chlorhydrate d'hydroxylamine,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{HCl}$ ) et acide (acide acétique,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

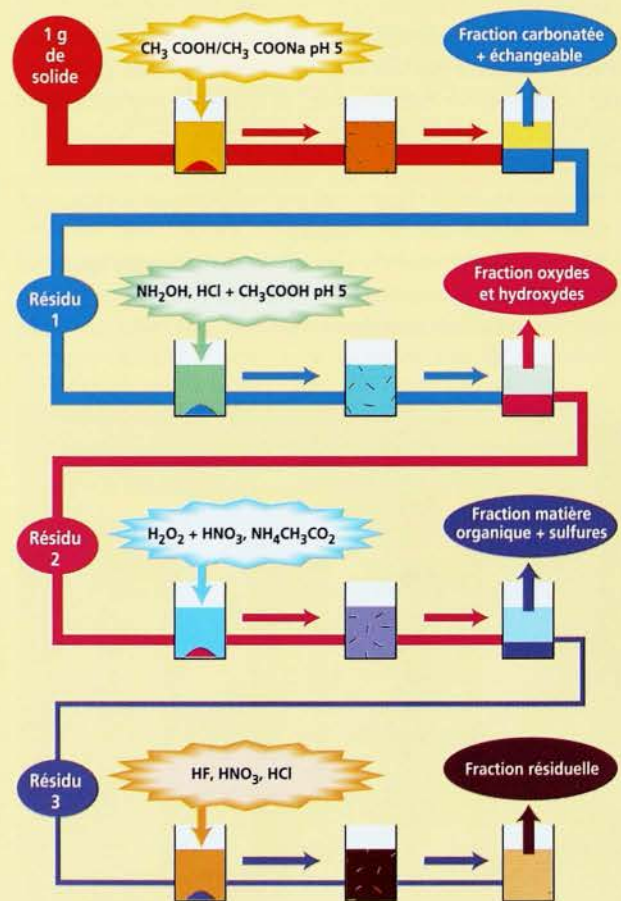
#### La fraction matière organique et sulfures

Les métaux traces, présents dans la phase solide, sont aussi liés aux sulfures et à diverses formes de matière organique : microorganismes vivants, matière organique dégradée, enduits organiques sur les particules minérales, etc. La libération des métaux liés à cette fraction est réalisée par dégradation la plus complète possible des molécules organiques par ajout de peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) dilué à 30 % à pH 2.

#### La fraction résiduelle

On y trouve tous les éléments qui ont résisté aux extractions précédentes. Elle est constituée principalement de particules cristallines argileuses, de minéraux à réseau cristallin stable. Les métaux qui y sont intégrés ont, de ce fait, une faible réactivité.

Les méthodes d'attaque chimique de cette phase mettent en œuvre des protocoles de minéralisation par des acides forts (acides fluorhydrique, nitrique, chlorhydrique, etc.).



Protocole d'extraction séquentielle utilisé pour déterminer les partitions du fer et du manganèse dans les particules sédimentaires.



## Notion de spéciation : l'exemple du manganèse

### Spéciation

Dans la pratique quotidienne des laboratoires d'analyse, la définition de la spéciation est la suivante : la spéciation est la répartition d'une entité chimique en ses différentes formes solubles (ions libres, complexes, etc.) et/ou insolubles. Ceci constitue une définition simplifiée.

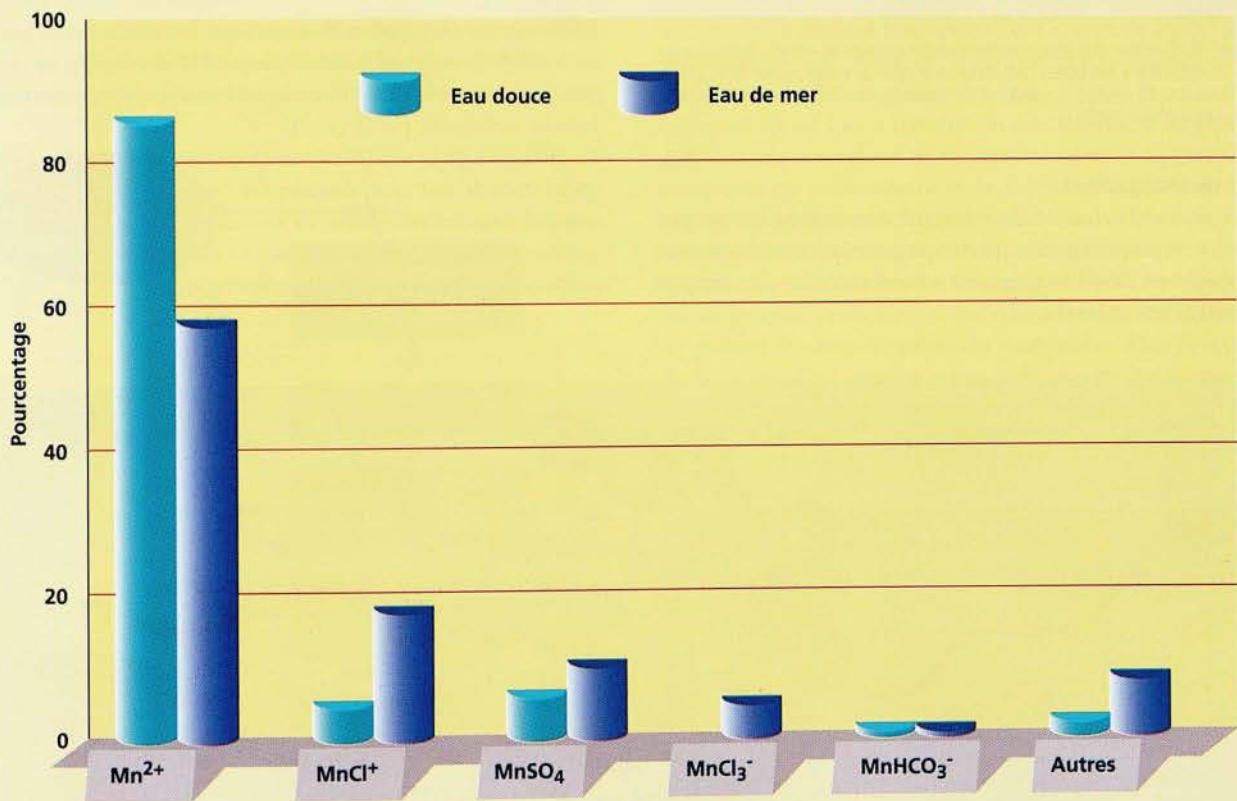
### L'exemple de la spéciation du manganèse dissous

En solution, le manganèse existe principalement au degré d'oxydation +2 ( $Mn^{2+}$ ) très réactif. Les autres formes (complexes inorganiques, organiques, etc.) sont très nombreuses :  $MnCl^+$ ,  $MnHCO_3^-$ ,  $MnOH^+$ ,  $MnSO_4$ ,  $MnHPO_4$ ... La liste ne peut être fixée de façon exhaustive ; de plus, la spéciation varie avec la salinité. Les méthodes de dosage classiques donnent la teneur en manganèse total dissous qui englobe, en général, les formes colloïdales (en grande partie non retenues par les membranes filtrantes classiques). Dans la Seine, les analyses effectuées ont montré que le manganèse est à moins de 10 % associé aux phases colloïdales. À titre d'exemple, on donne les spéciations du manganèse dissous en eau douce et en eau de mer.

### Comment détermine-t-on la spéciation d'un élément ?

En solution, les calculs thermodynamiques donnent accès à la répartition des différentes formes dissoutes d'un élément. Ces calculs ne nécessitent que la connaissance des concentrations totales des constituants du système aquatique (éléments majeurs :  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ..., mineurs :  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ... et complexants :  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ...) et des constantes de stabilité des complexes : pour un équilibre du type :  $A + B \rightleftharpoons AB$ , l'expression :  $\beta_{AB} = \frac{[AB]}{[A][B]}$ , où  $[AB]$ ,  $[A]$  et  $[B]$  sont respectivement les concentrations (ou, de manière plus rigoureuse, les activités) en  $AB$ ,  $A$  et  $B$ , est la constante de stabilité du complexe  $AB$ .

Dans les solides, les extractions séquentielles donnent des informations sur les phases porteuses des éléments à étudier. En général, dans les laboratoires spécialisés, la tendance actuelle est d'établir la spéciation à l'aide de techniques physicochimiques (chromatographies, résonance paramagnétique électronique, etc.) afin de lever, au moins en partie, l'empirisme inhérent à la plupart des méthodes classiques.



Comparaison entre les spéciations du manganèse dissous en eau douce et en eau de mer.

Le fer contenu dans la fraction inférieure à 0,45 µm (frontière arbitraire séparant le « soluble » de l'insoluble) est en partie associé à des colloïdes. Au contact de l'eau salée (estuaire), ces colloïdes flocculent (la charge de surface des colloïdes diminue, ce qui amoindrit la force de répulsion et rend possible leur agrégation) et forment des particules qui pourront être retenues sur les membranes filtrantes (pores de diamètre égal à 0,45 µm) et seront ainsi éliminées de la solution.

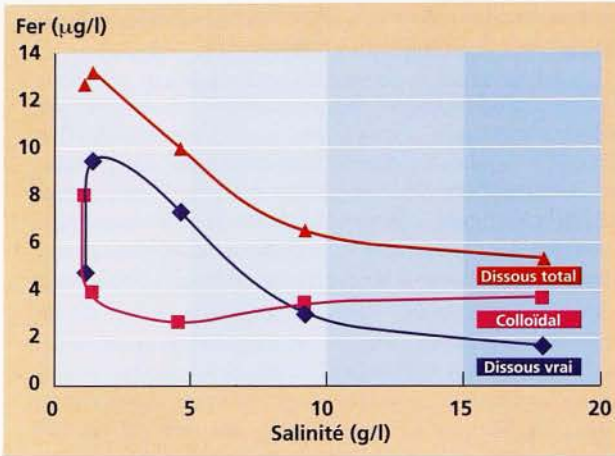
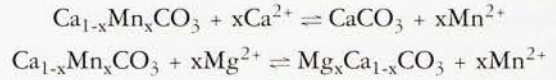


Figure 18 - Évolution des concentrations en fer colloïdal et en fer « dissous vrai ». Le « dissous vrai » est obtenu par différence entre la valeur en fer dissous total (filtration à 0,45 µm) et la valeur en fer colloïdal, mesurée après ultrafiltration (campagne d'avril 1997).

### Cas du manganèse

Ce n'est pas la totalité du manganèse contenu dans les particules en suspension qui participe aux réactions d'échanges hétérogènes. Seul le manganèse « faiblement lié » au support particulaire est impliqué.

Le manganèse libéré dans la colonne d'eau est celui qui est présent dans la fraction « échangeable et carbonatée » mise en évidence par la méthode des extractions séquentielles et par RPE. La libération est facilitée par des réactions de complexation par des ligands organiques et/ou inorganiques, ou par des réactions de substitution entre le manganèse inséré dans la calcite et les ions calcium  $Ca^{2+}$  ou magnésium  $Mg^{2+}$ , schématisées par les équilibres suivants et la figure 19 :



La contribution de la phase colloïdale, dans les processus d'échange du manganèse, est négligeable (moins de 10 % du manganèse « dissous » observé lors des campagnes réalisées). Les connaissances acquises sur le manganèse, sur son comportement dans l'estuaire mais aussi sur ses modes d'association aux particules permettent maintenant d'envisager la construction d'un modèle chimique rendant compte de sa réactivité.

### Un modèle chimique pour décrire le comportement du manganèse dans l'estuaire de la Seine

La teneur en manganèse dissous dans l'estuaire de la Seine dépend de nombreux paramètres, mais elle n'est pas due, pour autant, au hasard : elle est, en conséquence, potentiellement prévisible par le calcul.

La difficulté de la modélisation chimique réside principalement dans le fait que, comme on ne peut pas prendre en compte tous les composés, ni toutes les réactions dans lesquelles ils sont impliqués, il faut se contenter d'un modèle volontairement simplifié, mais opérationnel.

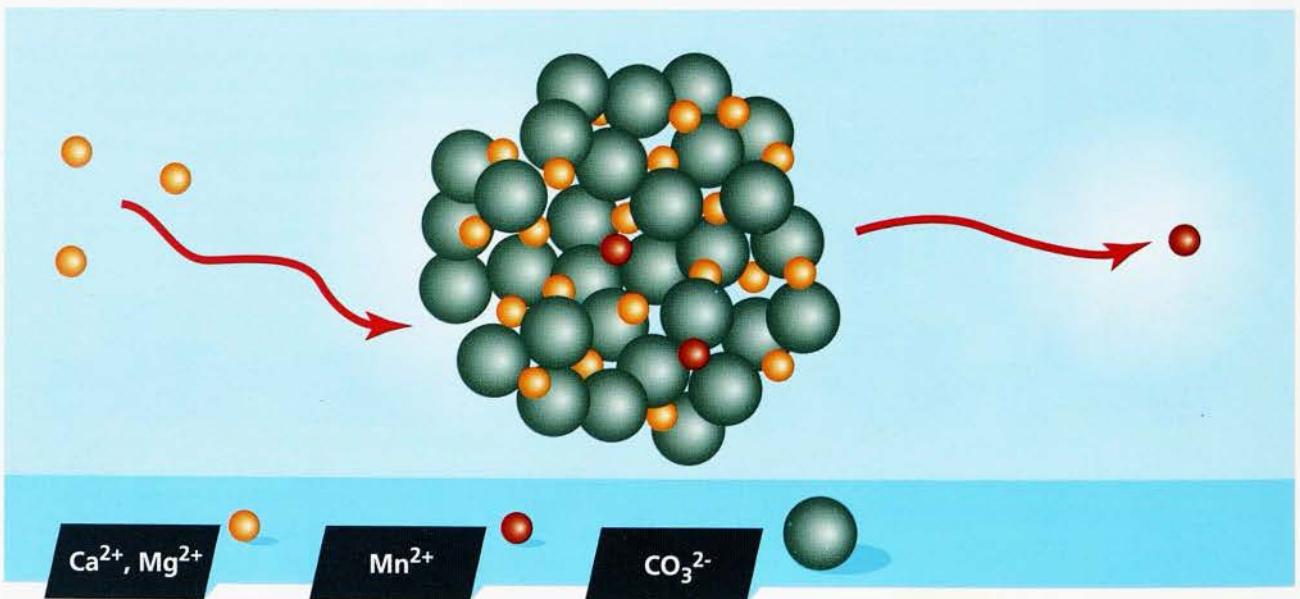


Figure 19 - Représentation schématique des équilibres rendant compte de la libération de  $Mn^{2+}$  inséré dans la calcite, par échange d'ions  $Ca^{2+}$  et/ou  $Mg^{2+}$ .



Pour lancer le calcul, on doit entrer des données que le modèle n'a pas vocation à calculer :

- le pH, l'oxygène dissous et la salinité (c'est-à-dire les concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ), etc. ;
- la concentration et la composition des matières en suspension : seule la teneur en manganèse engagé dans la fraction échangeable et carbonatée a été prise en compte dans les calculs ;
- les principaux complexes susceptibles d'exister en solution (complexes du manganèse et des éléments majeurs) tels que chlorures, sulfates, carbonates et bicarbonates\*, hydroxydes, phosphates, etc. ;
- les réactions de précipitation et de dissolution impliquant différentes espèces minérales : dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ), huntite ( $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ ), bassanite ( $\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), whitlockite ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), nesquehonite ( $\text{Mg}(\text{HCO}_3)\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), rhodochrosite ( $\text{MnCO}_3$ ), etc. ;
- enfin, des phénomènes de complexation de surface décrivant les liaisons MES-métal. Comme les réactions s'effectuent à partir des sites de surface, on a dû mettre au point une méthode originale de détermination de la concentration totale en sites de surface et de la constante globale de complexation correspondante.

Les calculs effectués sur microordinateur permettent d'établir la spéciation\* du manganèse dissous en fonction des paramètres de terrain. La figure 20 représente les étapes du

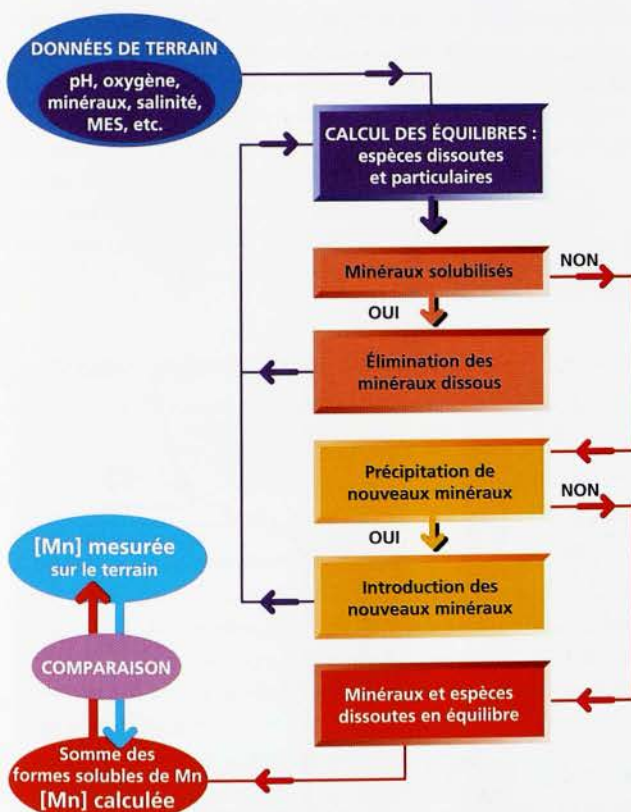


Figure 20 - Représentation schématique du principe de calcul thermodynamique de l'ensemble des espèces solubles et insolubles compatibles avec les conditions physicochimiques relevées sur le terrain (calcul utilisé pour simuler le comportement du manganèse dans l'estuaire de la Seine).

calcul thermodynamique de la concentration en manganèse dissous dans l'estuaire. Cette concentration, obtenue en faisant la somme de toutes les formes solubles du manganèse calculées, est censée représenter la valeur obtenue par analyse (spectrométrie d'absorption atomique électrothermique) des échantillons prélevés.

La première étape consiste à calculer la répartition des espèces dissoutes et particulaires (spéciation). Si, au cours de ce calcul, un (ou plusieurs) des minéraux introduits initialement est (sont) soluble (s), il est (ou ils sont) éliminé(s) de la liste des constituants du système et le calcul est réinitialisé. La calcite est un cas particulier. Nous avons introduit un retard à sa dissolution afin de simuler la sursaturation généralement observée dans le milieu naturel. Dans le cas contraire, un test est effectué afin de vérifier s'il y a précipitation ou non de nouveaux minéraux. Si le cas se présente, ces minéraux sont introduits et le cycle de calcul est relancé.

En l'absence de nouveaux composés solides, le calcul conduit à un ensemble d'espèces solubles et insolubles, compatible avec les conditions imposées. Le calcul de la concentration en manganèse total dissous ( $\text{Mn}^{2+}$  « libre » +  $\text{MnCl}^+$  +  $\text{MnSO}_4$  +  $\text{MnHCO}_3$  + etc.), seule grandeur accessible par la technique analytique utilisée, est alors effectué. La comparaison de cette valeur calculée à celle réellement trouvée sur le terrain devient ainsi possible. Ce type de calcul a été réalisé, point par point, de la salinité 0 à la salinité maximale observée lors du prélèvement.

La figure 21 où l'on a reporté, en fonction de la salinité, le profil de concentration en manganèse observé le jour de la campagne de prélèvement et la valeur calculée donne un exemple d'application. La concordance entre les valeurs de concentration en manganèse relevées sur le terrain et les valeurs calculées est bonne, ce qui conforte le modèle chimique simple choisi. Ce résultat est intéressant car il permet de prévoir le comportement du manganèse dans l'estuaire de la Seine. Ce travail a permis de mettre au point une méthodologie potentiellement transférable à des contaminants métalliques.

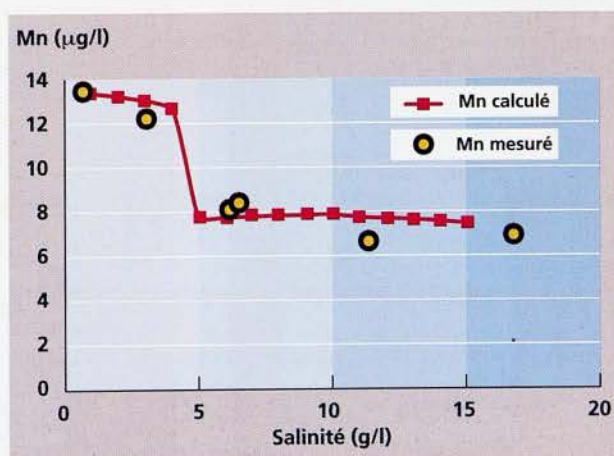


Figure 21 - Comparaison des teneurs en manganèse dissous mesurées (campagne de février 1997) et calculées par le modèle, portées en fonction de la salinité.



## Chapitre IX

### Les sédiments anoxiques : un milieu confiné et réactif

Un raisonnement hâtif pourrait porter à croire qu'après leur enfouissement, qui est d'ailleurs rarement définitif en estuaire, les particules et les éléments métalliques qu'elles véhiculent ne subissent plus aucune évolution. Il n'en est rien, bien au contraire. Les dépôts sédimentaires constituent un milieu encore plus réactif que la colonne d'eau, pour une raison au moins : toutes les espèces chimiques, initialement présentes ou produites dans les phases dissoutes et particulaires, y restent essentiellement confinées. Nous allons tenter dans la suite de pénétrer ce milieu complexe dans lequel interagissent intimement l'activité bactérienne et la formation de nouveaux minéraux conduisant ainsi à une véritable incubation des particules sédimentaires.

#### Confinement et diagenèse

Quelle est la différence entre eau libre et sédiment déposé ? La quantité de particules sédimentaires dans un volume donné !

La masse des particules contenues dans un litre d'eau de la Seine peut varier entre quelques milligrammes et quelques grammes ; elle peut atteindre plusieurs centaines de grammes par litre de sédiment déposé. Cette constatation simple a plusieurs conséquences :

- si l'on néglige, en première approximation, les processus de bioturbation\* et de compaction du sédiment après dépôt, les particules sédimentaires sont immobiles par rapport à l'eau, dite eau interstitielle, qui les imbibe ;
- les espèces dissoutes émises en solution par les particules migrent par diffusion essentiellement ;

- notamment dans le cas de sédiments fins, les échanges avec l'eau libre sont très faibles et un confinement s'établit. L'interface eau-sédiment est la limite entre deux milieux aux caractéristiques physicochimiques très contrastées évoluant presque indépendamment ;

- il apparaît alors, dans l'eau interstitielle, des gradients de concentration importants liés à la production ou à la consommation d'espèces dissoutes de part et d'autre de l'interface eau-sédiment.

Le terme diagenèse précoce\* recouvre l'ensemble des processus physiques, chimiques et biologiques qui se déroulent au sein des sédiments immédiatement après leur dépôt. Sur le plan chimique, la diagenèse précoce des sédiments est dominée par la dégradation de la matière organique à laquelle la flore bactérienne contribue activement. Nous allons voir comment.

#### La dégradation de la matière organique : séquence des réactions mises en jeu et conséquences sur le milieu interstitiel

Après enfouissement dans les sédiments, la matière organique subit une dégradation progressive pilotée par des processus d'oxydoréduction et catalysée par l'activité bactérienne. Il en résulte une oxydation de la matière organique. Chaque étape fait intervenir un donneur d'électron (le réducteur, ici le carbone organique) qui sera oxydé et un accepteur d'électron (l'oxydant) qui sera réduit. Nous passons en revue, ci-après, ces réactions d'oxydoréduction (voir aussi p. 23).

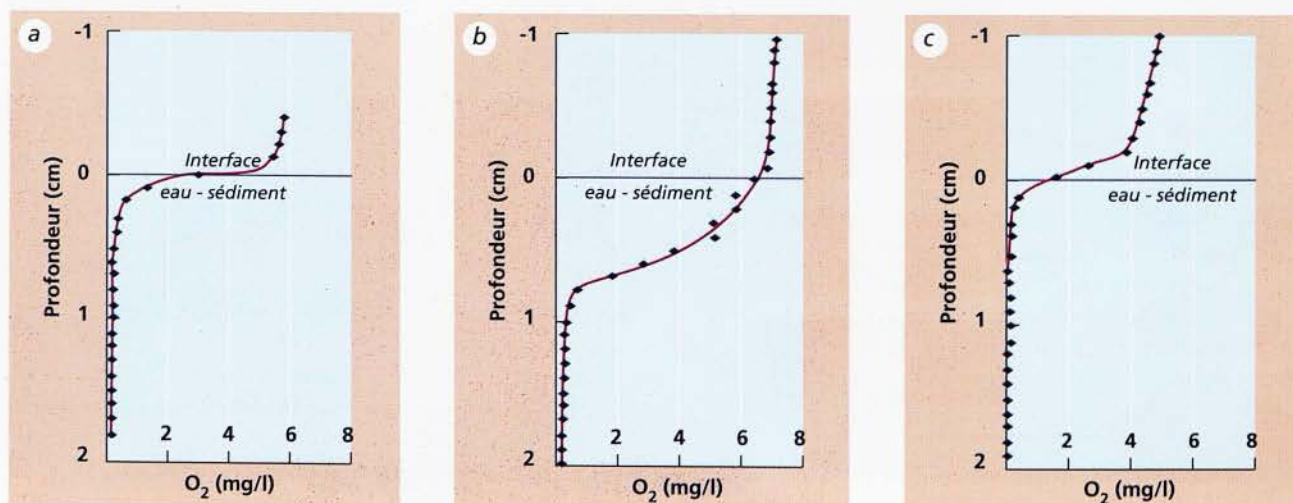


Figure 22 - Distribution verticale des concentrations en oxygène dissous dans les eaux interstitielles de sédiments vaseux prélevés dans l'estuaire au printemps 1995 ; a : Tancarville ; b : pont de Normandie ; c : rade de la Carosse.

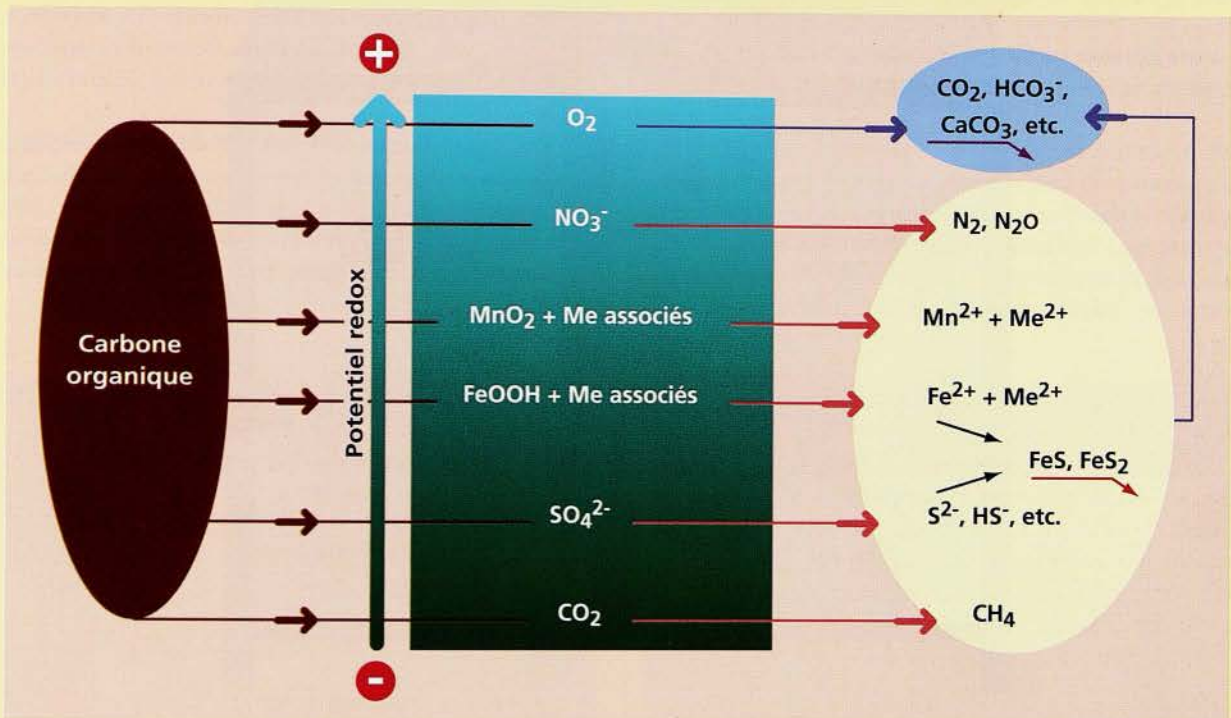


### La dégradation de la matière organique

Dans un système aquatique et, en particulier, dans un milieu confiné (sédiments par exemple), une succession d'agents oxydants (accepteurs d'électrons) peut être décrite lors de la dégradation (oxydation) bactérienne de la matière organique. La matière organique est en premier lieu oxydée par l'oxygène présent. En milieu confiné, la quantité d'oxygène est rapidement consommée avant que la totalité du carbone organique n'ait été oxydée. La réaction de dégradation se poursuit alors par consommation d'autres accepteurs d'électrons comme les nitrates, les oxydes métalliques (de fer et de manganèse) et les sulfates, en l'absence de perturbations extérieures (remaniement du sédiment par exemple).

Dans cette succession de réactions d'oxydoréduction, l'étape de la réduction des oxydes métalliques (Fe et Mn) est intéressante. En effet, dans le cas (le plus fréquent) où la réaction

n'est pas limitée par la quantité de matière organique, l'oxydation de cette dernière par l'oxygène, puis par les nitrates, impose un potentiel où les oxydes métalliques se réduisent à leur tour (les métaux passent en solution au degré +2 :  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ ). À ce stade, les métaux entraînés (Me associés : Cd, Cu, Pb, Hg, etc.) lors de la formation de ces oxydes métalliques dans la colonne d'eau se trouvent libérés et deviennent éventuellement biodisponibles. Quand les potentiels décroissent et atteignent les valeurs où les sulfates à leur tour interviennent, il y a formation de  $\text{HS}^-$  et  $\text{S}^{2-}$  qui donne lieu à la précipitation de sulfures insolubles ( $\text{FeS}$  et sulfures des métaux associés) qui peuvent rester piégés dans le sédiment ou être réoxydés s'il n'y a pas remaniement du sédiment. Les métaux associés participent ainsi à un cycle dans lequel le fer joue un rôle central.



Représentation schématique de la dégradation biogéochimique (oxydations souvent facilitées par la présence de bactéries) de la matière organique en fonction de la profondeur (le milieu devenant de plus en plus anoxique). Les réactions se succèdent dans l'ordre suivant : consommation de l'oxygène, dénitrification, réduction des oxydes de manganèse, réduction des oxydes de fer, réduction des sulfates et enfin, méthanogenèse.

#### L'oxygène est le premier consommé

L'oxygène dissous dans l'eau interstitielle est activement consommé par les processus de dégradation de la matière organique. Sa réduction constitue la première étape de la dégradation de la matière organique que l'on peut résumer par la réaction simple :



où  $\text{CH}_2\text{O}$  représente la matière organique. Dans les sédiments fins, l'oxygène diffuse mal à partir de l'eau sus-jacente, de sorte que l'oxygène disparaît totalement de l'eau intersti-

tielle dès les premiers millimètres sous l'interface eau-sédiment (fig. 22 p. 22).

#### Les nitrates participent à l'oxydation du carbone organique

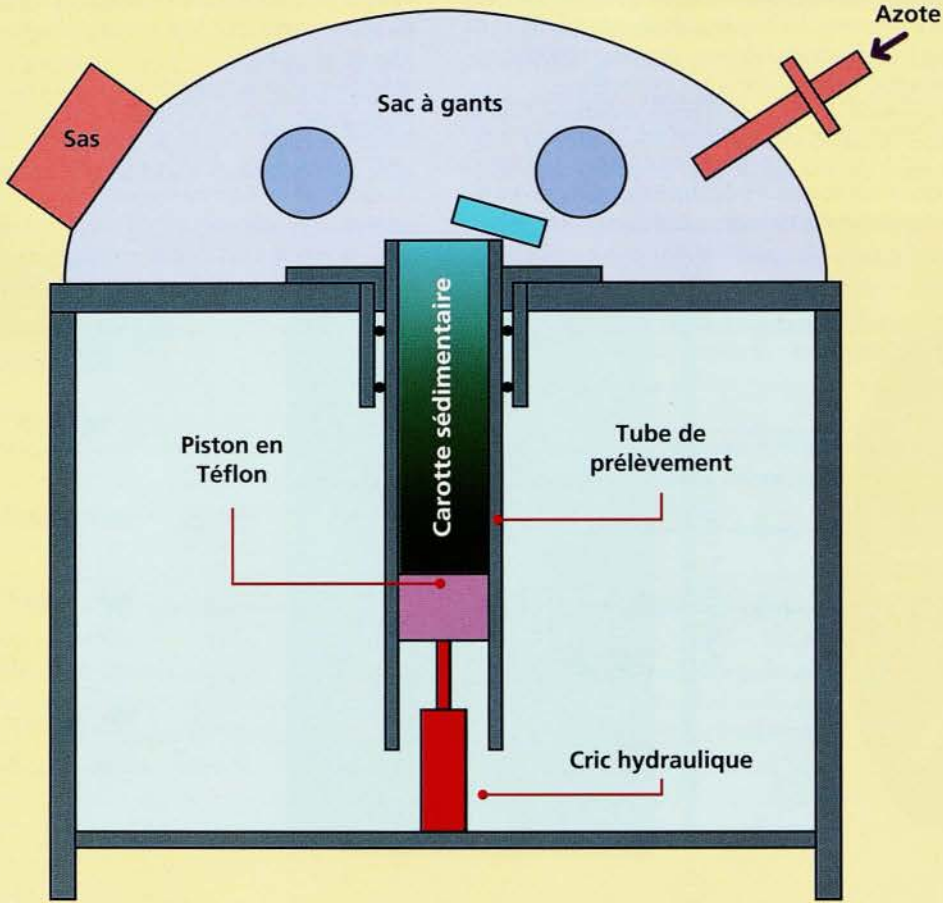
L'azote est apporté au sédiment par la matière organique. Cet azote organique conduit, par hydrolyse, à la production d'ion ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) qui peut, à son tour, être oxydé par les bactéries en nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) puis en nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ). Si le milieu est légèrement réducteur, les nitrates sont réduits en azote gazeux par les bactéries dénitrifiantes.



**L'extraction des eaux interstitielles sous atmosphère inerte**

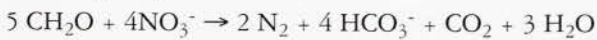
L'étude de phases sensibles comme les ions ferreux, les sulfures de fer ou d'autres métaux impose un travail en atmosphère inerte. La figure représente un dispositif permettant ce type de manipulation. La carotte sédimentaire, contenue dans le tube de prélèvement dont l'extrémité inférieure a été obturée par un piston en Téflon, est placée sur un support

relié à un sac à gants en polyéthylène pouvant être rempli d'un gaz inerte (azote). Le piston est déplacé à l'aide d'un cric, ce qui permet de contrôler l'extrusion et le découpage de la carotte en tronçons d'épaisseurs variables à l'abri de l'oxygène de l'air tout en la maintenant en position verticale pour limiter les perturbations. Chaque tronçon est stocké sous azote dans des tubes à centrifuger. Les eaux interstitielles sont séparées par centrifugation. Toutes ces manipulations sont effectuées immédiatement après le prélèvement.



Dispositif permettant le découpage d'une carotte sédimentaire sous atmosphère inerte en vue de l'extraction des eaux interstitielles ou de l'analyse de phases particulaires sensibles à l'oxydation (sulfures).

La réduction des nitrates s'accompagne d'une oxydation du carbone organique selon la réaction suivante :

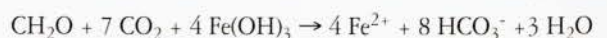
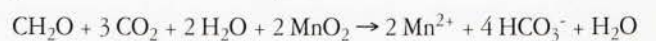


L'azote passe du degré d'oxydation +V au degré d'oxydation 0 (réduction) tandis que le carbone passe du degré d'oxydation 0 au degré d'oxydation +IV dans  $\text{CO}_2$  ou  $\text{HCO}_3^-$  (oxydation).

**Les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse sont libérés en solution**

En l'absence d'oxygène et de nitrates, les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse sont les oxydants les plus puissants. Le fer et le manganèse sont présents dans le sédi-

ment sous forme d'enduits minéraux composés d'un mélange complexe d'oxydes et d'hydroxydes souvent mal cristallisés. Dans les nouvelles conditions induites par la dégradation de plus en plus avancée de la matière organique, les oxydes de manganèse (valences +III et +IV) et de fer (valence +III) deviennent instables. Le manganèse et le fer sont réduits à l'état d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ , solubles qui apparaissent dans l'eau interstitielle. Les concentrations induites peuvent être très élevées, jusqu'à quelques milligrammes par litre pour le manganèse et quelques dizaines de milligrammes par litre pour le fer. Ces réactions peuvent s'écrire :





La figure 23 montre la distribution verticale des concentrations en fer et en manganèse dissous dans les eaux interstitielles de quelques carottes prélevées dans l'estuaire aval. Les concentrations les plus élevées sont généralement atteintes à quelques centimètres sous l'interface eau-sédiment : jusqu'à 40 mg/l pour le fer et près de 7 mg/l pour le manganèse. Quand on laisse un échantillon d'eau interstitielle à l'air libre, le fer dissous ( $\text{Fe}^{2+}$ ) s'oxyde à l'état d'hydroxyde de fer III. Une couleur rouille, parfaitement visible à l'œil nu, apparaît dans le flacon. C'est l'évidence visuelle d'un processus de précipitation du fer dont nous montrerons, plus loin, en quoi il peut influencer le devenir des métaux traces.

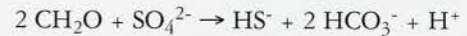
Plus bas dans les carottes, les concentrations en fer et en manganèse dissous diminuent fortement en réponse à des interactions des phases dissoutes avec certaines phases minérales décrites dans la section suivante.

Près de l'interface eau-sédiment, des phénomènes de diffusion tendent à faire migrer les ions solubles vers la surface du sédiment en contact avec l'eau libre où ces ions sont présents à l'état de microtraces.

#### Les sulfates sont réduits à leur tour en sulfures

Les sulfates et, dans une moindre mesure, la matière organique, constituent la principale source de soufre disponible dans les eaux interstitielles. La réduction des sulfates ne peut s'opérer que sous l'action de bactéries dites sulfato-

réductrices (voir p. 27) et en l'absence d'oxygène, selon la réaction suivante :



Le soufre passe du degré d'oxydation +VI dans  $\text{SO}_4^{2-}$  au degré d'oxydation -II dans  $\text{HS}^-$  (réduction) tandis que le carbone passe du degré d'oxydation 0 au degré d'oxydation +IV dans  $\text{HCO}_3^-$  (oxydation). Cette réaction produit des bicarbonates et des sulfures sous la forme  $\text{HS}^-$ , espèce la plus probable à pH8. La diminution des concentrations en sulfates en profondeur a été observée dans certaines carottes prélevées dans l'estuaire aval (fig. 24 p. 26).

Les réactions qui viennent d'être décrites ont en commun la production de carbone minéral, gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ) et ions bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ). Ces derniers contribuent à augmenter l'alcalinité de l'eau interstitielle. Cette caractéristique a pu être observée dans certains cas (fig. 24 p. 26).

#### Pourquoi le fer et le manganèse dissous produits sous l'interface eau-sédiment disparaissent-ils en profondeur ?

Certains processus peuvent limiter les concentrations en fer et en manganèse dissous. La présence dans l'eau interstitielle de quantités croissantes de ces métaux et d'espèces chimiques réactives, telles que carbonates, sulfures, phosphates, peut entraîner la précipitation de nouvelles phases minérales, dites phases néoformées ou authigènes\*, voici comment.

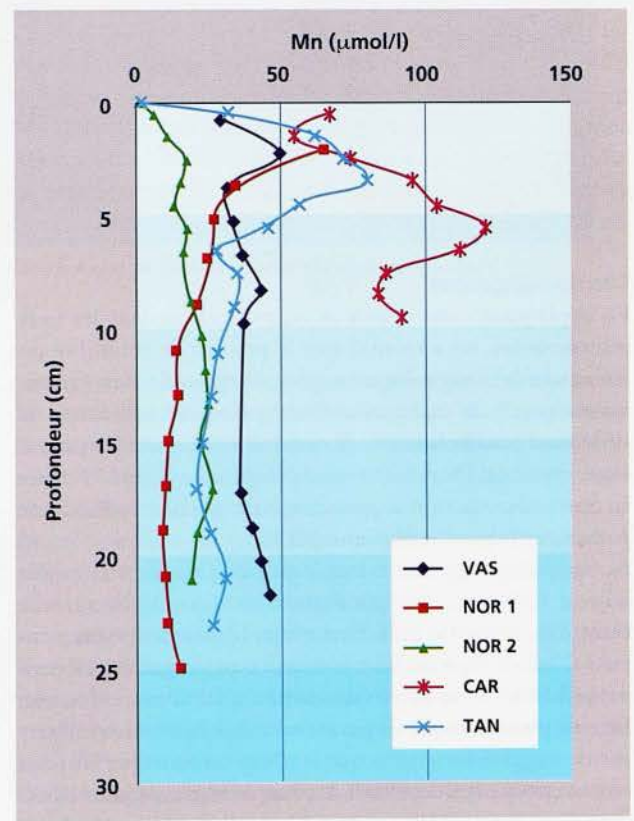
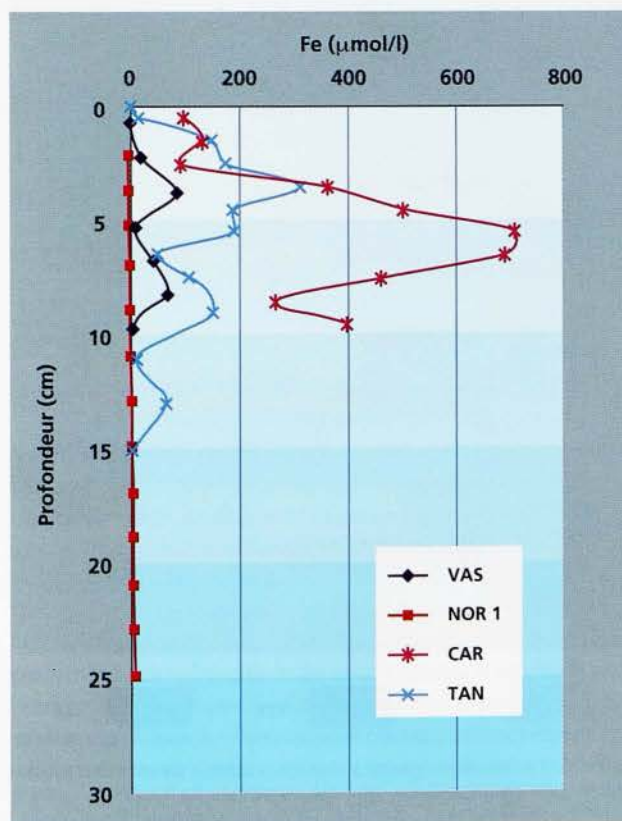


Figure 23 - Distribution verticale des concentrations en fer et en manganèse dissous dans les eaux interstitielles de quelques carottes prélevées dans l'estuaire aval; VAS : vasière nord; NOR : pont de Normandie; CAR : rade de la Carosse; TAN : Tancarville.



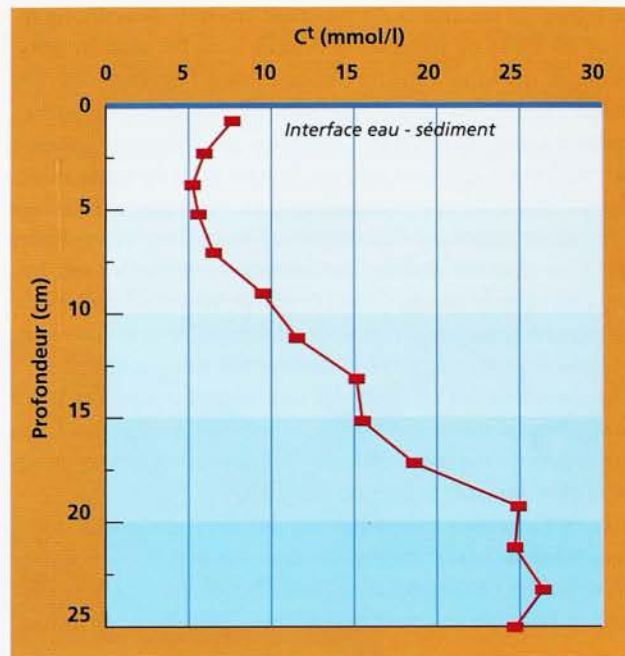
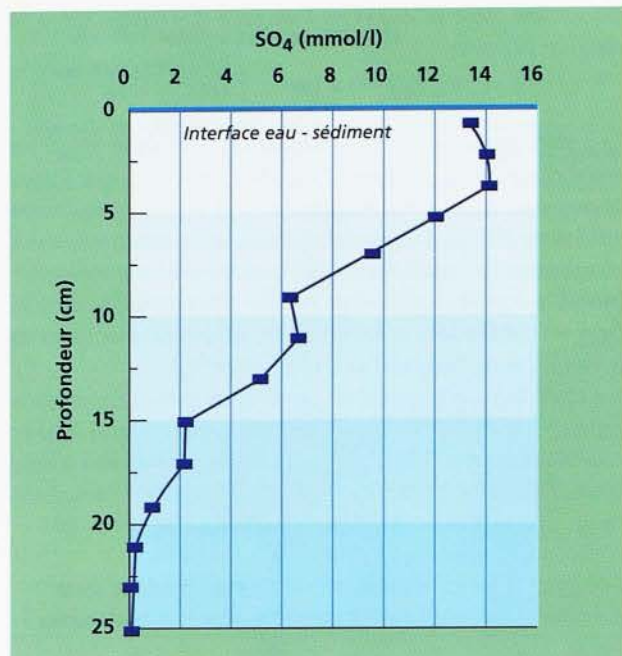


Figure 24 - Distribution verticale des concentrations en sulfates et en carbone minéral total (C<sup>t</sup>) dans les eaux interstitielles d'une carotte prélevée, en 1995, dans le secteur du pont de Normandie.

Dans une solution contenant les ions libres A<sup>-</sup> et B<sup>+</sup> et un solide AB en équilibre (il y a équilibre entre solide et solution lorsqu'il n'y a ni dissolution, ni précipitation), le produit des concentrations ioniques, [A<sup>-</sup>] x [B<sup>+</sup>] (en assimilant les concentrations aux activités\*) s'appelle produit de solubilité, P<sub>s</sub>. C'est une constante caractéristique du solide AB qui ne dépend que de la température. Si le produit des concentrations ioniques, [A<sup>-</sup>] x [B<sup>+</sup>], est supérieur à P<sub>s</sub>, le solide AB précipite. Dans le cas contraire, le solide AB est dissous. Les réactions mises en jeu sont différentes dans le cas du manganèse et dans celui du fer.

### Cas du manganèse

En appliquant cette approche au manganèse dans les eaux interstitielles, on a montré que le produit de solubilité du carbonate de manganèse est atteint. On pouvait donc prévoir qu'une partie du manganèse devait précipiter sous forme de carbonate (rhodochrosite). Il restait à en apporter la preuve expérimentale. Deux techniques indépendantes ont été mises en œuvre, l'extraction séquentielle (voir p. 18) et la résonance paramagnétique électronique (RPE).

La figure 25 donne un exemple de partition du manganèse à l'état solide obtenue par extraction séquentielle sur une carotte de l'estuaire aval. En surface, le manganèse est associé à 26 % à la phase « oxydes » ; cette proportion décroît jusqu'à 6 % à 9 cm de profondeur. Parallèlement, la fraction liée à la phase carbonatée passe de 52 % à 78 %. Cette observation suggère fortement que la phase carbonatée s'enrichit en manganèse aux dépens de la phase « oxydes » qui le libère dans l'eau interstitielle.

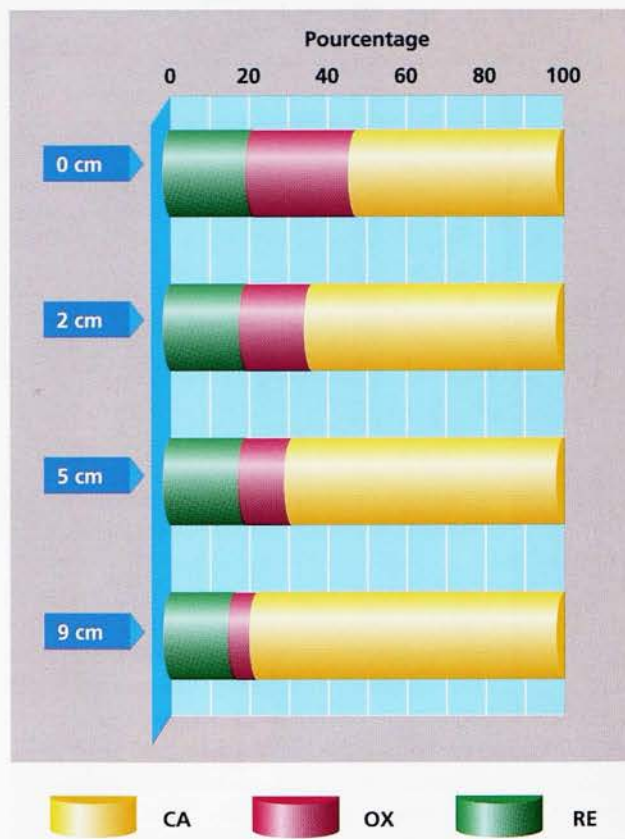


Figure 25 - Partition du manganèse à l'état solide obtenue par extraction séquentielle sur une carotte prélevée, en 1994, au pont de Normandie ; le niveau 0 représente des matières en suspension ; CA : phase échangeable et carbonatée ; OX : oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse ; RE : autres phases.

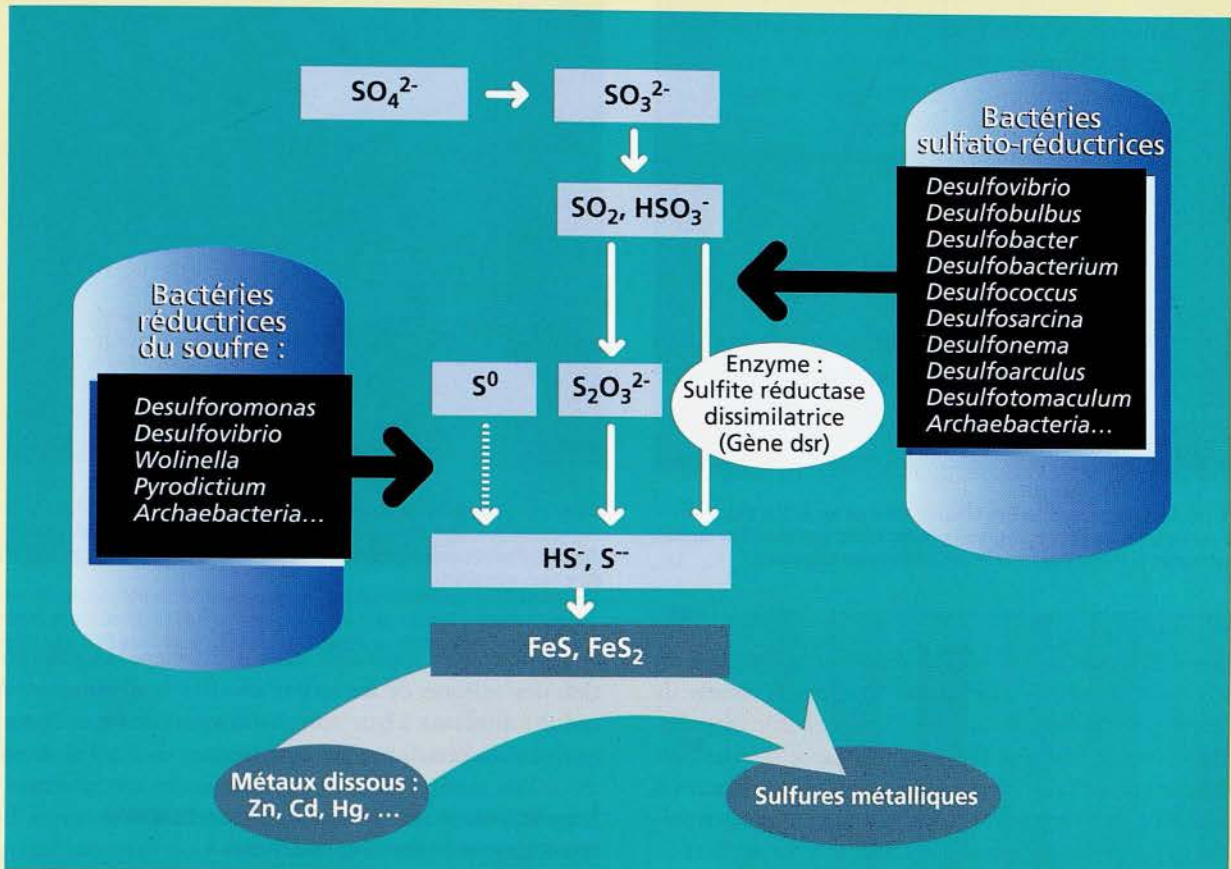


**Principaux genres bactériens susceptibles d'être impliqués dans la production de sulfures dans les sédiments anoxiques**

Certains sédiments de la Seine constituent un milieu anaérobie où les bactéries sont les seules formes de vie à pouvoir se développer. Ces microorganismes utilisent le soufre lui-même (bactéries réductrices du soufre) ou des formes oxy-

dées du soufre (sulfates, sulfites, bisulfites, thiosulfates ; bactéries sulfatoréductrices) comme accepteurs terminaux d'électrons à la place de l'oxygène. Leur énergie est ainsi obtenue par réduction de ces différents composés chimiques en sulfures.

Dans la zone anoxique des sédiments, ces sulfures réagissent avec le fer ou certains métaux lourds pour former des sulfures métalliques.



Populations bactériennes intervenant dans la réduction du soufre et de ses formes oxydées dans les eaux interstitielles des sédiments anoxiques.

La RPE conforte et précise cette interprétation. Cette technique donne des informations sur l'environnement électronique de l'atome de manganèse. L'interprétation complexe des analyses apporte la preuve définitive que le manganèse est présent dans les sédiments étudiés sous forme d'une solution solide\* dans le réseau d'un carbonate.

**Cas du fer**

De la même façon, les produits de solubilité de deux composés solides impliquant le fer sont atteints. Il s'agit du carbonate (FeCO<sub>3</sub>), appelé sidérite, et du monosulfure (FeS), appelé mackinawite. Nous allons traiter successivement ces deux composés.

L'attaque ménagée des sédiments anoxiques de l'estuaire aval permet de mettre en évidence que 2 à 20 % du fer sont associés à la fraction carbonatée. De plus, cette proportion est toujours très faible dans les matières en suspension et on

peut parfois observer une augmentation des teneurs en fer lié aux carbonates avec la profondeur (fig. 26). Ces observations confirment qu'on a bien affaire à une redistribution du fer qui, libéré à partir de la phase oxyhydroxydes, vient enrichir la phase carbonatée.

La précipitation du fer à l'état de sulfure englobe, quant à elle, une série de processus complexes (précipitation de phases amorphes ou mal cristallisées\*, métastables\*...) que l'on peut, pour simplifier, résumer ainsi. Le monosulfure de fer (FeS) précipite sous forme d'enduits mal cristallisés et très dispersés. Cette phase est très réactive et peut évoluer vers des sulfures plus résistants et mieux cristallisés de type pyrite (FeS<sub>2</sub>).

On a tenté de faire la part de ces deux formes en dosant l'hydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S) dégagé au cours d'attaques ménagées des sédiments sous atmosphère inerte. Voici quelques résultats et les enseignements qu'on peut en tirer.



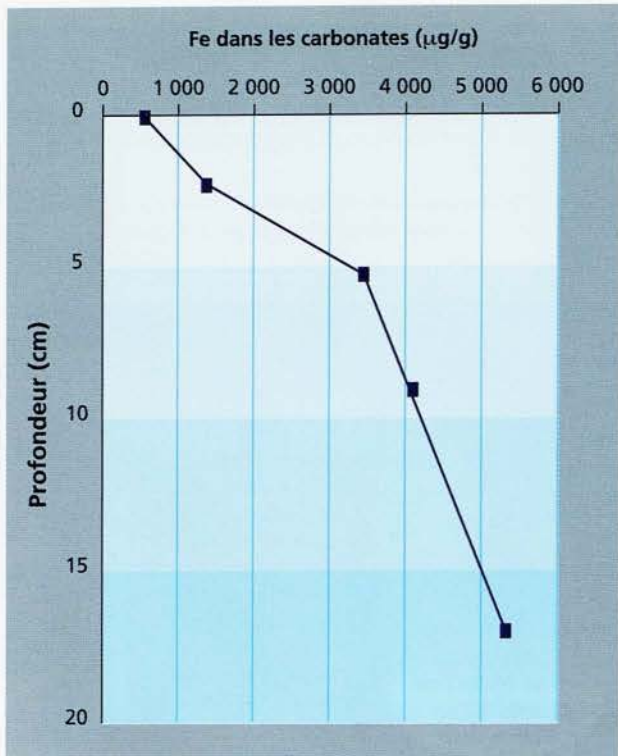


Figure 26 - Distribution verticale des concentrations en fer lié à la phase carbonatée dans une carotte sédimentaire prélevée, en 1995, dans le secteur du pont de Normandie; le niveau 0 représente des matières en suspension.

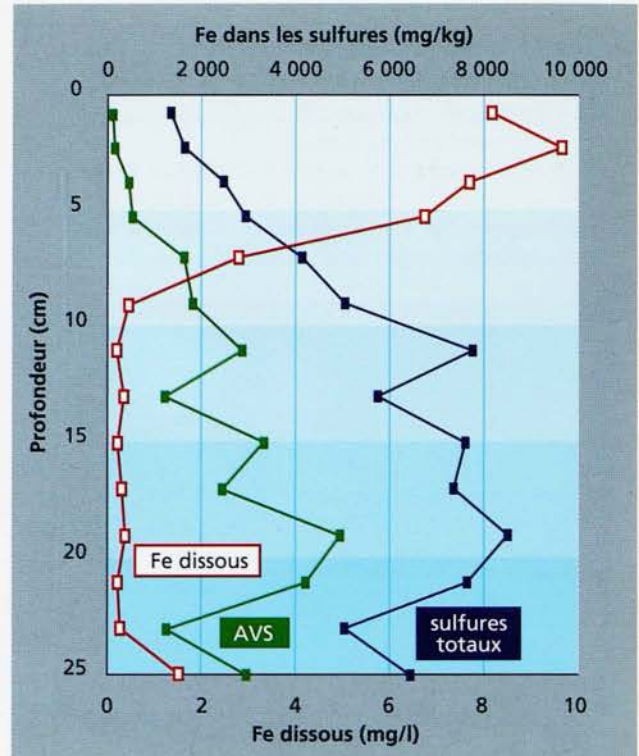


Figure 27 - Distribution verticale du fer associé aux sulfures totaux et aux sulfures fraîchement précipités (AVS) dans une carotte sédimentaire prélevée, en 1994, dans le secteur du pont de Normandie; comparaison avec le profil de fer dissous dans l'eau interstitielle.

La figure 27 donne un exemple de distribution verticale du fer associé aux sulfures fraîchement précipités (comme ils ont la propriété d'être détruits par l'acide, nous les appellerons par la suite sulfures AVS\* comme Acid Volatile Sulphides) et aux sulfures totaux. Une première constatation s'impose. La quantité de fer engagée dans des sulfures représente une partie importante du fer total présent dans le sédiment, de 5 % près de l'interface eau-sédiment (environ 1 300 µg/g) à 25 % en profondeur (environ 8 000 µg/g). Cela signifie qu'un quart du fer apporté à la colonne sédimentaire par les particules est passé sous forme de sulfures après émission à l'état dissous dans l'eau interstitielle. Cela constitue une modification majeure de la partition solide de cet élément dont la réactivité en milieu oxygène ne donne pas lieu à des réarrangements aussi profonds.

Si l'on fait l'approximation qu'un kilogramme de sédiment sec est imprégné d'environ un litre d'eau interstitielle, on constate que le stock de fer présent à l'état dissous dans l'eau interstitielle (presque 10 mg/l) dans l'échantillon de subsurface est plus de cent fois inférieur à celui immobilisé dans les sulfures. L'écart se creuse encore en profondeur pour atteindre un facteur de près de 40 000. Cette observation suggère que la précipitation des sulfures est un processus très actif et efficace pour limiter les concentrations en sulfures et en fer dissous dans les eaux interstitielles.

Ces observations de terrain nous ont conduit à pousser plus avant nos investigations pour savoir à quel rythme les sulfures

de fer pouvaient apparaître dans le sédiment. La précipitation des sulfures de fer reflète en effet la dissolution des enduits minéraux à base d'oxyhydroxydes de fer et de manganèse riches en divers métaux traces.

#### À quelle vitesse les sulfures de fer particuliers apparaissent-ils dans les sédiments ?

Pour répondre à cette question, il faut pouvoir reconstituer en laboratoire un dépôt anoxique. On y prélève périodiquement des carottes dans lesquelles les sulfures fraîchement précipités sont dosés à différentes profondeurs. On peut ainsi savoir sur quel intervalle de temps les quantités de sulfures présentes dans les échantillons naturels ont été produites.

La figure 28 montre les résultats obtenus avec un sédiment anoxique prélevé sur la vase nord de l'estuaire, homogénéisé puis reconstitué en laboratoire. Au début de l'expérience, la colonne sédimentaire est homogène. Les différents niveaux ont des teneurs en AVS comprises entre 10 et 20 µmol/g; puis, ces teneurs s'élèvent au fil du temps pour atteindre 60 à 80 µmol/g au bout de 300 jours. À 2,5 cm de profondeur, la production de sulfures est bien moindre. Dans l'échantillon de surface (0-1 cm), on observe même une disparition des sulfures initialement présents dans le sédiment. Ces observations s'expliquent par le fait que la pénétration d'espèces oxydantes, oxygène dissous notamment, depuis l'eau sus-jacente, inhibe l'activité bactérienne productrice de sulfures.



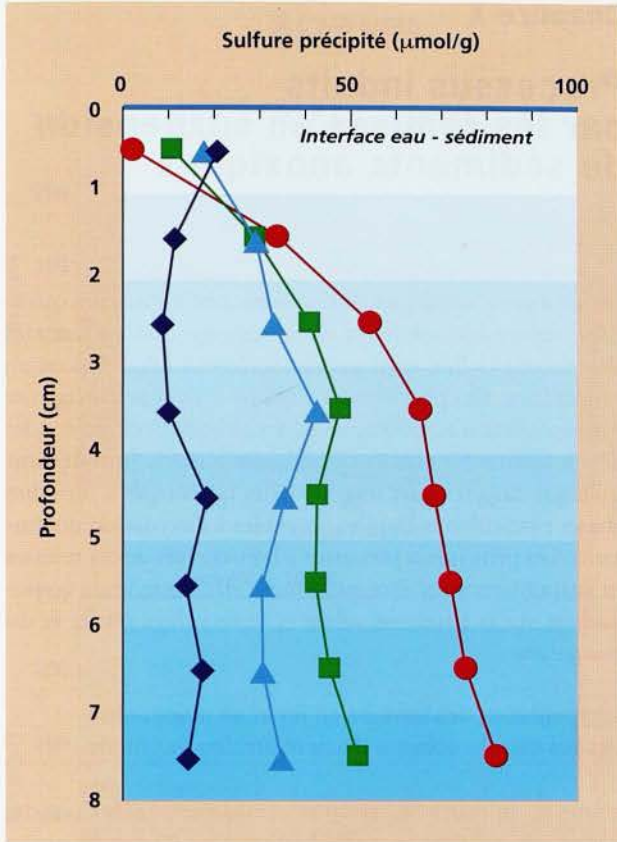


Figure 28 - Distribution verticale des sulfures fraîchement précipités (AVS) dans un sédiment anoxique reconstitué en laboratoire; les mesures ont eu lieu 9 jours (◆), 72 jours (▲), 133 jours (■) et 307 jours (●) après la constitution du dépôt.

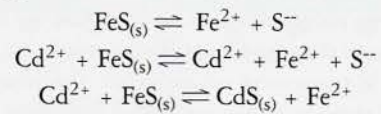
Comme le stock de sulfures fraîchement précipités, environ 60 mmol/kg, est très supérieur à celui des sulfates, de l'ordre de 5 mmol/l, il faut admettre que ces derniers diffusent depuis l'interface pour alimenter la formation de sulfures. Cette hypothèse est confortée par le lissage du profil des sulfures AVS qui s'établit au fil du temps. L'éventualité d'échanges avec les sulfures anciens déjà présents dans le sédiment ne peut cependant pas être exclue.

Ce type d'expérience en laboratoire permet de savoir à quelle vitesse les sulfures apparaissent dans la colonne sédimentaire. Dans le premier mois, le taux de formation des sulfures AVS est de l'ordre de 0,7 - 1 mmol/kg/j (millimole de soufre par kilogramme et par jour). Il diminue ensuite pour atteindre 0,1 - 0,2 mmol/kg/j. Des taux de production analogues (0,1 - 0,6 mmol/kg/j) ont été rapportés pour des sédiments anoxiques des côtes danoises, après une incubation de quatre-vingts jours.

### Les sulfures : phases puits pour les métaux traces

En géochimie, on entend par phase puits une espèce minérale capable de servir de réservoir temporaire ou définitif à des éléments ou composés chimiques précipitant à partir de la phase dissoute. C'est précisément le rôle que jouent les sulfures pour de nombreux métaux traces. Nous allons voir

ici par quels processus et quelles en sont les conséquences. Rappelons que les sulfures de fer précipitent lorsque leur produit de solubilité est atteint, c'est-à-dire lorsque les concentrations en sulfures dissous ( $\text{HS}^-$ ) issus de l'activité bactérienne sulfato-réductrice et celles en fer dissous ne sont plus compatibles avec le maintien de ces espèces à l'état dissous. Des sulfures particulières du type mackinawite, greigite ( $\text{FeS}$ ) apparaissent alors; ils évoluent à terme vers d'autres sulfures de type pyrite ( $\text{FeS}_2$ ). Les sulfures ainsi formés peuvent conduire à la génération de sulfures polymétalliques par substitution des sulfures de métaux moins solubles que le sulfure hôte. Le cadmium peut ainsi former des sulfures en s'échangeant avec le fer déjà précipité sous forme de sulfures. La réaction de substitution peut s'écrire comme suit :



où l'indice (s) fait référence aux composés solides.

Elle conduit à la production de sulfure de cadmium en solution solide dans le sulfure de fer. De la même façon, le cuivre dont le sulfure est plus insoluble que celui du cadmium peut, par substitution, conduire à l'apparition de sulfure de cuivre :

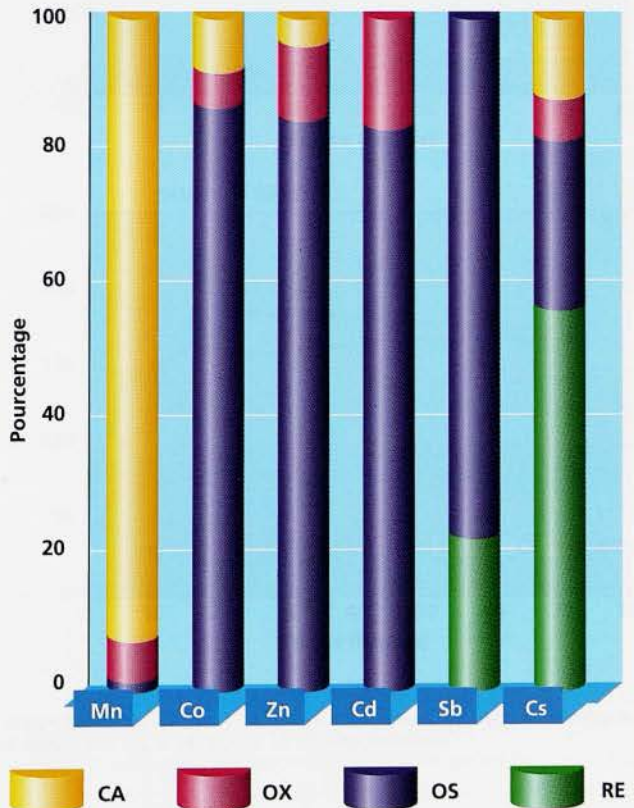
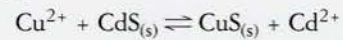


Figure 29 - Partition à l'état solide de quelques éléments traces, obtenue par extraction séquentielle sur un sédiment anoxique après 300 jours d'incubation; CA : phase échangeable et carbonatée; OX : oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse; OS : matière organique et sulfures; RE : autres phases.



On voit que, par ce processus, les sulfures sont des puits extrêmement actifs pour les métaux traces.

La mise en évidence de cette caractéristique a été obtenue par voie expérimentale. Un sédiment anoxique a été reconstitué en laboratoire. Il a été marqué avec des isotopes\* radioactifs différents de quelques métaux traces. Après trois cents jours d'incubation, une analyse par extraction séquentielle sous atmosphère inerte a été réalisée pour déterminer à quelle phase solide s'étaient préférentiellement liés les éléments introduits. Les résultats de cette expérience sont donnés sous forme d'histogramme (fig. 29, p. 29).

De très fortes proportions de cobalt, zinc, cadmium et antimoine sont associées à la phase OS contenant les sulfures. Le manganèse, comme déjà mis en évidence sur des échantillons naturels, est massivement associé aux carbonates. La proportion de manganèse liée à cette phase est encore plus importante que dans les échantillons naturels car, dans cette expérience, le manganèse est introduit directement à l'état d'ions  $Mn^{2+}$  dans un milieu confiné où l'anoxie se développe. Le césium s'associe essentiellement aux argiles du sédiment (phase RE) et l'on peut considérer que les 40 % extraits dans les autres phases sont dus, en partie, à une altération partielle des argiles.

Comme on sait que les sulfures sont des composés très sensibles à l'oxydation, une attention particulière a été portée aux processus chimiques induits par la remise en suspension de sédiments anoxiques, donc riches en sulfures.

## Chapitre X

### Processus induits par les remises en suspension de sédiments anoxiques

Les sédiments anoxiques de l'estuaire contiennent des quantités importantes de fer et de manganèse dissous dans les eaux interstitielles, ainsi que des sulfures à l'état dissous ou particulaire. On peut donc s'attendre à ce que leur remise en suspension s'accompagne de transformations profondes liées à l'émission vers l'eau libre des métaux initialement contenus dans les eaux interstitielles ou associés à certaines phases particulières fragiles, sensibles à l'oxydation notamment. Les principaux processus à l'œuvre lors de ces remises en suspension vont être présentés, ainsi que leurs conséquences sur la partition solide et le recyclage du fer et du manganèse.

#### Augmentation des teneurs en fer et en manganèse dissous dans la colonne d'eau et érosion des fonds

Même si, au cours de certaines campagnes, l'élévation des concentrations dans la phase dissoute a pu être, en partie au moins, imputée à une érosion des fonds, la mise en évidence de l'impact des remises en suspension des sédiments de fond sur les concentrations dans la colonne d'eau est très aléatoire. En effet, il ne serait détectable que dans des conditions qui rendent l'échantillonnage près du fond délicat ou impossible (tempête, fort débit ou coefficient de marée élevé). De plus, l'augmentation simultanée de la turbidité et de la concentration en fer ou en manganèse dissous ne traduit pas nécessairement une relation de cause à effet. Enfin, la cinétique de ces processus transitoires et leurs facteurs déterminants sont totalement inaccessibles à partir de mesures sur le terrain. Ces considérations nous ont conduits à mener des expériences en laboratoire simulant ces processus dans des conditions imposées.

Les résultats des expériences de remobilisation du manganèse et du fer à partir de sédiments anoxiques de l'estuaire sont donnés sur les figures 30 (p. 31) et 31 (p. 32). Ces expériences ont été réalisées à l'air libre ou sous atmosphère inerte pour faire la part des processus d'oxydoréduction. Pour toutes les expériences menées en présence d'oxygène, la remobilisation importante du manganèse est suivie d'une adsorption qui est fortement ralentie dans les eaux salines. En absence d'oxygène (sous azote), la décroissance est en général plus lente pour le manganèse, surtout aux fortes salinités. La quantité de fer remobilisée, tout au moins pour ce qui est observable, est très faible tant en absence qu'en présence d'oxygène.

Les résultats de la remobilisation dans l'eau douce (salinité 0,2 g/l) sous oxygène et sous azote montrent un relargage important du manganèse dès la première heure qui a, depuis, été observé dans le milieu naturel. La remobilisation est légèrement plus forte, d'environ 20  $\mu\text{g/l}$ , à l'air libre.



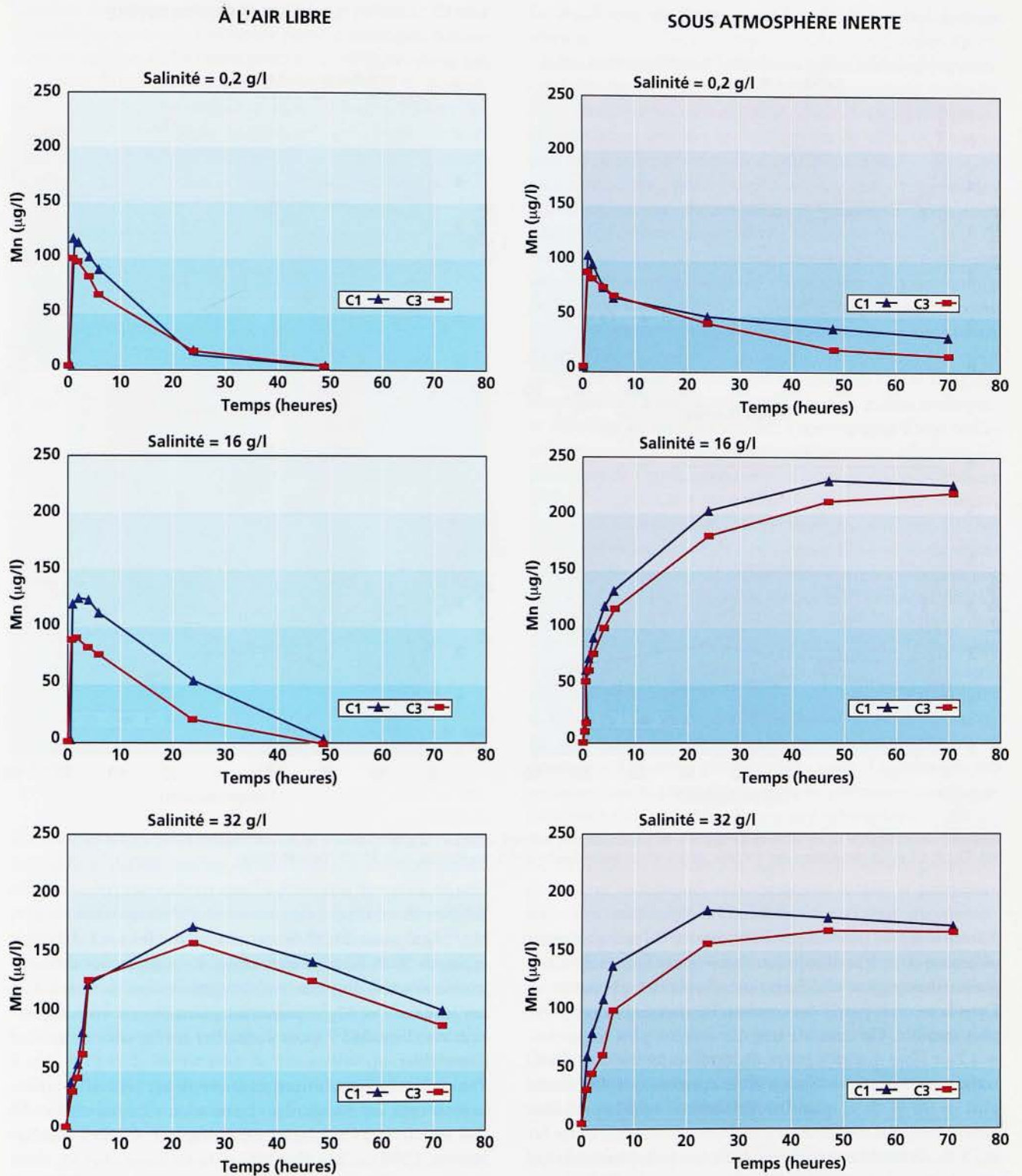


Figure 30 - Remobilisation du manganèse au cours de la remise en suspension d'un sédiment anoxique (10 g/l), à l'air libre ou sous atmosphère inerte, en eau douce et à salinité 16 et 32 g/l; C1 et C3 représentent des tranches situées respectivement entre 0 et 5 cm, et entre 10 et 15 cm sous l'interface.



À L'AIR LIBRE

SOUS ATMOSPHÈRE INERTE

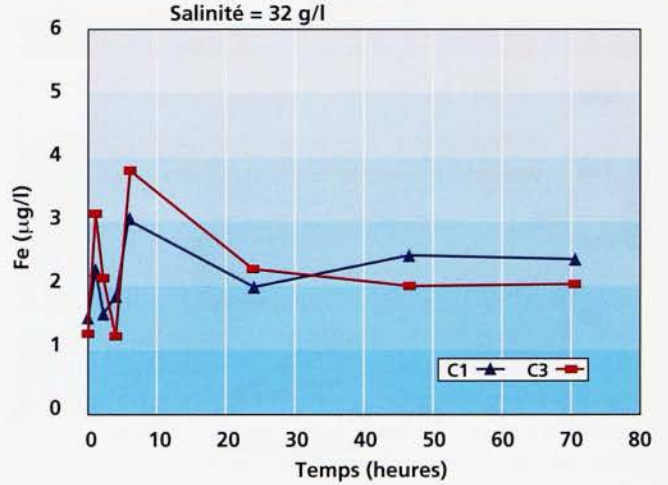
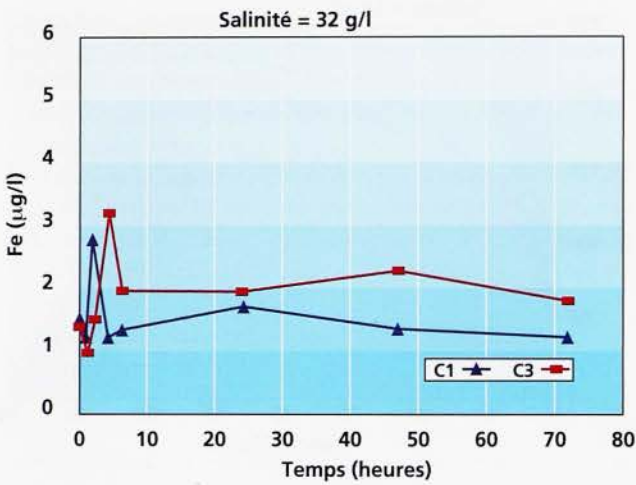
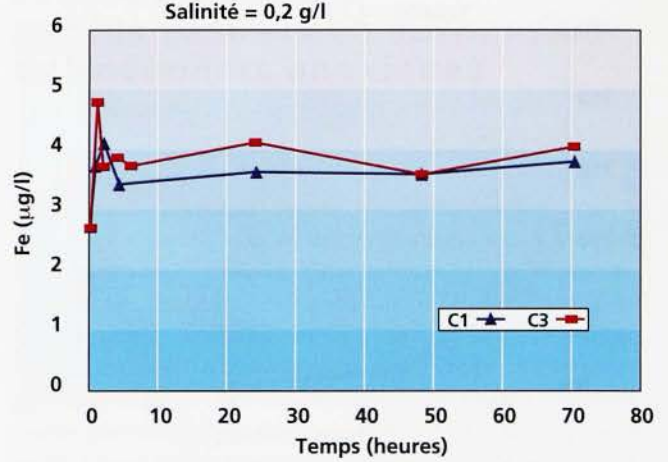
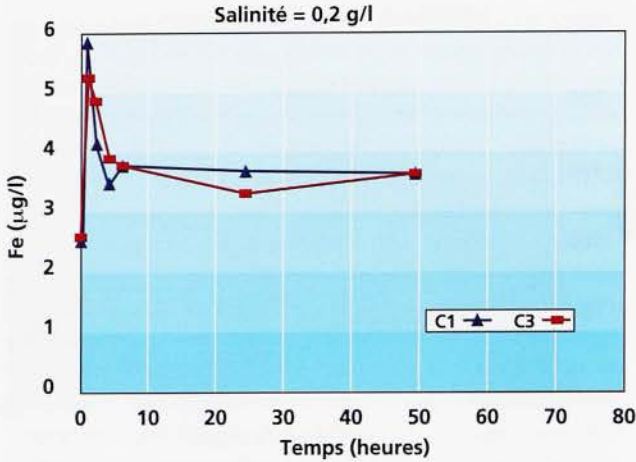


Figure 31 - Remobilisation du fer au cours de la remise en suspension d'un sédiment anoxique (10 g/l), à l'air libre ou sous atmosphère inerte, en eau douce et à salinité 32 g/l; C1 et C3 représentent des tranches situées respectivement entre 0 et 5 cm, et entre 10 et 15 cm sous l'interface.

Elle est due à un phénomène de désorption du manganèse du sédiment et/ou à la dissolution de certaines formes de manganèse (manganèse adsorbé ou sous forme de carbonate). Dans la seconde partie des courbes, l'action de l'oxygène est plus sensible. On constate une diminution plus importante à l'air libre que sous azote. La diminution de la concentration en manganèse dissous atteint, au bout de 48 heures, plus de 98 % de la quantité remobilisée dans la première heure alors, que sous azote, cette décroissance varie entre 60 et 75 %. Cette décroissance est due à une précipitation et/ou adsorption sur la phase solide. Sous azote, la diminution peut être expliquée par la présence de traces d'oxygène ou par l'absence d'élément en quantité suffisante, comme le calcium ou le magnésium, pouvant entrer en compétition pour les sites de surface du sédiment. Dans les eaux salées et sous azote, on met bien en évidence la limitation des phénomènes de précipitation et d'adsorption du manganèse, limitation accentuée par la formation de chlorocomplexes qui contribue à la diminution de la forme

$Mn^{2+}$  qui passe de 95 %, ou plus, dans les eaux douces à moins de 50 % dans les eaux salées. Le pourcentage de manganèse adsorbé diminue avec l'augmentation de la salinité. Les ions  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  peuvent ici aussi entrer en compétition avec l'ion  $Mn^{2+}$  pour s'adsorber sur les sites de surface disponibles. Pour le fer, la remobilisation observée est très faible comparée à celle du manganèse. La mise en solution du fer est due, en partie, à l'oxydation des sulfures de fer ( $FeS$  et  $FeS_2$ ; Martin, 1996) ou à la dissolution du carbonate  $FeCO_3$  dont nous avons démontré la présence par spectroscopie Mössbauer\*. Les réactions de désorption ou de solubilisation et d'élimination de la phase dissoute sont rapides (précipitation, formation d'oxyhydroxydes, adsorption...), ce qui peut expliquer les faibles variations des concentrations en fer observées dans les différentes expériences, une oxydation très rapide du fer ( $Fe^{3+}$ ) ne permettant pas d'observer le fer libéré ( $Fe^{2+}$ ).



L'analyse des sulfures, avant et après les expériences menées à l'air libre, montre qu'une bonne partie d'entre eux, notamment les sulfures fraîchement précipités (AVS), ne résiste pas au contact d'une eau bien aérée (fig. 32) : 75 à 80 % du stock initial de sulfures ont disparu au bout 72 heures. L'allure des courbes de désorption de métaux, tels que l'antimoine, au cours de l'expérience suggère que la majeure partie des sulfures est, en fait, détruite au bout de quelques heures.

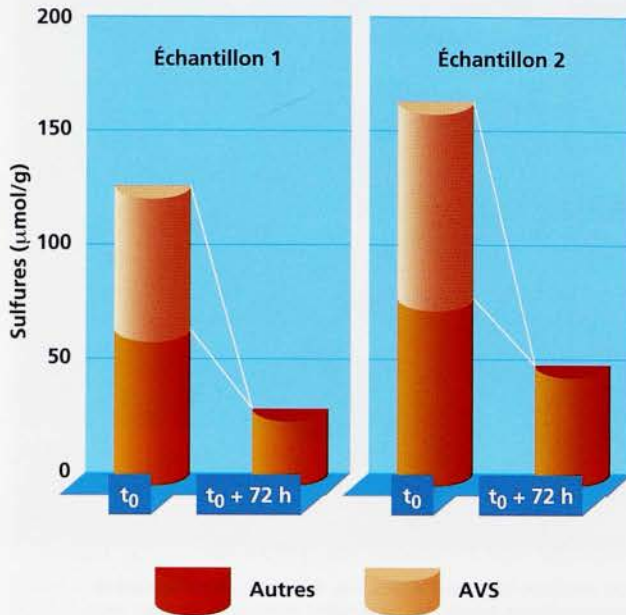


Figure 32 - Destruction des sulfures lors de la remise en suspension de sédiments anoxiques ; 75 à 80 % du stock initial de sulfures sont détruits au bout de 72 heures.

Si l'on considère que les teneurs en sulfures peuvent varier de 1 000 à 10 000 mg/kg, selon le degré d'évolution du sédiment, on peut estimer que les processus de remise en suspension affectant de tels sédiments sont capables de recycler jusqu'à 1,2 à 12 kg de fer par tonne de sédiment érodé.

Cet ensemble d'expériences démontre que l'érosion des sédiments anoxiques de l'estuaire s'accompagne d'une émission massive de fer et de manganèse dissous vers l'eau libre. Le fer ainsi émis retourne très rapidement à l'état particulaire. Il n'en est pas de même pour le manganèse qui peut rester à l'état dissous quelques heures ou quelques dizaines d'heures selon les conditions de salinité, ce qui favorise son expulsion vers la mer ouverte.

#### Comment le fer et le manganèse influencent-ils le recyclage des métaux traces dans l'estuaire et leur export vers l'océan ?

Après avoir été émis vers la colonne d'eau, le fer et le manganèse retournent à la phase particulaire par adsorption et surtout par précipitation sous forme d'oxydes et d'hydroxydes ; ce faisant, ils peuvent entraîner avec eux des contaminants métalliques par coprécipitation et adsorption.

La résultante de ces processus peut être saisie à deux niveaux :

- le fer, le manganèse et les métaux traces initialement associés à des phases néoformées en milieu anoxique et instables en milieu oxygéné sont réinjectés dans le stock particulaire en association avec des oxyhydroxydes de fer et de manganèse ou par simple adsorption non spécifique ;
- les cinétiques d'adsorption et/ou de coprécipitation des différents métaux conditionnent la fraction du stock ainsi remobilisé qui sera exportée vers la mer ouverte.

La figure 33 (p. 34) fournit une représentation schématisée des principaux processus qui doivent être pris en compte pour comprendre en quoi le fer et le manganèse peuvent interférer sur le recyclage des métaux en milieu estuarien macrotidal.

Le retour à l'état particulaire des métaux traces initialement associés à des phases néoformées en milieu anoxique, et instables en milieu oxygéné, s'accompagne d'une redistribution de ces éléments au sein des phases résultant de processus de coprécipitation et d'adsorption qui viennent d'être évoqués. On a pu mettre en évidence cette redistribution en déterminant, par exemple, la partition à l'état solide du cadmium et de l'antimoine à l'issue d'une incubation expérimentale de sédiments anoxiques marqués par des isotopes radioactifs de ces éléments (<sup>109</sup>Cd et <sup>125</sup>Sb). La figure 34 (p. 34) donne la partition solide de ces deux éléments obtenue sous azote et à l'air libre. Quand le protocole d'extraction séquentielle est mené sous azote, les sulfures sont préservés et contiennent 50 % du cadmium et 25 % de l'antimoine. À l'air libre, ils sont, au moins en partie, détruits. Le cadmium et l'antimoine qu'ils contenaient sont libérés et s'associent à d'autres phases particulières. Le cadmium est retrouvé dans la phase échangeable et carbonatée tandis que l'antimoine s'associe à la phase « oxyhydroxydes ».

Ces remobilisations d'environ 30 % du stock de cadmium ou d'antimoine associés aux sulfures fraîchement précipités pourraient induire des concentrations locales et probablement très transitoires de l'ordre de 1,5 µg/l pour une concentration de 1 g/l de matières en suspension. La connaissance de l'impact sur l'écosystème estuarien de ce type de processus devra être approfondie d'autant que l'érosion agit sur les fonds de façon chronique et récurrente.

#### Quelles quantités de fer et de manganèse les différents processus sédimentaires érosifs estuariens sont-ils capables de remobiliser ?

Les sédiments du bas estuaire de la Seine sont soumis à un régime hydrosédimentaire caractérisé par des processus d'érosion-sédimentation périodiques ou paroxystiques. Les cyclicités des premiers sont bien connues : semi-diurnes, lunaires, saisonnières. Les seconds se traduisent notamment par des réajustements de la couverture sédimentaire liés à la houle, à des migrations de chenaux, voire à des aménagements. L'impact de ces remobilisations dépend du tonnage de sédiments concerné mais aussi de la maturation des couches érodées.



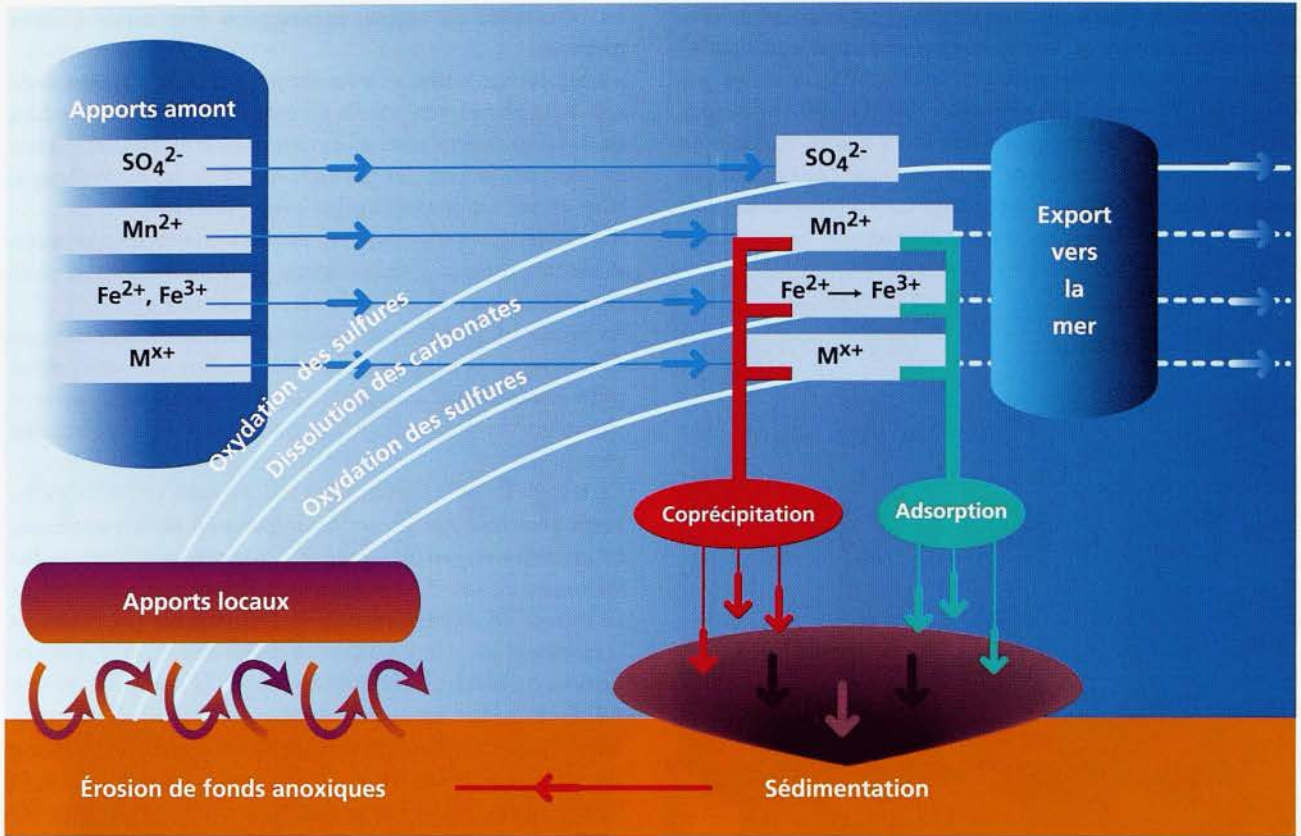


Figure 33 - Représentation schématique des processus induits par l'érosion des sédiments anoxiques influençant le recyclage des métaux dans l'estuaire de la Seine : émission de sulfates dissous par oxydation des sulfures particulaires; émission de manganèse dissous à partir des carbonates; émission de fer sous forme  $Fe^{2+}$  qui s'oxyde immédiatement en  $Fe^{3+}$ ; le fer et le manganèse entraînent le retour à l'état particulaire des métaux ( $M^{X+}$ ) dissous émis par les sédiments anoxiques et provenant de l'amont.

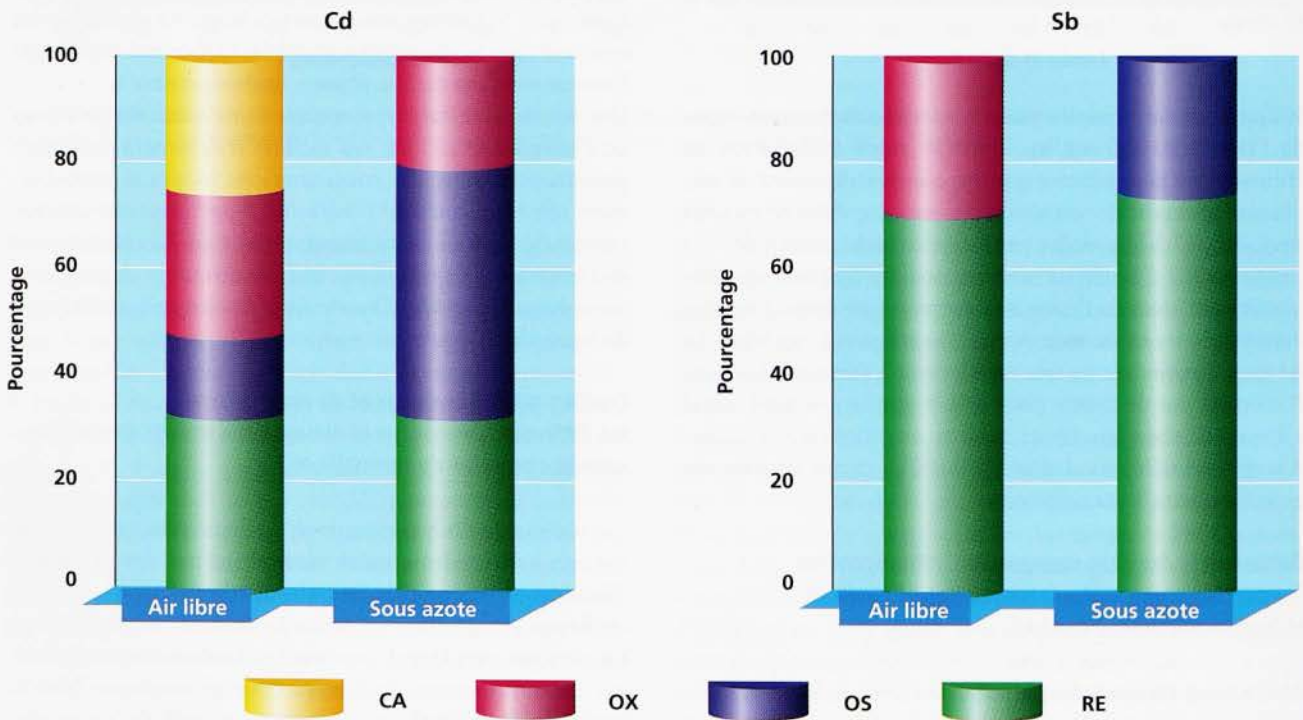


Figure 34 - Partition solide de Cd et Sb obtenue par extraction séquentielle pratiquée à l'air libre ou sous azote, à l'issue d'une incubation expérimentale de sédiments anoxiques marqués par  $^{109}Cd$  et  $^{125}Sb$ ; CA : phase échangeable et carbonatée; OX : oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse; OS : matière organique et sulfures; RE : autres phases.



En effet, le développement rapide de conditions anoxiques après dépôt a deux conséquences majeures :

- l'apparition de teneurs en fer et en manganèse dissous dans les fluides interstitiels très élevées par rapport à celles rencontrées dans l'eau sus-jacente (jusqu'à 10 000 fois supérieures pour le fer) ;
- la modification de la répartition de ces métaux au sein de la phase solide : précipitation de carbonates de manganèse, de sulfures de fer ou de divers métaux de transition.

Les stocks de métaux dissous dans les eaux interstitielles ou associés à des phases néoformées en milieu anoxique peuvent être émis vers la colonne d'eau, par diffusion moléculaire à partir de l'eau interstitielle ou par dilution des eaux interstitielles dans l'eau sus-jacente et solubilisation des phases particulières néoformées, instables en milieu oxiq (notamment les sulfures).

Nous proposons ici une évaluation quantitative des flux induits par ces différents processus et les comparons aux apports en manganèse et en fer dissous et particuliers de la Seine.

#### Processus sédimentaires érosifs

À partir des données existantes, nous avons d'abord tenté d'estimer les masses de sédiments impliqués dans les différents types de processus érosifs selon leur fréquence annuelle, les surfaces et les épaisseurs concernées. Ces données sont la base des calculs qui suivent et sont reportées dans le tableau 4.

#### Processus géochimiques impliqués

L'inventaire des caractéristiques et des processus géochimiques susceptibles d'induire des flux de fer et de manganèse du sédiment vers l'eau libre est un peu plus complexe :

- le calcul des *flux diffusifs* à l'interface eau-sédiment (ceux-là mêmes qui existent en l'absence de toute érosion de l'interface sédimentaire) nécessite de connaître les gradients de concentrations en éléments dissous près de cette interface ;
- le calcul des *flux induits par la dilution de l'eau interstitielle* nécessite d'établir un inventaire des quantités d'éléments dissous dans les sédiments superficiels ;
- enfin, pour calculer les *flux induits par le relargage* à partir des phases porteuses, on doit estimer les quantités d'éléments associés aux phases particulières réactives.

L'ensemble des données nécessaires a été compilé à partir des travaux de Marin (1988) et Martin (1996).

Les flux diffusifs de fer et de manganèse émis par les sédiments anoxiques de l'estuaire (pour une surface totale de 30 km<sup>2</sup>) varient respectivement entre 5 et 1 000 kg/j, et 5 et 500 kg par jour.

Les stocks de fer et de manganèse dissous dans les premiers quinze centimètres de sédiments anoxiques (pour une surface totale de 30 km<sup>2</sup>) sont respectivement de l'ordre de 10 000 t et 6 000 tonnes.

Enfin, différentes expérimentations en laboratoire ont permis d'estimer les quantités de fer et de manganèse remobilisées à chaque remise en suspension. Elles représentent pour le fer et le manganèse, respectivement, 1,2 à 12 kg (selon l'abondance des sulfures, donc le degré de maturation du sédiment) et 5 à 15 g par tonne de sédiment érodé.

Les calculs réalisés avec ces données conduisent aux estimations de flux liés aux différents processus advectifs (apports amont), diffusifs et érosifs (tab. 4) présentées sur la figure 35 (p. 36).

Les flux journaliers de fer recyclé sont environ cent fois supérieurs à ceux du manganèse, 30 000 à 40 000 kg de fer contre 300 à 400 kg de manganèse. Ces flux journaliers peuvent aussi être comparés aux apports particuliers moyens à Poses, 48 000 à 63 000 kg/j pour le fer et 800 à 2 200 kg/j pour le manganèse. Le fer, à l'état de sulfures, semble devoir jouer un rôle prédominant dans la libération des métaux vers la colonne d'eau et dans leur retour partiel à l'état particulaire (réadsorption, coprécipitation).

La comparaison des deux graphes conduit aux remarques suivantes :

- pour le fer comme pour le manganèse, les flux apportés par le fleuve en amont de l'estuaire sont comparables à ceux émis par diffusion à partir des sédiments déposés dans l'estuaire ;
  - le recyclage du fer est dominé par les flux induits par la remise en suspension des sulfures puis leur dissolution dans l'eau libre ;
  - au contraire, le recyclage du manganèse est dominé par la dilution des stocks contenus dans les eaux interstitielles des sédiments superficiels.
- Notons enfin que les flux dus aux remises en suspension des sédiments doivent être sous-estimés car, à ce stade, faute de données suffisantes, ni les cycles érosion-sédimentation semi-diurnes (bouchon vaseux), ni les dragages n'ont été pris en compte.



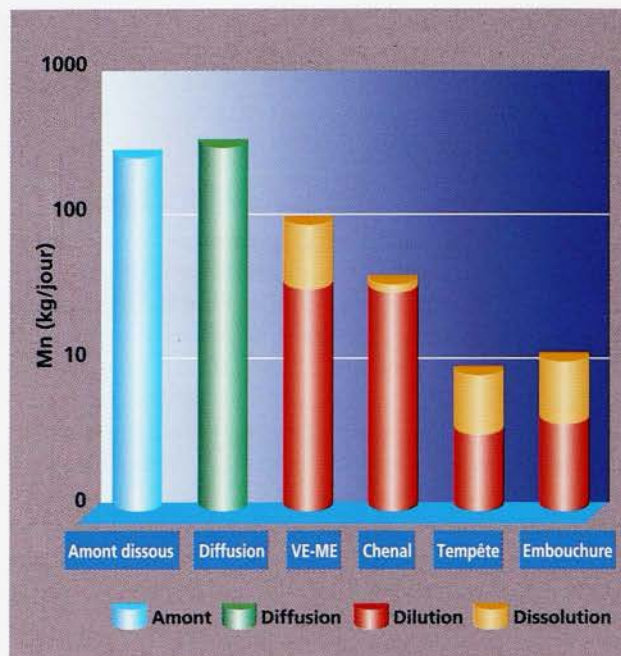
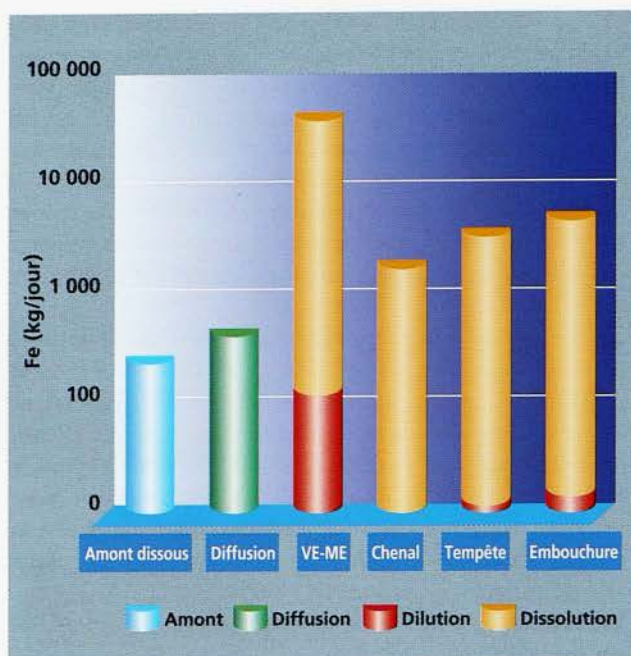


Figure 35 - Flux de fer et de manganèse dissous induits par les apports amont et les différents processus diffusifs et érosifs intra-estuariens liés au cycle vive-eau/morteau, à l'érosion du chenal nord, au remaniement des vases d'embouchure et aux tempêtes. On a distingué, pour les processus érosifs, les contributions dues à la dilution des eaux interstitielles et à la dissolution des phases porteuses réactives.

Tableau 4 - Caractéristiques des différents types de processus érosifs pris en compte ; les masses impliquées s'entendent pour chaque cycle considéré : semi-diurne, semi-lunaire, tempête...

Type	Masse (t)	Surface (km <sup>2</sup> )	Épaisseur (cm)	Fréquence (cycles/an)	Durée (mois)	Dépôt anoxique
Dynamique du bouchon vaseux (semi-diurne) <sup>(1)</sup>	30 000 400 000	-	-	730	0,017	Non
Dynamique du bouchon vaseux (VE - ME) <sup>(1)</sup>	20 000 200 000	-	-	24	0,5	Oui
Remaniement chenal nord <sup>(2)</sup>	40 000	-	200	2	6	Oui
Tempête <sup>(2)</sup>	200 000 400 000	6	10	1	1	Oui
Remaniement des vases d'embouchure <sup>(2)</sup>	90 000 450 000	30 - 35 5	1	1	12	Oui

Données et estimations d'après J. Avoine<sup>(1)</sup> et P. Lesueur<sup>(2)</sup>.



## Conclusions et perspectives

Le fer et le manganèse, même si leurs concentrations dans les sédiments de la Seine ont significativement augmenté à cause de leur utilisation croissante par l'homme, ne sont pas à proprement parler des polluants. Leur comportement n'est cependant pas étranger à celui des contaminants métalliques qui ont été étudiés, par ailleurs, dans le programme Seine-Aval.

L'étude de leur devenir et de leur réactivité dans l'estuaire de la Seine a valeur d'exemple. Elle englobe, en effet, tous les constituants physiques du milieu, eau libre, eaux interstitielles, particules sédimentaires déposées ou en suspension et combine des observations sur le milieu naturel et des expérimentations *in vitro*. La mise en évidence de l'importance des flux recyclés sous l'influence des processus érosifs est très révélatrice de la pertinence de cette approche intégrée. Une démarche analogue devra maintenant être menée pour les contaminants afin d'estimer à quel point ces processus contribuent à leur rétention dans l'estuaire ou à leur émission vers la mer ouverte.

La modélisation chimique du comportement du manganèse au cours de son transit estuarien a nécessité la mise au point d'une méthode de détermination des sites de surface impliqués dans les échanges avec cet élément. L'intégration de ce modèle chimique dans un modèle hydrodynamique est maintenant envisageable.

Les phases sédimentaires porteuses du fer (sulfures et carbonates) et, dans une moindre mesure, du manganèse (carbonates) jouent un rôle essentiel dans le comportement des métaux traces dans l'estuaire de la Seine parce qu'elles sont réactives, c'est-à-dire promptes à réagir aux changements physicochimiques du milieu, et qu'elles peuvent contenir d'importants stocks de contaminants métalliques.

Les remaniements incessants que subissent les sédiments de l'estuaire induisent de perpétuels échanges entre les phases dissoutes et particulaires. Même si les passages à l'état dissous sont brefs, ils ont un impact à la fois local et distal : pics de concentration récurrents et exports des métaux vers la mer ouverte. Les espèces vivant près du fond sont les plus exposées dans le fleuve et dans l'estuaire.

Les sédiments constituent donc un réservoir de contaminants potentiellement mobilisables et biodisponibles qu'il convient de traiter avec attention lors des travaux d'aménagement (dragages, réaménagement des berges).

Les réactions diagénétiques que nous avons décrites sont toutes catalysées par l'activité microbienne. Les populations bactériennes contribuent, chacune à leur tour, à la dégradation de la matière organique, rendant ainsi possible la dissolution des phases porteuses issues de l'amont, notamment dans les sédiments anoxiques. Les concentrations élevées, chroniques ou épisodiques, rencontrées dans ces milieux confinés ont déjà induit des modifications de leur patrimoine génétique : apparition de gènes de résistance aux métaux.

Le sédiment est un milieu vivant et c'est bien en le considérant comme tel qu'il sera possible d'augmenter la pertinence de notre expertise dans les études d'impact des futurs aménagements de l'estuaire.



### **Références bibliographiques**

- Avoine J., Boust D., Guillaud J.-F., 1986. Flux et comportement des contaminants dissous et particulaires dans l'estuaire de la Seine. Rap. 5<sup>e</sup> Réun. Cons. Int. Explor. Mer, 186, 392-411.
- Boust D., 1997. Contribution à l'étude de la réactivité des métaux traces au cours des cycles érosion-sédimentation dans l'estuaire de la Seine : redistribution dans les eaux interstitielles des sédiments anoxiques. Rapport Seine-Aval - Thème Dynamique des contaminants.
- Boust D., Hebert D., Rozet M., Ouddane B., Martin E., Skiker M., Fischer J.-C., Boughriet A., Wartel M., 1998. Le fer et le manganèse dans l'estuaire de la Seine ; étude des échanges particulaire-dissous, identification et réactivité des phases porteuses. Rapport Seine-Aval - Thème Dynamique des contaminants.
- Marin P., 1988. Le fer et le manganèse dans le système Estuaire de la Seine - Baie de Seine. Thèse univ. Caen, 250 p.
- Martin E., 1996. Réactivité du fer et du manganèse au cours de la diagenèse précoce de sédiments de l'estuaire de la Seine. Thèse univ. Lille, 257 p.
- Martin E., Ouddane B., Skiker M., Fischer J.-C., Boughriet A., Wartel M., 1997. Le fer et le manganèse dans l'estuaire de la Seine. Rapport Seine-Aval - Thème Dynamique des contaminants.
- Ouddane B., 1990. Comportement des éléments majeurs et mineurs dans un milieu soumis à des gradients physicochimiques marqués : cas de l'estuaire de la Seine. Thèse univ. Lille, 272 p.
- Ouddane B., 1997. Comportement des métaux en milieu estuarien. HDR, univ. Lille.
- Skiker M., 1996. Comportement des métaux lourds dans un milieu côtier soumis à des activités anthropiques. Thèse d'État, univ. Oujda, Maroc, 234 p.



## Glossaire

**Activité** : expression mathématique de la concentration d'une espèce chimique ; les lois de la thermodynamique imposent l'utilisation de cette grandeur ; elle s'exprime par la relation :  $a = \gamma C$ , où  $a$  représente l'activité,  $C$  la concentration et  $\gamma$  le coefficient d'activité ; ce coefficient ne peut être déterminé expérimentalement, on y accède à l'aide de formules empiriques plus ou moins complexes ; le coefficient  $\gamma$  est, en général, inférieur à l'unité.

**Aérosol** : en chimie de l'environnement, le terme aérosol est réservé aux particules solides ou liquides présentes dans l'atmosphère.

**Aluminosilicate** : terme générique désignant un minéral à base d'oxyde de silicium et d'aluminium (argiles, feldspaths...).

**Amorphe ou mal cristallisée** : se dit d'une phase solide dont l'état de cristallisation ou de non-cristallisation ne permet pas de l'identifier par spectrométrie de rayons X.

**Anthropique** : qui se rapporte à l'homme et aux activités humaines (industrie, agriculture, rejets, etc.).

**Authigène ou néoformée** : se dit d'une phase solide formée par précipitation directe ou par altération d'une phase solide préexistante, dans les sédiments ou les matières en suspension.

**AVS** : initiales anglo-saxonnes pour Acid Volatile Sulphides ; ce sont des sulfures fraîchement précipités et facilement détruits par attaque acide.

**Bicarbonate** : terme ancien, consacré par l'usage, désignant l'hydrogénocarbonate de formule chimique  $\text{HCO}_3^-$ .

**Bioturbation** : perturbation provoquée dans un sédiment par les espèces vivantes (creusement de terriers, remaniement des sédiments de surface, etc.).

**Carbonate** : sel de l'acide carbonique ; le carbonate de calcium (sous ses différentes formes : calcite, aragonite, etc.) est un des minéraux les plus répandus à la surface de la Terre (craie).

**Colloïde** : classe de particules solides dont la taille est comprise entre 1 nanomètre ( $10^{-9}$  m) et 1 micromètre ( $10^{-6}$  m).

**Conservativité** : un élément est dit conservatif lorsqu'il ne subit que de la dilution lors de son cheminement dans le milieu aquatique (les estuaires, notamment).

**Convection** : déplacement d'un fluide par agitation mécanique, thermique, etc.

**Diagenèse précoce** : terme qui recouvre l'ensemble des processus physiques, chimiques et biologiques qui se déroulent au sein des sédiments immédiatement après leur dépôt.

**Eau interstitielle** : eau qui occupe les interstices entre les grains d'un sédiment ; on peut l'extraire par centrifugation ou par pression.

$E_H$  : désigne le potentiel redox (ramené au potentiel de l'électrode normale à hydrogène : zéro conventionnel) de la solution (colonne d'eau ou eau interstitielle).

**Force ionique** : la force ionique ( $\mu$ ) caractérise une solution ; elle est directement liée à la concentration des espèces ioniques présentes ; son expression mathématique est la suivante :  $\mu = 1/2 \sum C_i z_i^2$ , c'est-à-dire la demi-somme du pro-

duit des concentrations des espèces ioniques ( $C_i$ ) par le carré de la charge de l'espèce ( $z_i$ ) ; la force ionique est utilisée, en particulier, dans les formules empiriques donnant accès aux coefficients d'activité.

**Hétérogène** : se dit d'une réaction mettant en jeu des phases différentes (solides, liquides, gazeuses), souvent à l'interface solide-liquide (particules/eau).

**Isotope** : les éléments chimiques qui ont le même numéro atomique (nombre de protons) mais qui se distinguent par un nombre de masse (protons plus neutrons) différent sont appelés isotopes.

**Masse molaire** : c'est la masse d'une mole d'élément ( $6,023 \times 10^{23}$  molécules réelles), exprimée en grammes.

**MES** : abréviation pour matière en suspension.

**Métastable** : se dit d'une phase qui se trouve en situation d'équilibre instable pouvant évoluer dans un sens ou dans un autre ; c'est une phase intermédiaire entre deux phases stables.

**Paroxystique** : se dit d'un phénomène (ou perturbation) atteignant un très haut degré (voire le plus haut) d'intensité (tempête, érosion violente naturelle ou induite par les activités humaines).

**Phyllosilicate** : autre nom de l'argile, silicate caractérisé par une structure cristalline en feuillets.

**Propriétés paramagnétiques** : propriétés présentées par un élément dit paramagnétique (élément métallique possédant un électron célibataire comme le manganèse) ; elles sont révélées par action d'un champ magnétique et sont souvent étudiées par résonance paramagnétique électronique (RPE) ; elles donnent des informations importantes sur l'environnement cristallin et sur l'état d'oxydation d'un élément paramagnétique dans les solides ou en solution.

**Quartz** : forme courante de la silice.

**Roche-mère** : roche d'où sont issus les éléments particuliers et dissous présents dans un sol ou un sédiment.

**RPE** : abréviation pour résonance paramagnétique électronique, technique spectroscopique permettant d'étudier les éléments paramagnétiques comme le manganèse.

**Silice** : oxyde de silicium,  $\text{SiO}_2$  ; constituant important des sables de plage.

**Solution solide** : solide homogène contenant au moins deux constituants, de même composition en tous ses points.

**Spéciation** : ensemble des formes solubles et/ou insolubles sous lesquelles peut se trouver une entité chimique (métal ou autre).

**Spectroscopie Mössbauer** : technique spectroscopique du nom de son inventeur, permettant d'étudier certains éléments métalliques (principalement le fer) ; elle donne des renseignements précieux sur l'état d'oxydation du métal.

**Surface spécifique ou aire spécifique** : c'est la surface développée par un solide, exprimée généralement en mètre carré par gramme de solide ; la réactivité d'un solide est très liée à son aire spécifique (capacité d'adsorption, par exemple).

Réalisation, mise en page : XLC (02 98 30 50 07)

Achevé d'imprimer sur les presses de Clôître Imprimeurs

ISBN 2-84433-028-2 Programme Seine-Aval  
ISBN 2-84433-022-3 / Dépôt légal 4<sup>e</sup> trimestre 1999

© 1999, Ifremer. Tous droits de reproduction, même partielle,  
par quelque procédé que ce soit, sont réservés pour tous pays.

Crédits photos : programme Seine-Aval : DR. - Illustrations : J.-J. Voyer.





## Laboratoires participants au programme Seine-Aval

### Cellule antipollution

- **Service de la navigation de la Seine**

Île Lacroix  
71, avenue Chastellain  
76100 Rouen

### Cellule de suivi du littoral haut normand

16, quai Casimir Delavigne  
76600 Le Havre Cedex

### Cemagref

- **Division qualité des eaux**

14, avenue de Saint-Mandé  
75012 Paris

### Cergrene

- **École nationale  
des ponts et chaussées**

6-8, avenue Blaise Pascal  
Cité Descartes Champs/Marne  
77455 Marne-la-Vallée Cedex 2

### CHU Rouen

- **Laboratoire de virologie**

1, rue de Germont  
76031 Rouen Cedex

### CIG - École des Mines de Paris

- **Centre d'informatique géologique**

35, rue Saint-Honoré  
77305 Fontainebleau

### Ifremer

Direction de l'environnement  
et de l'aménagement littoral

- **Département Del/EC**

BP 70  
29280 Plouzané

- **Département Del/PC**

BP 21105  
44311 Nantes Cedex 3

- **Département Del/PC**

BP 330  
83507 La Seyne/Mer Cedex

### IPSN

- **Laboratoire d'études  
radio-écologiques  
de la façade atlantique**

Rue Max-Pol Fouchet - BP 10  
50130 Octeville

### Muséum national d'histoire naturelle

- **Laboratoire de biologie  
des invertébrés marins  
et malacologie**

57, rue Cuvier  
75231 Paris Cedex 05

### Parc naturel régional de Brotonne

- **Mission patrimoine naturel**

Maison du Parc  
76940 Notre-Dame-de-Bliquetuit

### Université de Caen

- **Laboratoire de morphodynamique  
continentale et côtière -  
UPRES - A 6143 CNRS**

- **Groupe ornithologique normand  
(GONm)**

- **Laboratoire de biologie  
et biotechnologies marines**

Esplanade de la Paix  
14032 Caen Cedex

### Université du Havre

- **Laboratoire d'écotoxicologie**

25 rue Philippe Lebon,  
BP 540  
76600 Le Havre Cedex

- **Laboratoire de mécanique**

Centre havrais d'études  
et de recherche  
Quai Frissard - BP 265  
76055 Le Havre Cedex

- **Cirtai**

BP 1123  
76063 Le Havre Cedex

### Université de La Rochelle

- **Laboratoire de biologie  
et biochimie**

- **Pôle sciences et technologie**

Avenue Marillac  
17042 La Rochelle Cedex 1

### Université libre de Bruxelles

- **Groupe de microbiologie  
des milieux aquatiques**

Campus de la Plaine  
CP 221  
B 1050 Bruxelles

### Université de Lille

- **Laboratoire de chimie  
analytique et marine  
UPRES - A 8013 ELICO**

Bâtiment C 8  
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

- **Station marine de Wimereux  
UPRES - A 8013 ELICO**

28, avenue Foch  
BP 80

62930 Wimereux

### Université Pierre et Marie Curie

- **Laboratoire d'hydrobiologie**

12, rue Cuvier  
75005 Paris

- **Laboratoire CNRS -  
UMR Sisyphe 7619**

4, place Jussieu, tour 26, 5<sup>e</sup> étage  
75005 Paris

- **Institut d'hydrologie  
et de climatologie**

- **Laboratoire de chimie analytique**

4, place Jussieu, boîte courrier 122  
75252 Paris Cedex 5

### Université de Rennes 1

- **Laboratoire de zoologie  
et d'écophysiologie**

- **UA INRA et UMR 1853 du CNRS**

Campus Beaulieu  
Avenue du Général Leclerc  
35042 Rennes Cedex

### Université de Rouen

- **Laboratoire de morphodynamique  
continentale et côtière -  
UPRES - A 6143 CNRS**

- **Laboratoire de microbiologie  
du froid**

- **Laboratoire de biologie végétale  
et écologie**

76821 Mont-Saint-Aignan Cedex





## 9 Fer et manganèse : réactivités et recyclages

Le travail porte sur l'origine et le devenir du fer et du manganèse présents dans la Seine et son estuaire. L'étude est menée en termes de réactivité et de recyclage. Ces deux métaux, considérés comme non polluants, ont retenu l'attention en raison de leur capacité à jouer un rôle de marqueurs de processus impliquant des métaux à toxicité marquée. Le comportement du fer et du manganèse a été étudié dans la colonne d'eau, les particules en suspension et les sédiments. L'importance des réactions d'échange hétérogènes (particules en suspension-colonne d'eau, sédiments-eau interstitielle) dans le transport et le recyclage de ces métaux a été mise en évidence. Le comportement du manganèse dans la colonne d'eau a pu être modélisé par calcul thermodynamique. Un accent particulier a été mis sur l'étude de la diagenèse précoce des sédiments en insistant sur le rôle essentiel joué par les phases porteuses du fer (sulfures, carbonates) dans le devenir des métaux toxiques dans l'estuaire de la Seine. Le sédiment ne se comporte pas uniquement comme un piège pour les métaux lourds mais peut constituer une source potentielle de contaminants métalliques liée aux variations physico-chimiques du milieu. Ces résultats devront être pris en compte lors des études d'impact d'aménagements (remaniements de sédiments, dragages...).

**Mots-clés : fer, manganèse, réactivité, modélisation, matières en suspension, sédiments, eau interstitielle, diagenèse précoce, apports anthropiques.**

### Iron and manganese: reactivity and recycling

*This work is devoted to the origin and fate of iron and manganese in the Seine river and its estuary. The study has been carried out with particular respect to reactive and recycling processes. These metals are not considered as pollutants but, indeed, were to be investigated because of their ability to trace processes involving toxic metals. The behaviour of iron and manganese has been studied in the water column, in suspended particles and in bottom sediments. The importance of heterogeneous exchange reactions (suspended particles-water column, sediments-interstitial waters) in the transport and recycling of these metal has been evidenced. The behaviour of manganese in the water column has been modelled. A special attention was drawn to early diagenetic processes with regard to the key role of reactive iron bearing particles (sulphides, carbonates) in the fate of toxic metals in the Seine estuary. The sediments are not ultimate sinks for trace metals; they are liable to act as sources of trace metals in response to the changing environmental parameters. These results should be taken into account in impact studies (sediment reworking, dredging...).*

**Keywords: iron, manganese, reactivity, modelling, suspended matter, sediments, interstitial water, early diagenesis, anthropogenic inputs.**

**Cette collection présente l'ensemble des résultats du programme Seine-Aval. Chaque fascicule de cette collection a été élaboré de manière à pouvoir être lu indépendamment des autres.**

Chaque année, l'essentiel de l'information scientifique produite est consigné dans des rapports thématiques et de synthèse pouvant être consultés auprès de la cellule de coordination du programme :

#### Programme Seine-Aval

Université de Rouen (Régis Hocdé)  
Laboratoire de morphodynamique continentale et côtière  
76821 Mont-Saint-Aignan Cedex  
e-mail : regis.hocde@univ-rouen.fr  
tél. 33 (0)2 35 14 65 27 - fax 33 (0)2 35 14 70 22



programme scientifique  
**eine.Aval**

- 1 - Seine-Aval : un estuaire et ses problèmes
- 2 - Courants, vagues et marées : les mouvements de l'eau
- 3 - Sables, chenaux, vasières : dynamique des sédiments et évolution morphologique
- 4 - Matériaux fins : le cheminement des particules en suspension
- 5 - L'oxygène : un témoin du fonctionnement microbiologique
- 6 - Contaminations bactérienne et virale
- 7 - Patrimoine biologique et chaînes alimentaires
- 8 - La contamination métallique
- 9 - Fer et manganèse : réactivités et recyclages**
- 10 - Le cadmium : comportement d'un contaminant métallique en estuaire
- 11 - La dynamique du mercure
- 12 - Les contaminants organiques qui laissent des traces : sources, transport et devenir
- 13 - Les contaminants organiques : quels risques pour le monde vivant ?
- 14 - Des organismes sous stress
- 15 - Zones humides de la basse vallée de la Seine
- 16 - Les modèles : outils de connaissance et de gestion
- 17 - La résistible dégradation d'un estuaire

Région Haute-Normandie  
25, boulevard Gambetta, BP 1129,  
76174 Rouen Cedex, France  
tél. 02 35 52 23 31 - fax 02 35 52 22 38

Agence de l'Eau Seine-Normandie  
51, rue Salvador-Allende  
92027 Nanterre Cedex  
tél. 01 41 20 16 00 - fax 01 41 20 16 89

Éditions Ifremer  
BP 70, 29280 Plouzané, France  
tél. 02 98 22 40 13 - fax 02 98 22 45 86  
e-mail : editions@ifremer.fr

Diffusion : ALT Brest  
Service Logistique  
3, rue Édouard Belin  
BP 23 29801 Brest Cedex 9  
tél. 02 98 02 42 34 - fax 02 98 02 05 84

ISBN 2-84433-028-2 Programme Seine-Aval  
ISBN 2-84433-022-3  
**45 F - 6,86 €**

