



HAL
open science

Qualité et gestion des sédiments d'eau douce. Eléments physico-chimiques et biologiques

Bernard Montuelle

► **To cite this version:**

Bernard Montuelle. Qualité et gestion des sédiments d'eau douce. Eléments physico-chimiques et biologiques. Cemagref Editions, pp.332, 2003, Coll. Etudes du Cemagref, série Gestion des milieux aquatiques, n° 17, 2-85362-607-5. hal-02581266

HAL Id: hal-02581266

<https://hal.inrae.fr/hal-02581266>

Submitted on 21 Jul 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

PUB000 11361

Qualité et gestion des sédiments d'eau douce Éléments physico-chimiques et biologiques

Coordonnateur : Bernard Montuelle



Qualité et gestion des sédiments d'eau douce

Éléments physico-chimiques et biologiques

Coordonnateur :
Bernard Montuelle

Cemagref
Groupement de Lyon
Unité de recherche – *Qualité des eaux et prévention des pollutions*
3 bis, quai Chauveau
CP 220
69336 Lyon cedex 09
Tél. 04 72 20 87 87 – Fax 04 78 47 78 75

Photo de couverture :

Oxydes métalliques en surface de sédiment (*Bernard Montuelle, Cemagref, groupement de Lyon*).

Qualité et gestion des sédiments d'eau douce. Éléments physico-chimiques et biologiques.

Coordonnateur : Bernard Montuelle – © Cemagref Éditions 2003 – 1^{re} édition – ISBN 2-85362-607-5 – ISSN 1272-4661 – Dépôt légal : 1^{er} trimestre 2003 – Collection *Études* du Cemagref, série *Gestion des milieux aquatiques*, n°17, dirigée par Gérard Sachon, chef du département – Impression et façonnage : Ateliers Cemagref – Vente par correspondance : Publi-Trans, ZI Marinière 2, 91080 Bondoufle – Diffusion aux libraires : TEC et Doc, 14, rue de Provigny, 94236 Cachan cedex, tél. 01 47 40 67 00 – Prix : 38 € TTC.

Le Cemagref, institut de recherche pour l'ingénierie de l'agriculture et de l'environnement, est un établissement public sous la tutelle des ministères chargés de la Recherche et de l'Agriculture.

Ses équipes conçoivent des méthodes et des outils pour l'action publique en faveur de l'agriculture et de l'environnement. Leur maîtrise des sciences et techniques de l'ingénieur contribue à la mutation des activités liées à l'agriculture, à l'agroalimentaire et à l'environnement.

La recherche du Cemagref concerne les **eaux continentales**, ainsi que les **milieux terrestres** et plus particulièrement leur occupation par l'**agriculture** et la **forêt**. Elle a pour objectif d'élaborer des méthodes et des outils d'une part de **gestion intégrée** des milieux, d'autre part de conception et d'exploitation **d'équipements**.

Les équipes, qui rassemblent un millier de personnes réparties sur le territoire national, sont organisées en **quatre départements scientifiques** :

- Gestion des milieux aquatiques
- Équipements pour l'eau et l'environnement
- Gestion des territoires
- Génie des équipements agricoles et des procédés alimentaires

Les recherches du département *Gestion des milieux aquatiques* s'orientent vers :

- le développement de méthodes et de recommandations pour une gestion équilibrée de la ressource en eau et des milieux aquatiques continentaux;
- la proposition de méthodes permettant de fixer les contraintes imposées aux rejets et aux activités en fonction des potentialités des milieux récepteurs et d'optimiser les performances des procédés d'épuration des eaux ;
- l'élaboration de méthodes et de procédés pour une gestion équilibrée des ressources vivantes aquatiques exploitées.

Résumé

Les travaux réalisés au sein des équipes de recherche du Cemagref relèvent de différents domaines disciplinaires : physique, chimie, biologie, ... avec comme finalité ultime de contribuer, directement ou indirectement, à l'élaboration de meilleures règles de gestion des hydrosystèmes. Cet ouvrage rassemble des contributions qui traitent successivement des différents rôles ou fonctions associés aux sédiments.

Les transferts de sédiment en rivière dépendent de l'hydraulique particulière de chaque hydrosystème et de la granulométrie des sédiments. La prévision de la mobilité des sédiments et des flux particuliers générés au sein des bassins versants sont des éléments de gestion de milieux aquatiques (Paquier *et al.*, p.11-31).

Les processus microbiens, particulièrement actifs et diversifiés en sédiment, sont un des principaux moteurs de l'évolution des sédiments. Le cycle de l'azote illustre ici ces mécanismes à la fois sous un angle méthodologique de mesure *in situ* et en tant que modèle d'étude de perturbations anthropiques (Teissier et Torre, p.33-69 ; Féray *et al.*, p.71-103).

À l'interface de la chimie et de la microbiologie, le potentiel d'oxydoréduction est un intégrateur de très nombreux paramètres. À la fois cause et conséquence, sa signification écologique est complexe, son utilisation *in situ* parfois délicate, en lien avec la variabilité longitudinale et verticale des processus chimiques et microbiens qui contrôlent le potentiel d'oxydoréduction (Pidello, p.105-133 ; Percherancier et Montuelle, p.135-149).

Présents fréquemment dans les milieux anthropisés, les micropolluants métalliques ou organiques développent des associations chimiques avec de nombreux composés (ligands organiques et minéraux) présents dans les phases dissoutes et particulières des sédiments. Ces associations modulent de façon parfois importante la biodisponibilité des contaminants, en modifiant leur partition et leur spéciation chimique et peuvent modifier l'exposition des organismes aux contaminants. Ces changements expliquent les difficultés à relier de façon précise une concentration à un effet biologique (Roulier et Percherancier, p.151-192 ; Gouy et Roulier, p.193-222)

La caractérisation de ces effets biologiques peut être abordée par des moyens différents, par le biais des expérimentations de laboratoires ou bioessais sur des invertébrés représentatifs du sédiment (comme par exemple les chironomes [insectes diptères] ou les Hyalleles [macrocrustacés]). De telles méthodes permettent de mesurer la toxicité du sédiment total ou de l'eau l'interstitielle. L'utilisation de ces bioessais est complémentaire aux approches de terrain qui, privilégiant la caractérisation des communautés en place, informent sur l'état du sédiment en place, mais ne permettent pas d'identifier la part de responsabilité d'un contaminant au sein d'un mélange ou d'identifier les mécanismes de toxicité des contaminants au sein du sédiments. Il ne permettent pas non plus de proposer une évaluation *a priori* des dangers de ces sédiments (Lafont *et al.*, p.259-290 ; Bonnet et Garric , p.223-258).

Enfin, l'ensemble des connaissances acquises tant au niveau de la dynamique chimique des contaminants que des mesures d'effets biologiques trouvent une organisation collective dans les approches d'évaluation de risques et dans l'élaboration de critères de qualité pertinents (Babut et Alzieu, p.291-332).

Abstract

Physicochemical and biological aspects on the dynamics of freshwater sediment

The works realized in the laboratories of Cemagref take part in the overhang of knowledges related to freshwater sediments in several disciplinary domains: physics, chemistry, biology, ... The final goal is to contribute directly or indirectly to the development of scientifically funded and well adapted management regulations. This book collects contributions which successively treat the different roles or functions that are associated with the sediment.

The transfert of sediment in rivers depends on the specific hydraulics of each hydrosystem and of the granulometry of the particles. Prediction of the sediment mobility and of the particles' flux in an aquatic system is an important part of water management (Paquier *et al.*, p.11-31).

Microbial processes are very active and diverse in sediment and are one of the main driving force for sediment evolution. The nitrogen cycle enlightens these mechanisms on a methodological point of view (in situ measurement) and as a biological model for studying anthropic disturbances (Teissier & Torre, p.33-69 ; Féray *et al.*, p.71-103).

At the interface between chemistry and microbiology, the oxidation-reduction potential is a key parameter that integrates many physicochemical and biological processes. At the same time having a cause and an effect, its ecological meaning could be subtle and its use as a management parameter is sometimes tricky because of the longitudinal and vertical variability of the chemical and microbial processes that control the oxidation-reduction potential (Pidello, p.105-133 ; Percherancier & Montuelle, p.135-149).

Often found in anthropogene sediments, are metallic and organic micropollutants often developping chemical associations with several compounds (organic and mineral ligands) whether in the dissolved phase or on the particles. These associations could strongly modulate the bioavailability of micropollutants by modifying their partition and their chemical speciation. As a result, exposure of aquatic organisms to the contaminants is changing and this could explain the uncertainty of linking a biological effect to a pollutant concentration (Roulier & Percherancier, p.151-192 ; Gouy & Roulier, p.193-222)

The characterization of biological effects could be studied by different ways. At the laboratory level, bioassays could be carried out with invertebrates such as chironoms (*Chironomus riparius*, for instance) or hyallels (*Hyallolella azteca*). Such investigation methods are capable of measuring the toxicity of bulk sediment or of pore water. Using these bioassays is complementary to field approaches which favour the characterization of in-place communities, inform on the real status of the sediment (the « weight of evidence ») but which 1/ do not allow the identification of the contribution of a specific pollutant to the overall toxicity of a mixture and 2/ do not allow the identification of the mechanisms of toxicity in the sediment. At the moment, field approaches do not allow an a priori prediction of the sediment toxicity (Lafont *et al.*, p.259-290 ; Bonnet & Garric, p.223-258).

Finally, all these knowledges acquired at different study levels and especially those on pollutant dynamics and on measurements on biological effects find a global organization in the risk assessment approaches and in the proposal of relevant quality criteria for sediments (Babut & Alzieu, p.291-332).

Sommaire

Introduction	9
Chapitre I – Évaluation du transport de sédiments en rivière.....	11
Exemple d'application à l'Arc de Maurienne	
<i>A. Paquier, Ph. Ramez et P. Balayn</i>	
Chapitre II – Contribution des sédiments aux flux azotés en cours d'eau,	33
activités de nitrification et dénitrification : approches méthodologiques	
<i>S. Teissier et M. Torre</i>	
Chapitre III – Dynamique des communautés nitrifiantes en sédiment :	71
un modèle pour l'étude des perturbations en milieux aquatiques	
<i>C. Féray, B. Balandras et B. Montuelle</i>	
Chapitre IV – Signification écologique du potentiel redox	105
et de la capacité redox en sédiment d'eau douce	
<i>A. Pidello</i>	
Chapitre V – Mesure du potentiel d'oxydoréduction par mini-électrodes :...	135
application en sédiment de retenue	
<i>H. Percherancier et B. Montuelle</i>	
Chapitre VI – Comportement des métaux durant une remise	151
en suspension de sédiment et après redéposition	
<i>J.-L. Roulier et H. Percherancier</i>	
Chapitre VII – Partage eau/sédiment des micropolluants	193
<i>V. Gouy et J.-L. Roulier</i>	
Chapitre VIII – Évaluation de la toxicité des sédiments d'eau douce	223
par des biotests de laboratoire	
<i>C. Bonnet et J. Garric</i>	
Chapitre IX – La biosurveillance des sédiments dans les écosystèmes	259
d'eaux courantes basée sur la structure	
des peuplements d'oligochètes	
<i>M. Lafont, S. Bernoud et A. Rosso-Damet</i>	
Chapitre X – De la compréhension des phénomènes	291
à la gestion des problèmes : approches et stratégies	
d'élaboration et d'utilisation des critères de qualité	
<i>M. Babut et C. Alzieu</i>	



Introduction

Les sédiments sont une composante fondamentale des écosystèmes aquatiques et contribuent à leur diversité et à leur fonctionnement. Ils ont un rôle écologique complexe, car ils participent à la diversité physique, la diversité chimique et la diversité biologique des milieux aquatiques. Les dépôts sédimentaires résultent de phénomènes d'accumulation des particules en lien avec les conditions hydro-dynamiques (lac, réservoir). S'ils dépendent fondamentalement du fond géochimique local et de la nature du bassin versant, ils sont fortement tributaires dans leur composition de deux types d'apports :

- des apports d'origine « naturelle » allochtones (matières organique et nutriments issus des bassins versants) ou autochtones (matières organiques algales) ;
- des apports liés aux activités humaines : carbone, azote, phosphore, ou micropolluants métalliques ou organiques.

Les multiples transformations physiques, chimiques ou biologiques (en particulier microbiologiques), contribuent fortement à l'évolution spatiale et temporelle de la qualité des sédiments.

Pour tous les composés adsorbés sur les particules, colloïdaux ou hydrophobes, les sédiments ont un rôle de puits et peuvent stocker des quantités importantes de contaminants. Ils peuvent également être une source de contamination vis-à-vis du milieu aquatique, soit par diffusion dans le cas d'un sédiment en place ou par une solubilisation plus intense lors d'épisodes de remise en suspension ou plus simplement de bioturbation liée à l'activité d'organismes fouisseurs.

Cette capacité de puit ou source pourra varier avec le temps, dans la mesure où à la suite de la diagenèse précoce des sédiments, la plupart des réactions de transformation des sédiments peuvent perdurer plusieurs dizaines d'années.

La pratique d'une gestion des milieux aquatiques, au sens patrimonial du terme, nécessite donc de comprendre le fonctionnement et le rôle de l'écosystème sédiment vis-à-vis de la qualité chimique des milieux aquatiques, vis-à-vis des organismes (bactéries, invertébrés, macrophytes, poissons,...), mais également son rôle de transport et de redistribution des polluants dans les hydrosystèmes. À cet égard, les zones d'accumulation des sédiments fins (canaux, retenues, grands fleuves, lacs,...) ont une importance toute particulière.

Chapitre I

Évaluation du transport de sédiments en rivière Exemple d'application à l'Arc de Maurienne

André Paquier, Philippe Ramez, Pierre Balayn

Unité de recherche Hydrologie hydraulique

Cemagref, groupement de Lyon

3 bis, quai Chauveau, CP 220 – 69336 Lyon cedex 09

1. Les formes du transport de sédiments en rivière	12
2. Estimation du débit solide	13
2.1. Les différentes phases du transport solide en rivière.....	13
2.2. Relations donnant le débit solide.....	14
2.3. Estimation de la largeur active.....	15
2.4. Définition de la contrainte seuil de mise en mouvement	15
2.5. Application en régime transitoire.....	16
3. Échelle d'étude.....	17
4. Estimation des dépôts et des érosions.....	18
5. Exemple de l'Arc de Maurienne	20
5.1. Présentation du contexte.....	20
5.2. Modèles construits	22
5.2.1. Modèle topographique.....	22
5.2.2. Calcul des écoulements	22
5.2.3. Découpage en tronçons homogènes.....	23
5.2.4. Modèle à fond mobile.....	23
5.3 Utilisation des modèles	24
5.3.1. Stabilité du lit.....	24
5.3.2. Scénarios de gestion	25
6. Conclusion sur l'utilisation d'un modèle dans un contexte de gestion des sédiments.....	28
7. Références bibliographiques	29
8. Notations	30

Nous présentons ci-dessous quelques notions fondamentales concernant le transport de sédiments en rivière. Ces notions et les modèles simples qui en découlent nous ont servi à comprendre la dynamique du lit de l'Arc et à formuler des recommandations quant à sa future gestion.

1. Les formes du transport de sédiments en rivière

Le transport de sédiments dans le réseau hydrographique concerne toutes les classes de sédiments et tous les débits. Les crues dans les torrents à forte pente peuvent transporter des blocs dont la taille est de l'ordre du mètre. À l'opposé, les faibles débits d'une rivière de plaine ne véhiculeront que des particules très fines (argiles ou limons). Même en se limitant aux rivières (ce qui est notre propos dans ce qui suit) c'est-à-dire en excluant les torrents susceptibles de transporter de fortes concentrations de sédiments et des particules de grandes dimensions, différents modes de transport doivent être considérés (Graf et Altinakar, 2000).

Les plus grosses particules vont rouler, glisser, rebondir sur le fond de manière discontinue (phénomène de charriage) ; l'interaction avec les autres particules qu'elles soient fixes (lit de la rivière) ou mobiles joue de ce fait un grand rôle. Les plus fines particules, au contraire, restent le plus souvent au sein du liquide (phénomène de suspension) et, en moyenne, suivent le même chemin que les particules fluides.

Cependant, il est quelquefois plus opportun de distinguer le transport des matériaux du lit, qui regroupe l'ensemble des particules susceptibles de s'arrêter sur le fond, du transport en autosuspension (ou suspension intrinsèque) qui ne comprend que les particules restant toujours au sein de l'écoulement. L'énergie consommée par l'autosuspension est bien moindre ; ceci explique que, sauf cas particuliers, la concentration des particules en autosuspension n'est limitée que par la production sur le bassin versant (Ramez, 1995). En revanche, on parlera de capacité (maximale) de transport d'un écoulement pour les matériaux du lit, l'énergie consommée étant du même ordre de grandeur que l'énergie disponible au sein du fluide. Cette capacité va dépendre des conditions générales de l'écoulement.

2. Estimation du débit solide

Pour estimer le débit solide, on est souvent amené à distinguer les deux modes de transport des sédiments que sont le charriage et la suspension. Bien que la distinction ne soit pas évidente à effectuer à l'échelle du grain (Cheng et Chiew, 1999), celle-ci reste opératoire à l'échelle macroscopique.

2.1. Les différentes phases du transport solide en rivière

De ce fait, pour un site donné, on pourra considérer à débit croissant plusieurs phases successives décrites ci-dessous.

- 1) À partir du repos, on peut définir **une phase où le mouvement de sédiments n'est pas significatif**, quelques particules pouvant se déplacer de manière aléatoire et transitoire.
- 2) Ensuite se développe **une phase de charriage** où les particules roulent, glissent ou sautent tout en restant ou revenant rapidement près du fond. Au-delà d'un certain seuil de débit liquide, le substrat est suffisamment déstructuré pour qu'un courant quasi continu s'établisse.
- 3) Puis se rencontre **une phase partagée entre charriage et suspension**. Les deux phénomènes coexistent et peuvent être identifiés même si les particules en suspension ont une concentration près du fond bien plus forte qu'en surface. Ceci est reflété par le profil de concentrations type (souvent dénommé profil de Rouse) (Graf et Altinakar, 2000) :

$$\frac{C(z)}{C(z_0)} = \left(\frac{h-z}{z} \frac{z_0}{h-z_0} \right)^{\frac{\omega}{\xi u^*}} \quad (1)$$

avec h tirant d'eau, z distance verticale au fond, ω vitesse de chute des particules, ξ un paramètre souvent assimilé à la constante de Karman et proche de 0,4 et u^* la vitesse de frottement égale à $\sqrt{\tau/\rho}$ où τ est la contrainte au fond et ρ la masse volumique de l'eau. Ce profil fait intervenir une hauteur z_0 au-dessus des rugosités qu'on peut aussi interpréter comme hauteur de charriage (van Rijn, 1984).

- 4) Enfin, apparaît une phase de **transport intense** où l'on peut considérer que tous les sédiments sont en suspension. Le niveau du fond est alors mal défini, le déplacement impliquant des couches à très fortes concentrations en sédiments. Il est bien sûr alors extrêmement difficile d'estimer le débit solide à partir d'une formule faisant intervenir les variables hydrauliques, ces dernières (hauteur d'eau, vitesse,...) ne pouvant elles-mêmes être définies avec précision. En revanche, cette estimation du débit solide est possible pour les phases 2 et 3 précédentes.

2.2. Relations donnant le débit solide

Le débit solide Q_s est le plus souvent assimilé au débit maximal de sédiments transportés ou capacité (maximale) de transport Q_s^* . Dans le cas du charriage seul, son estimation peut alors être effectuée à partir d'une des relations classiques telle que celle de Meyer-Peter and Müller (1948), que nous adapterons sous la forme suivante :

(2)

$$Q_s^* = \frac{8L_a\rho}{(\rho_s - \rho)} (\alpha\tau - \tau_c)^{3/2} \quad \text{avec} \quad \tau = \rho g \frac{Q^2}{K^2 S^2 R^{1/3}}, \quad \tau_c = \tau_c^* (\rho_s - \rho) g D_{50}, \quad \tau_c^* = 0,047$$

où L_a est la largeur sur laquelle le transport solide est actif, ρ_s est la masse volumique du matériau solide, τ_c la contrainte critique, τ_c^* la contrainte critique adimensionnelle, D_{50} le diamètre médian des grains du matériau, Q le débit liquide, S la section mouillée, R le rayon hydraulique, K le coefficient de Strickler global intégrant toutes les pertes de charge linéaires et α un coefficient lié à la forme du fond permettant de passer de la contrainte au fond totale à la contrainte efficace pour le transport solide.

Cette formule a été calée pour des hauteurs d'eau de 1 cm à 1,2 m, pour une pente comprise entre 0,04 % et 2 % et pour un matériau de diamètre médian compris entre 0,4 mm et 3 cm.

Dans le cas du charriage avec suspension, la capacité maximale de transport peut être obtenue par d'autres formules, comme par exemple, la formule de Englund et Hansen (1967) qui permet d'obtenir la capacité de transport totale.

Dans le cas du charriage seul, l'application de la formule (2) en rivière pose deux problèmes majeurs :

- 1) en granulométrie étendue, quelle contrainte seuil et quel diamètre utiliser ?
- 2) comment estimer la largeur active ou largeur du lit sur laquelle s'effectue le transport solide ?

2.3. Estimation de la largeur active

Les observations (Vukmirovic, 1998) montrent que, dans une première phase, le charriage s'effectue préférentiellement sur une largeur limitée, croissante avec le débit. Le fait de prendre une contrainte moyenne dans la section et une contrainte seuil correspondante n'est qu'une approximation cohérente avec la notion d'écoulement unidimensionnel qui conduit à considérer un phénomène « moyen » dans la section en travers perpendiculaire à la direction de l'écoulement. Cette approximation conduit donc à la notion de largeur active L_a , largeur habituellement inférieure à la largeur au miroir. Cette largeur dépend donc du débit considéré mais prend en compte de nombreux facteurs d'hétérogénéité : forme de la section, disposition des sédiments, etc., variant d'une section à l'autre. Pour simplifier, il est généralement utilisé une largeur active égale à la largeur du fond ou à la largeur au miroir (habituellement proches pour les débits considérés dans la phase de charriage). L'erreur apportée sera limitée aux phases de faible débit solide où déjà une forte incertitude existe du fait de l'estimation de la contrainte seuil.

2.4. Définition de la contrainte seuil de mise en mouvement

Il est d'abord nécessaire d'explicitier qu'en régime permanent à géométrie donnée, la notion de seuil de débit est équivalente à celle de seuil de vitesse moyenne ou de seuil de contrainte (au fond) moyenne. Pour cette dernière, il est toutefois nécessaire de remarquer que la contrainte qui s'exerce effectivement sur les sédiments est inférieure à la contrainte totale, la dissipation d'énergie s'effectuant aussi par d'autres phénomènes en particulier en présence de singularités dans la géométrie du fond (dunes, seuil/mouilles, etc.) ou des berges (méandres, épis, variations de largeur, etc.). Ceci est explicité dans la formule (2) par le coefficient α . Une valeur de ce coefficient [proposée par Meyer-Peter et Müller (1948) en même temps que (2)] est :

$$\alpha = (K / K')^{3/2}$$

où K' correspond au seul frottement sur les grains (ou plus généralement sur le fond, frottement de peau) et peut être calculé, en fonction du diamètre des grains, par exemple, par :

$$K' = 21/D_{50}^{1/6} \text{ ou } K' = 26/D_{90}^{1/6}$$

Pour les rivières dont le substrat est essentiellement constitué de gravier, se forme progressivement, crue après crue, une couche de surface constituée d'un arrangement des sédiments les plus grossiers : c'est le phénomène de pavage. Cette couche résiste fortement à l'érosion, ce qui augmente la contrainte seuil. Formulé autrement, on pourra dire que le fond du lit résiste plutôt comme le D_{90} ou le D_{84} que comme le D_{50} même si, les processus physiques étant plus complexes, l'imbrication des sédiments ne se limite pas à un masquage des éléments fins par les plus gros. Si on conserve comme diamètre représentatif le D_{50} , ce qui semble plus pertinent pour le transport des sédiments après dépavage, cela revient à augmenter la contrainte seuil adimensionnelle τ_c^* qui passera de valeurs d'ordre 0,047 à 0,138 (Ramez, 1995). Dans le cas d'un pavage, on peut aussi remarquer que la notion de contrainte seuil de mise en mouvement est une simplification car le retour à l'absence de mouvement significatif se fera pour une contrainte bien plus basse que la contrainte de destruction du pavage. Il convient alors de distinguer la contrainte seuil de mise en mouvement de la contrainte seuil d'arrêt.

Pour une rivière à sable, le pavage est inexistant mais lors du transport, le fond se déforme créant des ondulations (rides, dunes,...) qui tendent encore à réduire la contrainte effective utilisée pour transporter les particules dans le sens de l'écoulement. Le coefficient de réduction α peut alors atteindre des valeurs inférieures à 0,5 (Yalin et Ferreira da Silva, 2001). Dans la pratique, la distinction entre rivières à sable et rivières à gravier n'est pas évidente, un grand nombre de rivières françaises pouvant être qualifiées de mixtes (Ramez, 1996), ce qui conduit à une étude détaillée du comportement selon les débits concernés.

2.5. Application en régime transitoire

Les formules telles que (2) donnent en fait la capacité de transport Q_s^* de l'écoulement en régime uniforme et pas le débit solide effectif Q_s . En régime non uniforme, les profils de vitesse et la turbulence étant modifiés, ce type de formule faisant intervenir la contrainte moyenne peut être remis en cause (Hérouin, 1998). En outre, si les conditions hydrauliques varient très rapidement (ondes de

rupture d'embâcle, par exemple) ou dans la zone à l'aval d'un tronçon où les sédiments ne sont pas mobilisables (barrage, zone pavée, etc.), il peut exister un écart entre capacité de transport et débit solide. Le calcul peut être mené en tenant compte d'une loi (3) dite de chargement (Daubert et Lebreton, 1967) qui fait intervenir une distance d'ajustement du débit solide à la capacité de transport ou distance de chargement X_{char} . Cette distance peut varier de quelques mètres à quelques centaines de mètres ; elle est plus grande dans le cas d'un transport avec suspension que pour du charriage seul.

$$\frac{\partial Q_s}{\partial x} = \frac{Q_s^* - Q_s}{X_{char}} \quad (3)$$

3. Échelle d'étude

Indépendamment des distinctions précédentes sur les modes de transport, on remarque que pour des débits inférieurs à un certain seuil, le lit ne semble pas affecté par le transport de sédiments : ni sa forme, ni sa composition ne changent. En revanche, au-delà de ce seuil, le transport de sédiments modifie la structure du lit : de telles périodes (en général des crues) seront dites morphogènes. Lorsqu'on s'intéresse à la dynamique du lit, on est donc amené à distinguer l'échelle de la crue (morphogène) et des échelles soit plus fines (processus de déstabilisation du lit par exemple) soit plus globales (l'évolution à terme de plusieurs dizaines d'années). En pratique, l'échelle la plus fine n'est pas utilisée quand l'objectif recherché est la gestion d'un bief de rivière. Chacune des deux autres échelles sera employée avec des buts différents.

Par exemple, pour étudier la réaction d'une rivière à un bouleversement d'origine anthropique, il est évident que la connaissance du nouvel état d'équilibre est primordiale. Ceci permet, en particulier, de définir une stratégie de gestion des sédiments qui évite le plus possible de devoir effectuer de manière répétée des actions correctrices coûteuses qui perturbent l'écosystème. L'entité de base est alors le tronçon de rivière, délimité par deux discontinuités hydrauliques ou sédimentaires. Ses caractéristiques (section, forme, pente, granulométrie) sont comparables en tout point et son comportement est homogène (stabilité ou tendance à l'exhaussement, à l'enfoncement, au basculement de pente, au changement de section, etc.). Le sens d'évolution probable est défini à partir d'une situation d'équilibre correspondant théoriquement à une égalité des flux sédimentaires entrant et sortant sur un grand nombre d'événements morphogènes (théorie du « régime »).

Cependant, cette information n'est souvent pas suffisante. Dans certains cas, il est également essentiel d'étudier les fluctuations du lit. En effet, une crue comporte généralement une phase d'érosion (montée et pointe de crue) suivie d'une phase de dépôt (décrue) durant lesquelles les variations du niveau du lit sont beaucoup plus importantes que ne le laisserait supposer la seule observation des situations avant et après la crue ; ainsi, en terrain sableux, on a pu observer une épaisseur d'érosion d'environ 10 mètres comblée en totalité à la décrue (Ramette et Roul, 1998). Par ailleurs, outre les cas extrêmes menaçant la stabilité des berges ou des ouvrages, la seule modification du substrat peut avoir des conséquences sur la faune aquatique. Il est donc parfois nécessaire de s'intéresser à l'événement pertinent pour la dynamique du lit qu'est la crue morphogène. Ceci conduit à une approche qu'on peut qualifier de locale et qui s'intéresse aux variations morphologiques à une échelle plus fine ; le tronçon est alors découpé en mailles du même ordre de grandeur que la largeur de la rivière. En dehors même de toute considération de stabilité numérique, la cohérence entre échelle spatiale et temporelle impose alors des pas de temps réduits, bien inférieurs à la durée de la crue. La variation morphologique est calculée par un bilan sédimentaire sur chaque maille afin de suivre l'évolution fine des structures du lit. Ceci permet donc d'obtenir la cote du fond et le débit solide en tout point du maillage. Cependant, la géométrie doit être décrite de façon détaillée et est requise une connaissance précise des conditions aux limites : hydrogrammes d'apports en eau et en sédiments à l'amont (ou latéralement) et niveau d'eau ou courbe de tarage à l'aval ; or, en particulier pour les sédiments, il est difficile d'obtenir des mesures fiables et continues. Par ailleurs, à chaque pas de temps l'écoulement liquide et la déformation solide interagissent ; on a donc un problème couplé qui cumule, voire amplifie, les erreurs. Cette méthode est, par conséquent, assez sensible aux perturbations ainsi qu'à la précision des conditions initiales, ce qui explique son manque de fiabilité pour les prévisions à long terme.

4. Estimation des dépôts et des érosions

Si on se place comme nous l'avons fait précédemment dans un écoulement unidimensionnel avec des matériaux du lit pour lequel on sait définir une capacité maximale de transport Q_s^* , on peut calculer le débit solide Q_s . Ce dernier est égal à Q_s^* sauf en cas d'ajustement transitoire (loi de chargement) ou en cas de manque de matériaux.

Moyennant l'utilisation de la porosité du matériau du lit en place, on peut alors passer à l'estimation des volumes déposés ou érodés par l'équation différentielle de conservation de la masse de sédiments :

$$(1 - p) \frac{\partial S_s}{\partial t} + \frac{\partial Q_s}{\partial x} = q_s \quad (4)$$

où S_s est la section solide tel qu'indiqué sur la figure 1 ci-dessous, p la porosité du matériau du lit en place, Q_s le débit solide et q_s l'apport en sédiments latéral.

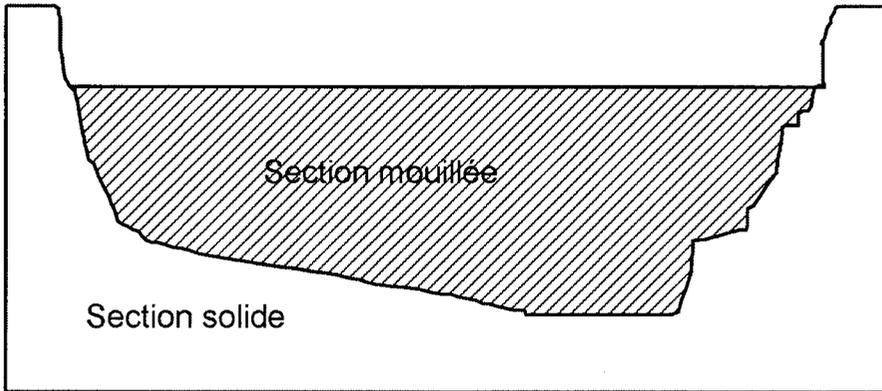


Figure 1 – Représentation schématique d'une section solide.

La connaissance du volume déposé ou érodé que nous traduisons en variation de S_s ne donne cependant pas la variation de la géométrie du lit. En effet, la forme de la section n'évolue pas de manière proportionnelle en tout point, ni de manière symétrique en cas d'érosion ou de dépôt. Il est alors nécessaire de localiser cette variation dans la section en travers. Une solution souvent adoptée est une variation identique sur l'ensemble du fond mais on peut aussi, par exemple, relier cette variation à la contrainte au fond locale (Khodashenas, 1998).

De nouvelles difficultés apparaissent si l'on prend en compte un écoulement en lit majeur. Dans ce cas, il faut également considérer les matériaux en auto-suspension. Le ralentissement relatif existant dans le lit majeur implique qu'une part de ces particules pourra se déposer. L'application d'un critère d'auto-suspension tel que $\omega \leq \beta U J$ (avec ω vitesse de chute de la particule, U vitesse moyenne, J pente de la ligne d'énergie, β coefficient proche de 1) permet d'estimer un volume de sédiments déposés à condition de connaître les

caractéristiques des sédiments, leurs concentrations à l'amont et les variables hydrauliques dans le bief où a lieu le dépôt. A noter, dans les paramètres à connaître, la vitesse de chute qu'il est très difficile de déterminer pour les particules fines dont il est question. En particulier, pour des particules cohésives, le phénomène de floculation qui conduit à des agrégats tend à accélérer la chute.

Si on souhaite des résultats plus précis, il est nécessaire de prendre en compte la dimension transversale et le plus souvent aussi la dimension verticale. Ces modèles 2D ou 3D, généralement simulant le transfert de concentrations par une équation de convection diffusion, doivent permettre de donner des résultats de localisation des dépôts dans le temps et l'espace. Des modèles simulant le trajet des particules existent aussi mais, comme les précédents, leurs limites tiennent à l'incertitude sur les nombreux paramètres qui sont introduits et, en particulier, sur les termes d'échange avec le fond. On se situe en effet près du fond dans une zone en général hétérogène (à l'échelle de la particule) et où la concentration de sédiments est forte d'où des interactions entre particules et une influence des particules sur l'écoulement.

5. Exemple de l'Arc de Maurienne

5.1. Présentation du contexte

La vallée de la Maurienne en aval de Modane est caractérisée par une concentration de voies de communication dans une vallée étroite fortement marquée par les apports en sédiments en provenance de l'ensemble du bassin versant. Ces voies de communication permettant le transit entre la France et l'Italie sont : la voie ferrée Lyon-Turin, la RN6 et plus récemment l'autoroute A43 en construction depuis 1994. On s'est intéressé essentiellement à cette partie aval de vallée, longue de 70 kilomètres environ, dans laquelle l'autoroute est venue se rajouter aux infrastructures existantes. Le lit de l'Arc déjà fortement contraint a de nouveau été modifié pendant la construction de l'autoroute. Afin d'assurer l'écoulement de la crue centennale, le lit a été souvent curé ou élargi (de l'ordre de 2 000 000 m³ de matériaux extraits). En certains points, des modifications plus importantes visant, par exemple, à rendre plus rectiligne le tracé du lit ont été effectuées. L'évolution du lit de la rivière est influencée par ces travaux. Afin d'estimer cette évolution, la compréhension des dynamiques est essentielle. Pour cela, il importe de bien cerner les apports à la rivière aussi bien en eau qu'en sédiments et d'évaluer comment les écoulements gèrent ces sédiments (phénomènes d'érosion, de transport et de dépôt).

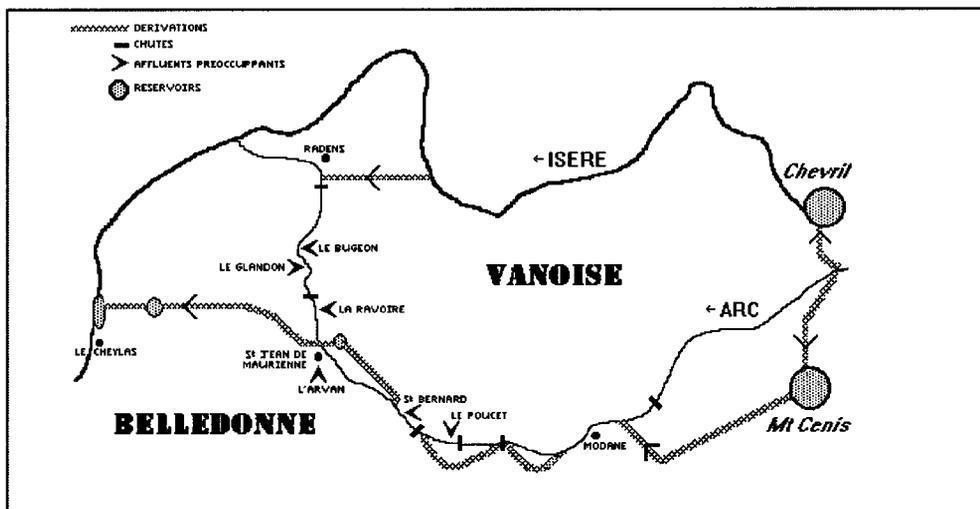


Figure 2 – Principaux transferts et retenues présents sur l'Arc.

La crue de septembre 1993 a été particulièrement étudiée dans le cadre des études hydrauliques liées à la construction de l'autoroute ; elle constituait la première crue importante (période de retour de l'ordre de 30 ans) depuis 1957 mais a été suivie en 1994 par deux crues d'importance presque équivalente. Ces crues se sont propagées dans un lit fortement anthropisé. En effet, outre les voies de communication, de nombreuses retenues sont présentes sur le bassin versant (figure 2). La gestion pour la production hydroélectrique modifie fortement le régime hydrologique de l'Arc mais aussi les apports en sédiments du fait du stockage dans les retenues, les prises d'eau et certaines parties du lit. Toutefois, en période de forte crue, les retenues ne jouent qu'un rôle secondaire sur les débits liquides transités, la capacité disponible pour l'amortissement de la crue étant en général faible. En outre, depuis quelques années, les retenues situées sur l'Arc lui-même sont ouvertes afin d'être « transparentes » pendant la crue, ceci devant minimiser l'impact sur le transfert des sédiments. Le stockage de sédiments s'effectue aussi dans les barrages RTM bâtis pour éviter le débordement du lit des torrents par suite des apports massifs en sédiments, laves torrentielles en particulier.

Les objectifs principaux imposés par l'occupation humaine de la vallée peuvent se résumer à éviter les inondations et les érosions dommageables. Les actions à effectuer pour atteindre ces objectifs sont de deux types : modifier les écoulements et intervenir directement dans le lit de la rivière. Dans les deux cas, il s'agira de se rapprocher d'un fonctionnement « naturel » afin de minimiser les

coûts. Les modifications brutales du lit engendrées par la construction de l'autoroute et par la succession de trois fortes crues (en 1993 et 1994) faisaient craindre un changement dans la dynamique de la rivière. Il est alors apparu intéressant d'essayer de prévoir la future tendance par l'utilisation d'un modèle mathématique simulant le transport de sédiments dans la rivière (Ramez et Paquier, 1999). En amont de cette étude, il a été nécessaire de mener une étude des apports aussi bien en eau (hydrologie « classique ») (Galea *et al.*, 1999) qu'en sédiments (apports des torrents par charriage ou par laves torrentielles) (Brochot, 1998).

5.2 Modèles construits

5.2.1 Modèle topographique

La modélisation des écoulements est basée sur une représentation unidimensionnelle du lit par une série de sections en travers décrivant la topographie perpendiculairement à l'axe principal d'écoulement. Cette topographie est basée sur un ensemble de levés topographiques de différentes origines à différentes dates, desquels ont été tirées quatre géométries de base correspondant à la situation avant la crue de septembre 1993, celle après cette même crue, une situation postérieure intégrant les travaux de l'autoroute dans la géométrie précédente et une géométrie antérieure datée approximativement de 1987.

5.2.2. Calcul des écoulements

Le niveau d'eau est calculé dans ces géométries à partir des équations de Saint-Venant. Les hydrogrammes entrants correspondent au bassin versant de l'Arc à Modane (amont du modèle) et aux principaux affluents. Pour ces derniers, les hydrogrammes introduits sont en général déduits par différence entre l'hydrogramme sur l'Arc en amont de la confluence et celui, toujours sur l'Arc, en aval (superficie de bassin versant augmentée). Pour les crues représentatives d'une période de retour donnée, des hydrogrammes synthétiques monofréquence (HSMF) (Galéa et Prudhomme, 1997) sont utilisés ; ils sont construits à partir d'une durée caractéristique de crue qui varie entre 9 et 12 heures. Le débit de pointe varie entre 600 et 1 000 m³/s le long de la vallée pour un bassin versant s'accroissant de 800 à 2 000 km².

5.2.3. Découpage en tronçons homogènes

À partir de lignes d'eau calculées en régime permanent pour une dizaine de débits de crue, on définit une géométrie lissée synthétisant la débitance à différents niveaux. Un profil en travers type et une pente moyenne sont définis pour chaque tronçon homogène. Sur les 70 kilomètres de l'étude, 39 tronçons ont été identifiés ; ces tronçons sont le plus souvent séparés par des singularités telles que les confluences, les seuils, les verrous ou par l'une des cinq retenues situées en aval de Modane.

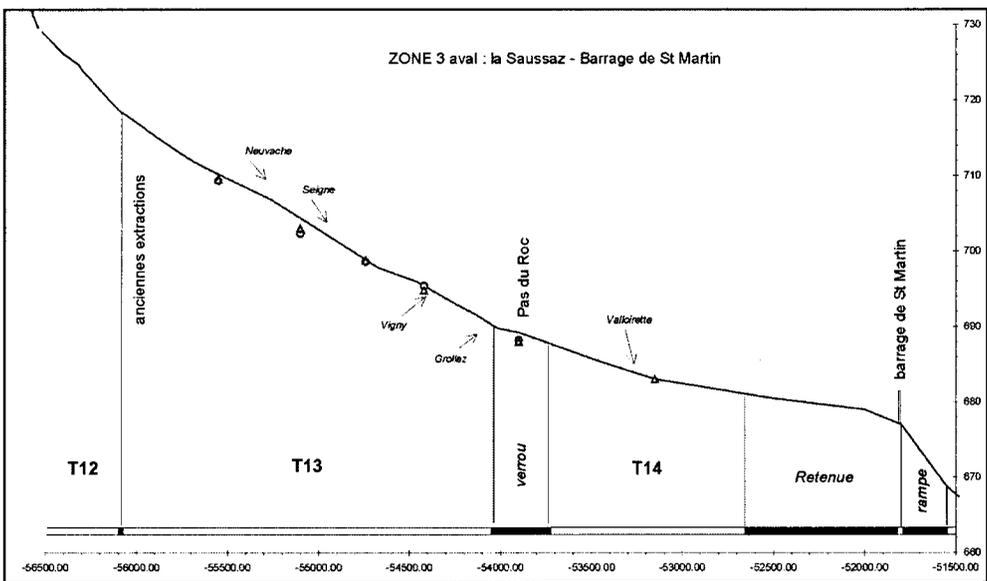


Figure 3

Exemple de découpage en tronçons. Profil en long des tronçons T12, T13 et T14.

5.2.4. Modèle à fond mobile

Pendant les fortes crues comme celle de 1993, des modifications de topographie significatives interviennent ; il est, de ce fait, nécessaire pour bien représenter ces fortes crues de faire appel à un modèle à fond mobile. Le modèle utilisé reste unidimensionnel mais une équation de conservation de la masse de sédiments est ajoutée. Le débit solide a été estimé à partir de la formule de Meyer-Peter et Müller (2) avec une largeur active égale à la largeur du lit mineur en eau. Le calcul s'effectue à partir d'un diamètre des sédiments

représentatif qui évolue de 12 à 3 cm d'amont en aval avec des valeurs plus fortes (jusqu'à 30 cm) sur les tronçons à forte pente, c'est-à-dire pour des valeurs de diamètre au-delà de la gamme de validité de (2) lors de son établissement. L'évolution de la forme des sections en travers a été simplifiée : dans le lit mineur, dépôt horizontal et érosion parallèle au fond actuel, pas d'évolution du lit majeur.

Les diamètres caractéristiques des différents tronçons du modèle à fond mobile ont été, en premier lieu, définis à partir des prélèvements granulométriques effectués dans les parties mobiles du lit ; l'extension géographique des différentes valeurs définie *a priori* à partir d'observations visuelles a ensuite été calée pour la crue de septembre 1993 en se fondant sur l'évolution qualitative (érosion, stabilité ou dépôt) observée sur l'ensemble de la vallée et sur les volumes estimés sur certains tronçons. Lors de ce calage, il a été noté que la simplification de la géométrie (lissage par tronçon en particulier) n'était envisageable qu'avec un traitement particulièrement rigoureux des singularités, endroits où se localisent les principales évolutions de la topographie. Il est aussi clair qu'un rôle important peut être joué par des apports massifs de sédiments qu'ils soient directement en provenance d'affluents ou proviennent de reprise de dépôts antérieurs (lit engravé, cônes de déjection de torrents engraisés,...) ; dans le cas d'une très forte crue, cette influence est toutefois locale et disparaît derrière les incertitudes liées à l'évolution de la topographie locale.

5.3. Utilisation des modèles

5.3.1 Stabilité du lit

Sur chacun des tronçons homogènes identifiés, conformément au critère retenu pour l'autosuspension (voir §4), le calcul du produit de la vitesse moyenne de l'écoulement par la pente pour une crue annuelle à quinquennale et sa comparaison avec la vitesse de chute de particules de différents diamètres (0,25 mm et 0,025 mm sur la figure 4) a permis d'estimer la variation du risque de dépôt des sédiments fins. Ces calculs ont été effectués, d'une part, dans les situations avant et après mise en place des dérivations EDF et, d'autre part, dans les situations avant et après construction de l'autoroute (figure 4). Il apparaît des risques accrus de dépôt dans les situations postérieures sur un certain nombre de tronçons. Ceci doit conduire, en particulier, en l'absence de crues notables, à une augmentation des curages d'entretien et à des essartages afin d'éviter la végétalisation des bancs qui peut ensuite entraîner en crue une surélévation des niveaux d'eau.

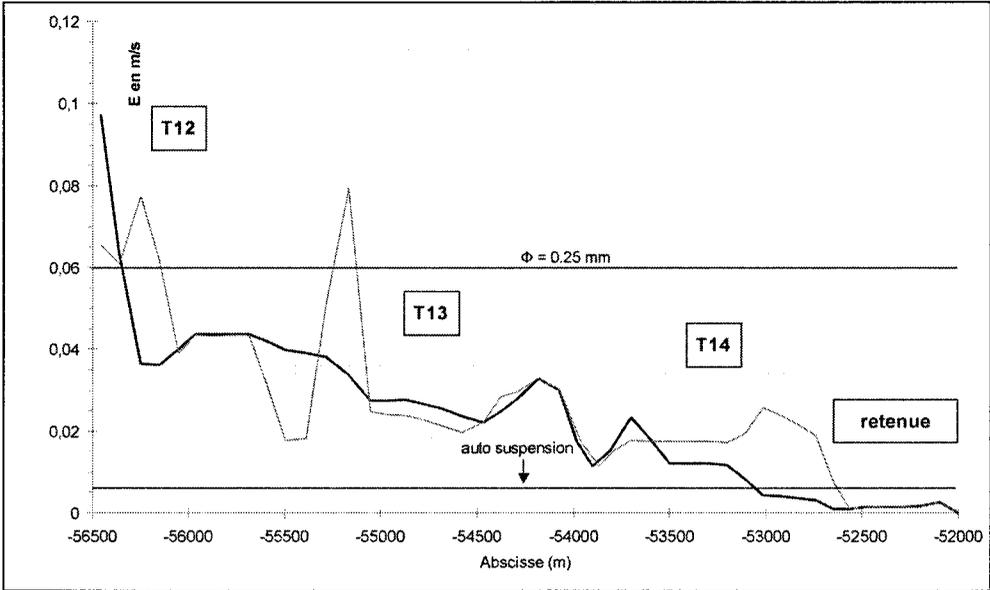


Figure 4 – Évolution du produit $E=UJ$ sur les secteurs T12 à T14 pour un événement annuel avant (en gris) et après (en noir) la construction de l'autoroute.

Le même découpage en tronçons nous a servi pour calculer une contrainte au fond moyenne et son évolution entre les situations avant et après construction de l'autoroute. Rapprochés de l'analyse de l'évolution récente (1987 à 1993, incluant la crue de septembre 1993), ces éléments permettent sur certains tronçons de porter un diagnostic sur la stabilité à moyen terme. Sur ces tronçons, la tendance à l'exhaussement qui existait sur la période 1987-1993 semble se maintenir voire s'accroître après construction de l'autoroute, principalement à cause de l'élargissement du lit (et du curage effectué) ; d'autres tronçons qui étaient stables auparavant pourraient voir cette stabilité remise en cause du fait de l'augmentation des vitesses en crue mais l'absence de forte crue entre les travaux et la date d'analyse (1999) n'a pas permis de confirmer. La tendance générale se caractérise toutefois par des variations de faible ampleur (sauf exceptions bien identifiées).

5.3.2. Scénarios de gestion

Le modèle à fond mobile permet de simuler les différents événements de crue en se replaçant dans le cadre d'un certain type de gestion. Les scénarios envisagés visent essentiellement à examiner le risque d'inondation et donc s'attachent, en particulier, à estimer les possibles surélévations du lit. En parallèle, ils doivent

aussi permettre d'estimer les affouillements généralisés mais sans traiter des affouillements locaux qui relèvent de conditions particulières invisibles dans le cadre d'une étude globale. Compte tenu de son mode de construction, le modèle ne peut être appliqué que pour examiner l'effet des crues importantes (en eau ou en sédiments) ce qui implique qu'un scénario comprend, en général, un événement de forte crue suivant une période au cours de laquelle la rivière aura évolué (du fait des crues fréquentes, d'apports des torrents, de travaux, etc.) selon des modalités définies en dehors du modèle. La période simulée comprend alors un (parfois plusieurs successifs) événement de crue plus ou moins important soit en apports liquides soit en apports solides (lave torrentielle d'un affluent par exemple). Le long de la rivière, les résultats d'une simulation sont exprimés en niveau atteint par l'eau traduit en hauteur de débordement ce qui permet d'avoir un ordre de grandeur des volumes susceptibles de déborder (figure 5) et en évolution du fond exprimée en volume de sédiments apporté ou enlevé (figure 6).

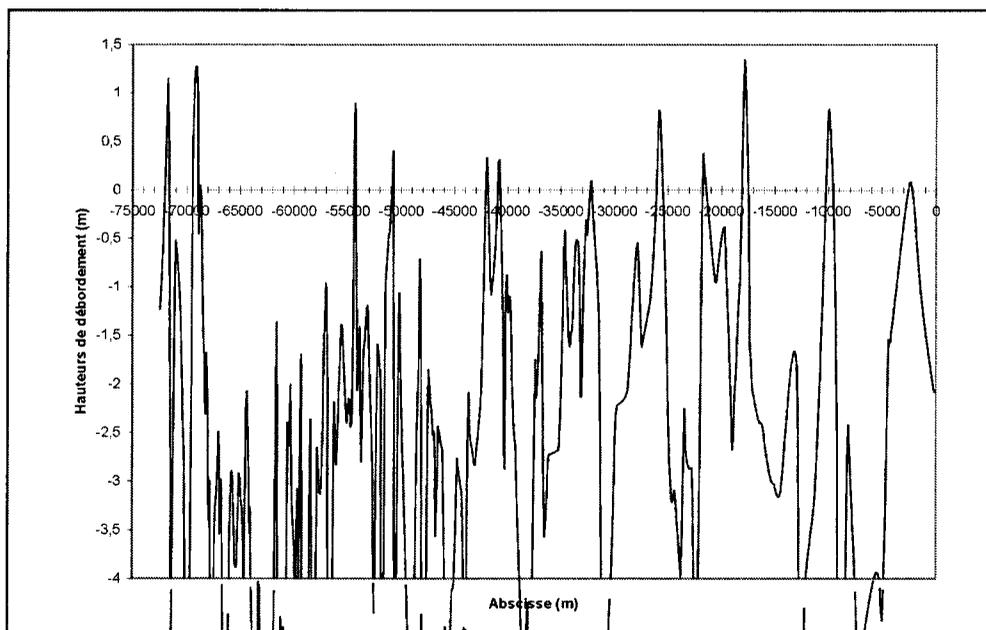


Figure 5 – Niveaux maximaux par rapport aux crêtes de berges pour une crue centennale.

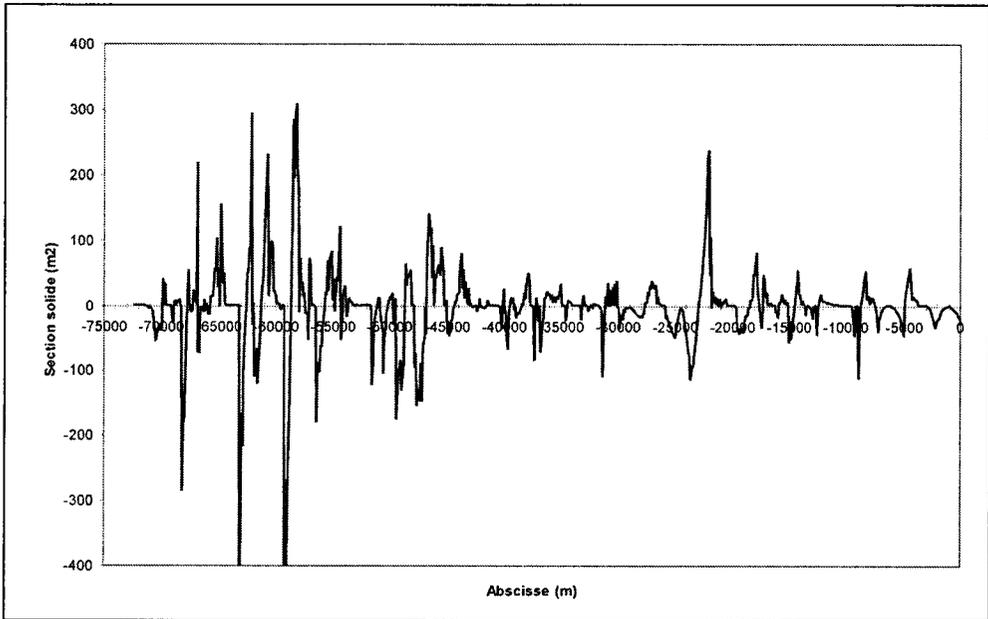


Figure 6 – Variation de la topographie du fond pour une crue centennale.

La gestion du lit d'une rivière comme l'Arc s'effectue en agissant sur les apports en eau et en sédiments et par un entretien complémentaire.

Au niveau des modes d'entretien du lit, la principale question était l'intérêt d'un curage systématique. Dans la situation correspondant à l'enlèvement de matériaux et à l'élargissement du lit liés à la construction de l'autoroute, une marge importante en termes de niveau d'eau atteint par la crue centennale existe pour la plupart des tronçons (figure 5) même si quelques déversements semblent encore possibles. Il est donc en fait plutôt nécessaire d'assurer un contrôle des atterrissements afin d'examiner si, après chaque apport important, la débitance du lit est suffisante pour laisser passer la crue centennale qui, elle, entraîne des variations de topographie très importantes (figure 6).

Au niveau de la gestion des apports en eau et en sédiments, EDF a récemment adopté un mode de gestion « transparent » de ces retenues au fil de l'eau pendant les crues avec ouverture très tôt et fermeture très tard. Ceci doit conduire à réduire les atterrissements dans les retenues et réduire ainsi les risques d'érosion à l'aval de ces barrages. Dans le cas de débits plus faibles (où les retenues seraient fermées), débits qui sont aussi ceux utilisables pour effectuer des chasses, le modèle tel qu'il a été bâti ne donne, en général, pas de réponse

assez nette pour être valablement utilisé ; il serait par ailleurs nécessaire de rajouter les sédiments transportés en suspension pour effectuer un bilan global en sédiments dans ces zones de plus faible vitesse.

6. Conclusions sur l'utilisation d'un modèle dans un contexte de gestion des sédiments

Les conclusions présentées ci-après résultent directement de l'application à l'Arc mais ont une portée assez générale.

Un préalable à la modélisation est l'existence d'une base de données rassemblant des données hydrologiques de synthèse, des estimations des apports en sédiments des bassins versants et une topographie à différentes dates. L'indispensable actualisation de ces données exige une centralisation qui permette une exploitation systématique des nouvelles informations et la mise en œuvre d'un suivi morphologique du lit. Même si un événement de faible ampleur n'exige aucune intervention particulière, il peut en aller autrement du cumul de faibles variations sur plusieurs années. Il est donc nécessaire de définir précisément le protocole d'un suivi et les moyens à affecter à ce suivi.

L'utilisation d'un modèle à fond mobile et son amélioration grâce au calage sur de nouveaux événements observés doivent permettre d'orienter les travaux à effectuer dans le lit en estimant leur impact potentiel. De même, ce modèle et les différentes données rassemblées au cours de son élaboration peuvent servir de base à une définition des zones inondables tel que demandé pour un PPR (plan de prévention des risques).

Le suivi de la topographie et des événements hydrologiques permet de maintenir à jour le modèle hydraulique, voire d'en améliorer la pertinence (assimilation de données) et d'en faire un outil réellement utilisable pour la gestion. Pour effectuer rapidement des travaux de curage du lit, l'utilisation d'un modèle actualisé permet d'avoir une justification (réglementairement) nécessaire. En revanche, du fait de la variabilité des apports, en sédiments tout particulièrement, et des situations locales, il est difficile d'utiliser le modèle hydraulique préventivement afin de dégager un mode de gestion à utiliser à moyen terme.

7. Références bibliographiques

- Brochot S., 1998, *Étude hydraulique de l'Arc de Maurienne (de Modane à l'Isère) – Estimation des apports sédimentaires des torrents affluents*, Association des maires de Maurienne, 52 p.
- Cheng N.S. et Chiew Y.M., 1999, Analysis of initiation of sediment suspension from bed load, *Journal of Hydraulic Engineering*, 125, p.855-861.
- Galea G., Caron S. et Lallement C., 1999, *Étude hydraulique de l'Arc de Maurienne (de Modane à l'Isère) – Hydrologie analytique des crues et hydrologie de synthèse des régimes de crue observés*, Association des maires de Maurienne, 57 p.
- Galéa G. et Prudhomme C., 1997, Notions de base et concepts utiles pour la compréhension de la modélisation synthétique des régimes de crue des bassins versants au sens des modèles, *Revue des Sciences de l'Eau*, p.83-101.
- Graf W.H. et Altinakar M.S., 2000, *Hydraulique fluviale – Écoulement et phénomènes de transport dans les canaux à géométrie simple*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 628 p.
- Hérouin E., 1998, *Capacité de transport de sédiments dans les cours d'eau en régimes non-uniforme et transitoire*, thèse, université Claude Bernard Lyon 1, 169 p.
- Khodashenas S.R., 1998, *Modification de la topographie d'une rivière due au transport de sédiments*, thèse, École centrale de Lyon, 202 p.
- Meyer-Peter E. et Müller R., 1948, Formulas for bed-load transport, *Report on second meeting of IARH*, Stockholm, Sweden, p.39-64.
- Ramette M. et Roult D., 1998, *Évolution morphologique des rivières ; considérations théoriques et comparaisons avec des cas extrêmes*, L'école française de l'eau au service du développement mondial, 25^e journées de l'hydraulique, Congrès de la SHF, volume 2, Chambéry, France, Société Hydro-technique de France, p.439-450.
- Ramez P., 1995, *Érosion et transport solide en rivière, tome 1, Guide pour la compréhension des phénomènes*, Lyon, Cemagref, 130 p.
- Ramez P., 1996, *Turbulence et transport solide en rivières à sable*, colloque "Érosion, transport de particules", Toulouse, France, 11 p.
- Ramez P. et Paquier A., 1999, *Étude hydraulique de l'Arc de Maurienne (de Modane à l'Isère) – Modélisation des écoulements d'eau et de sédiment*, Association des maires de Maurienne, 29 p.

Van Rijn L., 1984, Sediment Transport, Part II, Suspended Load Transport, *Journal of Hydraulic Engineering*, v. 110, p.1613-1641.

Vukmirovic V., 1998, Transport des sédiments charriés par les rivières, séminaire international annuel du groupe AMHY de Friend, volume *Documents techniques en hydrologie*, n°29, Istanbul, Turkey, UNESCO, PHI-V, p.129-136.

Yalin M.S. et Ferreira da Silva A.M., 2001, *Fluvial processes*, Delft, The Netherlands, IAHR, 197 p.

8. Notations

C concentration en sédiments

D_n diamètre dépassé par n % des grains du matériau

H tirant d'eau

J pente de la ligne d'énergie

K coefficient de Strickler global intégrant toutes les pertes de charge linéaires

K' coefficient de Strickler correspondant au seul frottement sur les grains

L_a largeur active

P porosité du matériau du lit en place

Q débit liquide

q_s apport en sédiments latéral

Q_s débit solide

Q_s^* capacité (maximale) de transport

R rayon hydraulique

S section mouillée

S_s section solide

U vitesse moyenne

u^* la vitesse de frottement égale à $\sqrt{\tau/\rho}$

z distance verticale au fond

- z_0 hauteur des rugosités
 α rapport de la contrainte efficace à la contrainte au fond totale
 β coefficient pour la sédimentation
 ξ paramètre du profil de concentrations
 ν constante de viscosité
 ω vitesse de chute
 ρ_s masse volumique du matériau solide
 ρ masse volumique de l'eau
 $\tau^* = \tau / gD(\rho_s - \rho)$ contrainte au fond adimensionnelle
 τ_c contrainte critique



Chapitre II

Contribution des sédiments aux flux azotés en cours d'eau, activités de nitrification et de dénitrification : approches méthodologiques

Samuel TEISSIER, Mathieu TORRE

*Unité de recherche Qualité des eaux
Cemagref, groupement de Bordeaux
50, avenue de Verdun, Gazinet – 33612 Cestas cedex*

1. Introduction	35
2. Généralités	35
2.1. Les processus biogéochimiques du cycle de l'azote	35
2.1.1. Minéralisation de l'azote organique – ammonification (Norg \rightarrow NH ₄ ⁺).....	36
2.1.2. Assimilation des formes minérales de l'azote (Nmin \rightarrow Norg).....	37
2.1.3. Nitrification (NH ₄ ⁺ \rightarrow NO ₃ ⁻)	38
2.1.4. Dénitrification (NO ₃ ⁻ \rightarrow N ₂)	38
2.1.5. RDNA : réduction dissimilative des nitrates en ammonium (NO ₃ ⁻ \rightarrow NH ₄ ⁺).....	40
2.1.6. Fixation de N ₂ atmosphérique (N ₂ \rightarrow Norg).....	40
2.2. Méthodes de mesure de la dénitrification	41
2.2.1. Mesure directe du flux de N ₂	42
2.2.2. Technique isotopique (¹⁵ N)	43
2.2.3. Technique de blocage à l'acétylène	44

3. Mesure de flux à l'interface eau/sédiment : approche expérimentale (étude de cas).....	44
3.1. Objectifs	45
3.2. Matériels et méthodes	46
3.2.1. Présentation du dispositif	46
3.2.2. Mise en place des systèmes de confinement et évaluation des flux	47
3.2.3. Mesure de la dénitrification (D_w) par suivi de l'accumulation du N_2O	48
3.2.4. Mesure de la dénitrification par suivi des flux d'ammonium ...	48
3.3. Résultats	50
3.3.1. Mesure de flux, nitrification et dénitrification	50
3.3.2. Dénitrification en rivière Charente – Essai d'extrapolation de mesures ponctuelles à l'ensemble d'un cours d'eau	53
3.4. Discussion	55
3.4.1. Limites de la méthode de blocage à l'acétylène.....	55
3.4.2. Importance d'un traceur dans les enceintes benthiques	56
3.4.3. Prépondérance des processus physiques de diffusion sur les processus biologiques en sédiments peu réactifs	57
3.4.4. Évaluation des flux d'interface et influence de la taille des enceintes en sédiments sableux.....	58
4. Conclusion	64
5. Références bibliographiques	64

1. Introduction

Malgré des efforts considérables de dépollution, la grande majorité des cours d'eau des pays développés subissent des apports d'azote directement liés à l'anthropisation de leurs bassins versants. Les cours d'eau transportent aujourd'hui de grandes quantités d'azote d'origine allochtone (majoritairement minéral, issu du ruissellement de zones cultivées et des rejets d'effluents traités ou non) et d'azote autochtone (majoritairement organique, issu des algues benthiques et du phytoplancton) partiellement produit aux dépens du stock d'azote minéral transporté. Les processus microbiens contribuent à la transformation des composés azotés, quelle que soit leur localisation au sein des milieux aquatiques, et parfois à leur sortie sous forme gazeuse, contribuant ainsi à la réduction des charges polluantes.

L'action des sédiments sur les flux d'azote transportés par les cours d'eau est-elle significative ? L'évaluation de la contribution des sédiments aux flux azotés en cours d'eau (que ce soit en terme de source ou de puits) peut être réalisée à deux échelles.

- À l'échelle d'un tronçon de rivière par un bilan de matière entrée-sortie prenant en compte l'ensemble des interactions de l'eau de rivière avec son environnement. Cela implique de connaître l'ensemble des flux de matière en jeu : activités des sédiments et de la pleine eau, influences des apports diffus et ponctuels, relations avec la nappe alluviale, éventuels apports et retraits de débits... Pour prendre un exemple sur la rivière Adour, citons les travaux de Brunet et Astin (1996).

- À l'échelle locale (c'est-à-dire du mètre carré), par la mesure des flux d'interface étudiés par des expérimentations de terrain ou de laboratoire.

Ces deux approches sont bien entendu complémentaires, cependant dans ce chapitre nous ne développerons que l'aspect mesure des flux d'interface.

2. Généralités

2.1. Les processus biogéochimiques du cycle de l'azote

L'azote existe sous différentes formes :

- des formes organiques plus ou moins facilement biodégradables (protéines, acides nucléiques, pigments, etc.) qui constituent la biomasse et la matière organique détritique,
- des formes inorganiques (également qualifiées de « minérales ») constituées par :

(i) des formes ioniques, très solubles dans l'eau : les ions ammonium NH_4^+ , nitrite NO_2^- , et nitrate NO_3^- ;

(ii) des gaz dissous : ammoniac NH_3 , oxyde nitrique NO , protoxyde d'azote N_2O et azote moléculaire N_2 .

Toutes les formes minérales s'équilibrent par diffusion entre l'eau interstitielle des sédiments et la colonne d'eau. Les formes gazeuses s'équilibrent continuellement avec l'atmosphère et hors fixation de l'azote moléculaire, les échanges de NH_3 , NO , N_2O et N_2 avec l'atmosphère représentent le plus souvent des pertes nettes en azote pour le milieu aquatique. Les ions positifs (NH_4^+) du fait de leurs charges s'adsorbent facilement sur les particules du sédiment (humus, argiles et colloïdes sont globalement chargés négativement), les ions négatifs (NO_2^- et NO_3^-) seront beaucoup plus mobiles et facilement lessivés (peu ou pas d'adsorption).

Au sein des sédiments, la dégradation de la matière organique jusqu'au stade N_2 est principalement réalisée par des communautés bactériennes, parfois spécifiques de certains processus. Elles agissent par l'intermédiaire d'activités enzymatiques, intra ou extracellulaires, dont l'intensité est influencée par un grand nombre de facteurs de régulation (densité des populations, présence de substrats, d'inhibiteurs,...) et ne sera maximale que sous certaines conditions environnementales (température, pH, potentiel redox,...). L'oxygène est un des principaux facteurs de régulation du cycle. Sa présence ou son absence sera déterminante sur les processus de transformation des formes minérales de l'azote (figure 1). Par ailleurs, la présence d'organismes fouisseurs de grande taille (bioturbation), d'algues ou de macrophytes peut considérablement modifier l'intensité et la distribution spatiale de la majorité des processus du cycle.

2.1.1. Minéralisation de l'azote organique – ammonification ($\text{N}_{\text{org}} \rightarrow \text{NH}_4^+$)

Ce processus participe à la dégradation de la matière organique. Il est réalisé aussi bien en présence qu'en absence d'oxygène principalement par des bactéries hétérotrophes et d'autres microorganismes (champignons, levures,...) qui utilisent la matière organique comme source d'énergie et de carbone. Le stade final de l'ammonification, est l'ion ammonium (NH_4^+). La vitesse de minéralisation est constante quelle que soit la concentration en O_2 de l'eau superficielle de 0 à 30 mg/l (Rysgaard *et al.*, 1994).

Il est d'usage de diviser arbitrairement la matière organique en deux ou trois compartiments de vitesses de dégradation différentes, une partie de la matière

organique restant réfractaire à la dégradation à l'échelle de temps considérée (ici quelques années) (Servais *et al.*, 1998).

2.1.2. Assimilation des formes minérales de l'azote ($N_{min} \rightarrow N_{org}$)

Les formes minérales de l'azote et notamment nitrate et ammonium qui représentent les formes majoritaires, sont des molécules biogènes et eutrophisantes. NH_4^+ et NO_3^- sont assimilés en tant que source d'azote pour la synthèse de la biomasse. L'azote est indispensable à la synthèse de nombreuses molécules (protéines, acides nucléiques, pigments,...), ce qui se traduit par un rapport C/N des algues et bactéries généralement proche de 6 (en masse).

Bactéries, algues (benthiques ou planctoniques), et champignons assimilent préférentiellement l'azote sous forme ammoniacal ou à défaut après réduction des nitrates en ammonium (MacCarthy, 1980).

L'assimilation a lieu aussi bien à la lumière qu'à l'obscurité, en présence ou en absence d'oxygène. La lumière stimule grandement l'assimilation des algues et des organismes pouvant potentiellement utiliser les exsudats algaux comme une source de carbone (Sobczak, 1996).

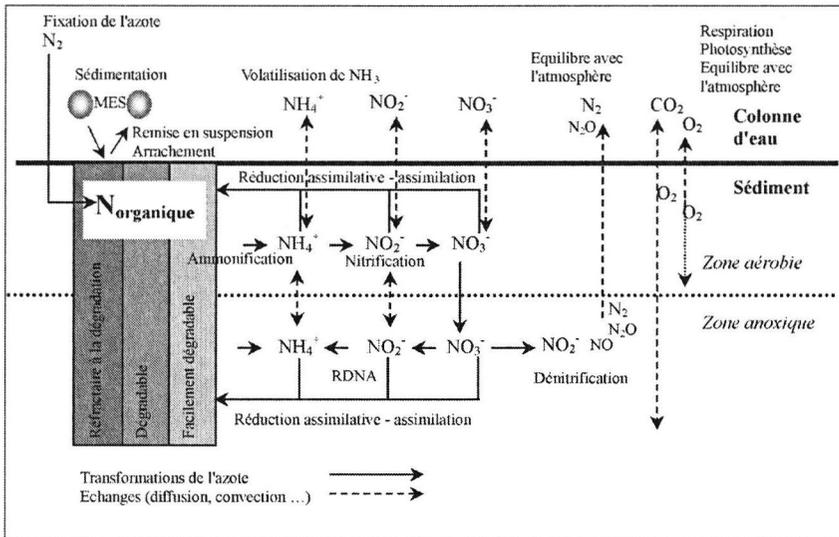


Figure 1 – Cycle simplifié de l'azote dans les sédiments et échanges avec la colonne d'eau. On notera la grande importance de l'oxygène dans la régulation et la distribution des différents processus. Le stock central d'azote organique est représenté par la biomasse et les débris.

2.1.3. Nitrification ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-$)

Le processus de nitrification sera détaillé dans le chapitre suivant, rappelons néanmoins que la nitrification est réalisée en présence d'oxygène, en deux étapes et par deux communautés bactériennes distinctes et spécifiques :

- nitritation (ou nitrosation) : $\text{NH}_4^+ + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$
- nitrattion : $\text{NO}_2^- + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$

Une accumulation de nitrites n'est que rarement constatée (et seulement de façon transitoire), aussi considère-t-on généralement que c'est le processus de nitritation qui est limitant dans le milieu (Prosser, 1986). Les représentants des communautés nitrifiantes se situent sur un gradient allant de métabolismes préférentiellement autotrophes à des métabolismes mixotrophes, puis hétérotrophes.

La nitrification a plusieurs implications écologiques :

- lien entre la minéralisation et la disparition de l'azote du milieu par dénitrification,
- détoxification de NH_4^+ (pour les hautes concentrations) et surtout du NH_3 ,
- consommation d' O_2 (respiration des bactéries et fonctionnement de l'ammonium monooxygénase) parfois importante,
- acidification du milieu,
- formation partielle de N_2O (de 0,1 à 10 % de la vitesse de nitrification).

2.1.4. Dénitrification ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$)

Le processus bactérien de dénitrification est réalisé en condition d'anoxie par une grande variété de germes hétérotrophes anaérobies facultatifs. Ces derniers sont capables d'utiliser NO_2^- et NO_3^- , mais aussi NO et N_2O , comme accepteur final d'électrons à la place de l' O_2 quand celui-ci devient limitant (on parle de respiration sur nitrate). La source d'énergie des organismes permet une certaine typologie des bactéries dénitrifiantes, ces dernières peuvent être organotrophes (cas largement dominant), lithotrophes, et même phototrophes (Revsbech et Sorensen, 1990).

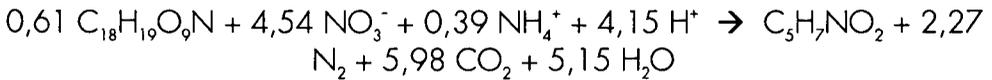
La dénitrification dans les sédiments ou les eaux anoxiques fait disparaître l'azote du système aquatique et peut donc diminuer efficacement la quantité d'azote disponible pour la production primaire aussi bien en rivière que pour le milieu marin en aval.

Le sédiment est un site idéal pour la dénitrification, car il concentre la matière organique de la colonne d'eau, qui produit NH_4^+ en se décomposant. L'ammonium est ainsi disponible pour la nitrification couplée à la dénitrification. Les NO_3^- présents dans la colonne d'eau peuvent également diffuser dans les sédiments jusqu'aux sites de dénitrification. Ces facteurs en plus de la juxtaposition spatiale de zones aérobies et anoxiques conduisent le plus souvent à une forte activité dénitrifiante des sédiments, pourvu que nitrate et matières organiques soient présents (Seitzinger, 1990).

Le processus est symbolisé par la chaîne de réactions suivante :



ou par



où $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{N}$ représente la matière organique facilement dégradable et où l'azote est assimilé sous forme d'ammonium (Henze, 1995).

Contrairement à la nitrification, la densité de population en bactéries dénitrifiantes est rarement le principal facteur de contrôle du processus de dénitrification en premier lieu régulé par la disponibilité de l' O_2 , du carbone organique et du NO_3^- . D'une manière générale, le rapport $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ (produits de la dénitrification) augmente quand un facteur limitant entrave le processus (Firestone et Davidson, 1989).

La dénitrification a plusieurs implications écologiques dont les principales sont :

- la perte d'azote pour le milieu aquatique par élimination vers l'atmosphère,
- la détoxication de NO_2^- (pour les hautes concentrations),
- l'alcalinisation du milieu,
- la formation de NO et de N_2O . NO favorise la formation d'ozone troposphérique, N_2O favorise la destruction de l'ozone stratosphérique (Crutzen et Ehhalt, 1977) et constitue un gaz à effet de serre (Lashof et Ahuja, 1990).

La chémodénitrification (réduction purement chimique) produit principalement du NO , mais aussi N_2O et N_2 à partir des NO_2^- à des pH inférieurs à 5. L'azote organique peut également être attaqué par les NO_2^- en produisant N_2 , ce processus a notamment été mis en évidence en sol gelé (Tiedje, 1988).

2.1.5. RDNA : réduction dissimilative des nitrates en ammonium ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_4^+$)

La RDNA est un processus bactérien important des environnements anoxiques (notamment des sédiments) et riches en matières organiques. Il est rencontré chez un nombre important de bactéries anaérobies strictes et anaérobies facultatives qui puisent leur énergie principalement de fermentations plutôt que d'oxydations (par opposition à la dénitrification). La réaction est la suivante :



On admet généralement que la RDNA est avatagée par rapport à la dénitrification dans les environnements anoxiques où les donneurs d'électrons (carbone organique) sont abondants et où les accepteurs d'électrons (NO_3^-) sont limitants (Tiedje, 1988 ; Cole, 1990).

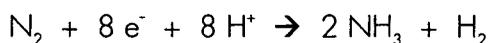
2.1.6. Fixation de N_2 atmosphérique ($\text{N}_2 \rightarrow \text{Norg}$)

Les procaryotes détenteurs d'une nitrogénase sont les seuls organismes capables d'effectuer la réduction de l'azote (N_2) en ammonium, cette réduction n'est possible que si elle se produit dans un environnement strictement dépourvu d' O_2 . Il existe des mécanismes d'adaptations physiologiques permettant l'obtention de micro-environnements anaérobies dans un milieu oxygéné. C'est le cas notamment pour les hétérocystes des cyanobactéries :

- la vitesse de respiration est ajustée pour que la nitrogénase puisse fonctionner, d'où un arrêt de la fixation de N_2 si le carbone devient limitant ;
- il existe également une protection conformationnelle des molécules pour empêcher l'oxygène de parvenir aux sites sensibles (Painter, 1977).

Chez les bactéries, la capacité à fixer N_2 est répandue et la plupart des familles sont représentées (en plus des espèces à hétérocystes, des cyanobactéries et des algues filamenteuses).

La nitrogénase est grande consommatrice d'ATP (l'énergie peut être d'origine fermentative, respiratoire ou photosynthétique selon les cas) et catalyse une réaction qui met en jeu 8 électrons :



L'hydrogène produit par la nitrogénase contribue activement à débarrasser la cellule de l'oxygène (Pelmont, 1993).

Comme nous l'avons vu précédemment, la dénitrification, couplée ou non à la nitrification, est le processus majeur de l'autoépuration de l'azote dans les hydrosystèmes. Il convient donc de quantifier ce processus.

Les trois principales méthodes de mesure de la dénitrification (flux de N_2 , technique isotopique et blocage à l'acétylène) seront rapidement décrites ici.

2.2. Méthodes de mesure de la dénitrification

La dénitrification totale (D_t) est, pour une parcelle de sédiment donnée, la somme de deux composantes D_n et D_w . Avec :

D_w : dénitrification des nitrates diffusant depuis la colonne d'eau vers les sites de dénitrification des sédiments,

D_n : dénitrification des nitrates provenant de la nitrification.

Notons que :

- D_w n'est pas modifiée par l'addition de C_2H_2 ou d'un autre inhibiteur de la nitrification (Binnerup *et al.*, 1992 ; Nielsen, 1992) ;
- D_n , au contraire de D_w , n'est pas sensible à une augmentation de la concentration en NO_3^- de l'eau superficielle et est efficacement inhibée par un inhibiteur de la nitrification (Nielsen, 1992 ; Svensson, 1997) ;
- D_t est systématiquement sous-estimée en cas de nitrification importante par défaut de mesure de D_n par la méthode de blocage à l'acétylène.

Les méthodes décrites ici permettent, en plus de la mesure de la dénitrification, le suivi de l'évolution des concentrations des formes minérales de l'azote (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-), c'est-à-dire la mesure des flux d'interface. Ces derniers sont la résultante de l'ensemble du cycle hors dénitrification couplée à la nitrification du NH_4^+ venant de la minéralisation (D_n) et fixation d'azote, ils incluent donc l'évaluation de la nitrification et de D_w , consommation d'ammonium et de nitrate, respectivement.

Ces techniques ont pour finalité de mesurer une activité réelle *in situ*. Ce but est cependant rarement atteint car les contraintes et les biais méthodologiques sont importants et entraînent une variation significative des mesures effectuées par rapport à la valeur réelle. L'ensemble des résultats de ces méthodes, bien que difficile à extrapoler à un milieu naturel donné en conditions rencontrées *in situ*, permet néanmoins d'obtenir des ordres de grandeur des processus en place dans les sédiments.

Différentes adaptations de ces techniques existent suivant l'origine des échantillons (eau, sédiments en place sous forme de carottes de sédiments ou de sédiments préparés sous forme de boue « slurry ») et le but recherché (approche des conditions *in situ*, mesure d'activité dans des conditions particulières – ajout ou suppression d'un substrat, ajout d'inhibiteur, conditions optimales, etc.).

2.2.1. Mesure directe du flux de N_2

L'étude de la dénitrification est possible depuis une phase gazeuse surplombant une carotte de sédiment par la mesure directe du N_2 produit. Les échantillons sont incubés sous atmosphère artificielle où N_2 est remplacé par de l'hélium. C'est la dénitrification totale D_t qui est mesurée, elle inclue donc globalement D_n et D_w .

Le problème principal réside dans la suppression du bruit de fond du N_2 présent à l'origine dans l'échantillon à tester, et qui dégaze depuis l'eau interstitielle des sédiments vers l'eau superficielle. Une préincubation de 10 jours est le plus souvent nécessaire, ce qui est préjudiciable pour obtenir une mesure proche de la valeur réelle de dénitrification *in situ* (Seitzinger, 1993 b). La réduction du temps de préincubation (à 3 jours au minimum) peut être obtenue par l'utilisation de carottes témoins dont l'apport en oxygène est supprimé (Nowicki, 1994).

La dénitrification peut également être estimée directement à travers les changements de la teneur en N_2 de l'eau d'enceintes benthiques placées sur le plateau continental (sédiments marins), supprimant ainsi le temps de préincubation (Devol, 1991). Cette méthode a été adaptée afin de réaliser des incubations au laboratoire après une phase d'équilibrage des températures (et donc des flux de diffusion de N_2) de 24 heures seulement (Lamontagne et Valiela, 1995).

Notons que la mesure du flux de N_2 permet une évaluation du couplage nitrification – dénitrification (D_n) par addition d'un inhibiteur de la nitrification lors de l'incubation de l'échantillon ou sans inhibiteur par suppression des NO_3^- de l'eau superficielle (Van Luijn *et al.*, 1996).

Un nouvel appareillage utilisant les techniques de spectrométrie de masse a récemment été développé pour faciliter ce type de mesure directe (Kana *et al.*, 1998).

2.2.2. Technique isotopique (^{15}N)

Les premières études utilisant ^{15}N (et qui nécessitent donc l'utilisation de la spectrométrie de masse) consistent en l'addition de $^{15}\text{NO}_3^-$ à une boue et au dosage après incubation de l'excès d'atomes de $^{15}\text{N-N}_2$ ($^{30}\text{N}_2$ et $^{29}\text{N}_2$).

Des avancées techniques ont fait considérablement évoluer cette méthode, citons l'utilisation de carottes de sédiment intactes placées en incubation de type batch (Jenkins et Kemp, 1984) ou dans un système en flux continu (Nishio *et al.*, 1983). L'ajout de $^{15}\text{NH}_4^+$ en remplacement de $^{15}\text{NO}_3^-$ dans l'eau de certaines carottes permet la mesure du couplage nitrification – dénitrification. D_w et D_n peuvent donc être évalués, l'ajout d'un inhibiteur de la nitrification permettant de valider les résultats (Seitzinger *et al.*, 1993 a).

L'utilisation de $^{15}\text{NO}_3^-$ permet également de mettre en évidence une activité de RDNA si du $^{15}\text{NH}_4^+$ est retrouvé dans l'échantillon (Sorensen, 1978 ; Seitzinger *et al.*, 1993a).

La mesure simultanée de la nitrification et de la dénitrification dans le même échantillon, sans ajout d'inhibiteur, est rendue possible en utilisant la dilution isotopique du $^{15}\text{NO}_3^-$ ajouté, par le $^{14}\text{NO}_3^-$ formé par nitrification (Koike et Sorensen, 1988).

Une évolution des méthodes précédentes connue sous le nom de *nitrogen isotope pairing method* ou *isotope pairing* est développée en 1992 (Nielsen, 1992). Cette méthode de mesure de D_n et de D_w dans le même échantillon est aujourd'hui la plus largement utilisée. La validité des calculs repose sur l'hypothèse selon laquelle les formes de $^{14}\text{NO}_3^-$ et de $^{15}\text{NO}_3^-$ parvenant aux sites de dénitrification sont uniformément mélangées. Des aménagements ont été réalisés pour utiliser cette méthode en flux continu (Rysgaard *et al.*, 1993 ; Risgaard-Petersen *et al.*, 1994), en enceintes benthiques *in situ* (Nielsen et Glud, 1996) ou à partir de $^{15}\text{NH}_4^+$ dans des systèmes complexes telle que la rhizosphère de macrophytes (Risgaard-Petersen et Jensen, 1997).

L'utilisation conjointe de la méthode *isotope pairing* et du dosage des différentes compositions isotopiques de N_2 relativement à l'argon de l'échantillon par *membrane inlet mass spectrometry* permet aujourd'hui d'obtenir avec une bonne précision des mesures de dénitrification et de fixation de N_2 (An *et al.*, 2001).

L'utilisation récente de micro-électrodes à nitrate a également permis une mesure simultanée des processus de nitrification et de dénitrification dans les sédiments, ainsi que leur spatialisation fine (Lorenzen *et al.*, 1998).

2.2.3. Technique de blocage à l'acétylène

La technique dite du « blocage à l'acétylène » utilise le gaz acétylène (C_2H_2) pour ses propriétés inhibitrices des N_2O réductases (Balderston *et al.*, 1976 ; Yoshinari et Knowles, 1976). En présence de C_2H_2 , le produit final du processus de dénitrification n'est plus N_2 , mais le protoxyde d'azote (N_2O).

Or, l'acétylène inhibe également rapidement et à très faibles doses l'ammonium monooxygénase (Amo), première enzyme de la nitrification (Hynes et Knowles, 1978 ; Hyman et Wood, 1985). C'est pourquoi, la mesure du dégagement de N_2O est considérée comme une mesure de la dénitrification des nitrates diffusant depuis la colonne d'eau (Dw uniquement) et non comme une mesure de la dénitrification totale.

Cette technique, à cause de la simplicité de sa mise en œuvre, est encore beaucoup utilisée malgré la forte sous-estimation de la dénitrification totale en cas de nitrification dans l'échantillon testé.

3. Mesure de flux à l'interface eau/sédiment : approche expérimentale (étude de cas)

Les eaux de nos rivières sont le plus souvent riches en nutriments azotés. Les sédiments vont pouvoir, de façon schématique, jouer le rôle de puits pour les formes minérales de l'azote de la colonne d'eau (dénitrification + assimilation > minéralisation) ou le rôle de source (minéralisation > dénitrification + assimilation). Les phénomènes liés au dépôt ou à la remise en suspension des sédiments ne seront pas discutés ici.

Les techniques de mesure des flux d'interface permettent une évaluation ponctuelle des processus. L'évaluation globale de la contribution des flux d'interface aux flux azotés en cours d'eau, demande un nombre important de mesures ponctuelles en différents points représentatifs du cours d'eau étudié et un suivi temporel adapté aux objectifs fixés. Elle peut être conduite uniquement par le suivi des évolutions des concentrations des formes minérales de l'azote (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) lors d'incubations de faibles durées en système de confinement. Néanmoins, l'utilisation d'un protocole plus complexe autorisant l'obtention de mesure d'activités microbiennes clés, principalement la dénitrification, permet de mieux comprendre les mécanismes en jeu, les fonctionnalités des différents faciès des milieux aquatiques et conduit à une meilleure compréhension du fonctionnement des systèmes sédimentaires.

L'étude des flux d'azote à l'interface sédiment/colonne d'eau peut être réalisée soit en isolant *in situ* une surface élémentaire de fond de lit de cours d'eau par l'utilisation d'enceintes benthiques, soit en étudiant les flux d'interface au laboratoire à partir d'une carotte de sédiment. Dans les deux cas, le temps d'incubation étant de l'ordre de quelques heures, les évolutions du stock d'azote organique à la base de la minéralisation seront considérées comme négligeables.

L'approche *in situ*, privilégiée ici (utilisation d'enceintes benthiques) est intéressante car elle permet théoriquement de :

- limiter le remaniement des sédiments, les microflore indigènes ne sont pas perturbées et restent potentiellement actives dans leur micro-environnement,
- supprimer le temps de transport et de préincubation,
- conserver des conditions les plus proches possibles des conditions de milieu.

Seule persiste la perturbation de l'hydrodynamique et des processus de diffusion associés (c'est le problème rencontré pour l'ensemble des méthodes d'études à cette échelle), ainsi que l'effet de confinement propre aux techniques en milieu non renouvelé de type « batch ».

3.1. Objectifs

À terme, nos investigations ont pour objectifs de quantifier la richesse en azote d'un hydrosystème, les capacités du milieu à assimiler, à minéraliser, à éliminer l'azote pour mieux comprendre les phénomènes liés à l'eutrophisation dans une perspective d'aide à la gestion des milieux aquatiques.

Afin de quantifier les flux de N à l'interface eau/sédiment en condition *in situ*, nous avons développé un système d'incubation à base d'enceinte benthique et un protocole de mesure adapté à notre appareillage. Les méthodes utilisant le ^{15}N ou le dégagement de N_2 n'étant pas facilement transposable à la mesure *in situ* en enceintes benthiques, nous utilisons la méthode de blocage à l'acétylène. Le protocole mis au point permet ainsi la mesure des flux d'interface (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) et l'évaluation de 2 processus, la dénitrification (D_w uniquement) et la nitrification. L'utilisation d'enceintes transparentes permet en outre de réaliser les mesures en condition lumineuse ou à l'obscurité.

3.2. Matériels et méthodes

3.2.1. Présentation du dispositif

Les enceintes benthiques sont construites en Altuglass transparent, ce qui permet la prise en compte ou non de la photosynthèse à la surface des sédiments en cas de colonisation algale. D'un volume de 10,4 litres pour une surface au sol de 900 cm² et une hauteur d'eau de 12 cm, elles sont raccordées à une pompe par l'intermédiaire de 10 mètres de tuyaux Tygon (étanche aux gaz). L'ensemble enceinte benthique-circuit d'eau est qualifié de système de confinement (voir figure 2). Sur la chambre, une embase assure un ancrage stable en empêchant le courant de déchausser l'enceinte et permet d'obtenir un volume d'eau constant à l'intérieur de l'enceinte par arrêt de l'enfoncement de la jupe (7 cm) dans les sédiments. Une pompe péristaltique permet la circulation de l'eau à l'intérieur de l'enceinte. Son débit d'environ 0,5 l.min⁻¹ est suffisant pour obtenir une bonne homogénéisation du volume d'eau. Un presse étoupe de grand diamètre (orifice de vidange) placé sur la partie supérieure de l'enceinte permet l'écoulement de l'eau hors de la chambre lors de sa mise en place sur le fond.

La principale caractéristique d'une enceinte benthique est donnée par la hauteur de colonne d'eau qu'elle contient (notée Hc, rapport volume du circuit d'eau/surface au sol de l'enceinte).

Le circuit d'eau est conçu de façon à perturber le moins possible les gradients internes aux sédiments :

- le flacon d'un litre permet une dissolution rapide de l'acétylène en cours d'incubation sans modification du volume d'eau testé ;
- la prise directe d'échantillon sur le circuit se fait par remplacement d'un flacon à usage unique de 70 ml. L'eau prélevée est compensée par de l'eau déminéralisée et la dilution conséquente est prise en compte lors du calcul des flux d'interface.

Des sondes peuvent être placées sur le circuit d'eau, pour permettre la mesure en continu de paramètres tel que oxygène, pH et température.

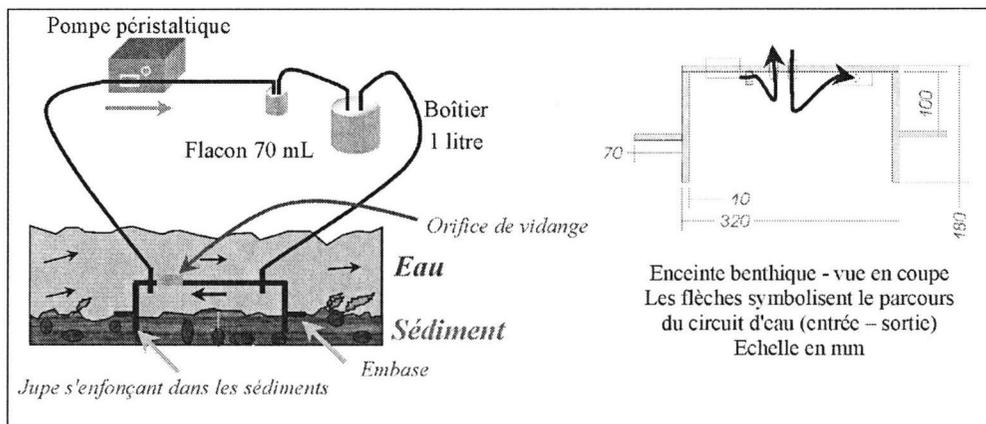


Figure 2 – Enceintes benthiques – Vue en coupe et schéma d'ensemble du dispositif.

3.2.2. Mise en place des systèmes de confinement et évaluation des flux

Sur site, le circuit d'eau est rincé et rempli d'eau. Les chambres sont immergées puis mises en place sur le fond. Les tuyaux de circulation d'eau sont connectés et les pompes sur batteries, placées le cas échéant à bord d'une embarcation, mises en fonction. Ces systèmes de confinement s'utilisent remplis entièrement d'eau et l'on évite dans la mesure du possible la présence de bulles d'air dans le circuit d'eau. L'obtention de conditions d'obscurité est réalisée (le cas échéant) dès la mise en place des systèmes de confinement à l'aide d'un épais sac de plastique noir.

La première partie de l'expérimentation est réalisée en l'absence de toute modification après la pose de l'enceinte.

Une injection d'acétylène en milieu d'incubation permet la quantification simultanée des processus de nitrification et de dénitrification (Dw).

Lors de l'injection d'acétylène (10 % en volume), la pompe est stoppée, l'acétylène gazeux produit par effervescence de carbure de calcium est dissous dans le flacon de 1 litre isolé du circuit d'eau. Une fois la dissolution achevée (au mieux 900 ml de C_2H_2 peuvent être dissous dans un litre d'eau), le flacon est replacé dans le circuit d'eau et la pompe relancée. Cette opération est répétée à plusieurs reprises dans le cas où le volume de C_2H_2 dissous est insuffisant (enceinte de grande taille et/ou température de l'eau élevée). Du chlorure de lithium (environ 300 $\mu\text{g/l}$ en lithium) est également introduit dans l'enceinte pour évaluer les taux de dilutions éventuels liés aux échanges hydrauliques à l'interface eau/sédiment.

Une expérimentation est constituée en général par la pose simultanée de 4 systèmes de confinement et se déroule sur 5 à 6 heures d'incubation. Une fois les chambres mises en place, des prélèvements d'eau (60 ml) sont réalisés toutes les 45 minutes. Les prélèvements sont divisés en deux groupes : 6,5 ml sont placés dans un tube à vide et formolés pour le dosage du protoxyde d'azote (N_2O), le reste de l'échantillon est filtré sur membrane (GF/F 0,7 μm) puis placé en glacière (stockage à 4°C). Les échantillons sont traités le lendemain de l'expérimentation, les concentrations des formes minérales de l'azote : NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- sont mesurées par spectrophotométrie, le protoxyde d'azote est quantifié en chromatographie en phase gazeuse (détecteur à capture d'électrons) et le lithium est dosé en spectrophotométrie d'émission de flamme. Le suivi des évolutions des concentrations en NH_4^+ , NO_2^- et NO_3^- durant l'incubation permet la mesure des flux d'interface. L'addition de C_2H_2 au milieu de l'incubation conduit à l'estimation de l'intensité des processus bactériens de dénitrification et de nitrification.

3.2.3. Mesure de la dénitrification (Dw) par suivi de l'accumulation du N_2O

Après addition d'acétylène, la vitesse de dénitrification (Dw) est estimée par la mesure de la vitesse d'accumulation du N_2O dans nos enceintes (figure 3).

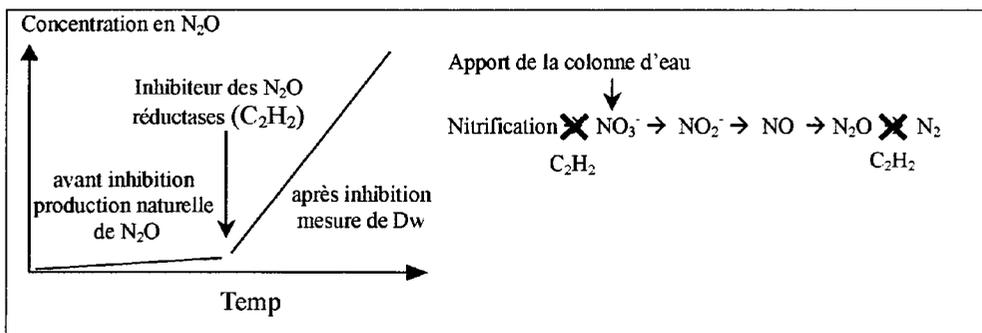


Figure 3 – Schéma théorique illustrant le principe de mesure de la dénitrification par suivi de l'accumulation du protoxyde d'azote (N_2O) au sein d'un système de confinement en présence de C_2H_2 .

3.2.4. Mesure de la nitrification par suivi des flux d'ammonium

En présence d'une activité de nitrification, de l'ammonium est consommé par les bactéries nitrifiantes. Cet ammonium provient de la minéralisation de l'azote organique et/ou de la colonne d'eau.

L'ajout d'un inhibiteur de l'Amo, première enzyme de la nitritation, en stoppant la consommation de NH_4^+ par nitritation permet de mesurer l'intensité de cette réaction par la variation du flux de NH_4^+ à l'interface eau/sédiment (Sloth, 1992 ; Sloth *et al.*, 1995).

L'ajout d'inhibiteur (ici C_2H_2) est réalisé en milieu d'incubation, l'échantillon recevant l'inhibiteur est ainsi son propre témoin (figure 4).

L'évaluation de l'activité de nitritation est directement élargie à l'activité de nitrification, la nitritation étant considérée comme la réaction limitante.

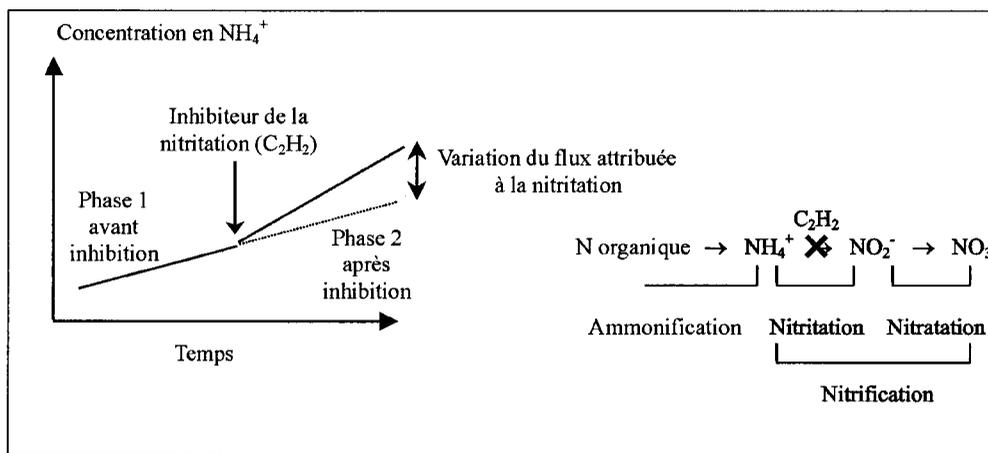


Figure 4 – Principe théorique de la mesure de nitrification par évaluation de la variation de flux de NH_4^+ après inhibition de l'Amo par C_2H_2 .

En absence d'une activité de nitrification l'addition d'acétylène ne modifie pas le flux de NH_4^+ .

En cas d'activité significative de nitritation et après inhibition de l'Amo, la variation du flux d'ammonium correspond à une des trois situations suivantes :

- 1) une augmentation du flux de sortie de l'ammonium (cas représenté figure 4),
- 2) une consommation moindre de NH_4^+ à partir de la colonne d'eau,
- 3) une inversion du flux d'interface, depuis une consommation vers une production d'ammonium.

La méthode de mesure employée ici dans nos enceintes benthiques, injection d'acétylène (10 % vol/vol) au milieu du temps d'incubation, permet donc :

- 1) une évaluation globale de l'influence des sédiments sur les formes minérales d'azote de la colonne d'eau (flux d'azote en absence d'acétylène),
- 2) une évaluation de D_w (dénitrification des nitrates diffusant de la colonne d'eau vers les sédiments) par mesure de l'accumulation de N_2O après addition de C_2H_2 ,
- 3) une évaluation de l'activité de nitrification (variation du flux de NH_4^+ après addition d'acétylène).

Par cette méthode, la méconnaissance de D_n , et la sous-estimation consécutive de D_t en cas de nitrification est en partie compensée par une évaluation de l'activité de nitrification et par le suivi de l'évolution des flux de nitrate (Binnerup *et al.*, 1992). Ajoutons que si la mesure de la production de N_2O est précise en terme analytique, il n'en est pas de même de l'évaluation de la nitrification et seule une nitrification suffisamment active sera détectée par notre méthode.

La validité de cette méthode et notamment de la mesure de la nitrification a été démontrée en rivière Garonne lors d'incubations de biofilms épilithiques en réacteurs étanches où les intensités de nitrification mesurées ont été confirmées par des estimations de densités de bactéries nitrifiantes par la technique du nombre le plus probable (Teissier, 2001 ; Teissier *et al.*, 2002).

3.3 Résultats

3.3.1. Mesure de flux, nitrification et dénitrification

Les résultats présentés ont été obtenus sur différents cours d'eau et illustrent la mesure des flux d'interface, de la nitrification et de la dénitrification.

- ***Évolution des formes minérales de l'azote sur sédiment organique (rivière Charente – aval d'Angoulême)***

L'estimation des flux d'interface s'appuie sur des évolutions de concentrations linéaires durant l'incubation (figure 5). Des évolutions linéaires permettent en effet de calculer facilement les flux d'interface eau/sédiment et de les exprimer en un paramètre aisément extrapolable ($mg\ N.m^{-2}.h^{-1}$).

Les évolutions de concentrations peuvent également être présentées sur forme de variations de masse du composé étudié (cas du N_2O) qui tiennent donc compte du volume d'eau et de la surface au sol des systèmes d'incubation. Dans ce dernier cas les graphes peuvent être commentés directement et l'on visualise clairement ici que la production de N_2O est plus forte à l'obscurité qu'en condition lumineuse (figure 5).

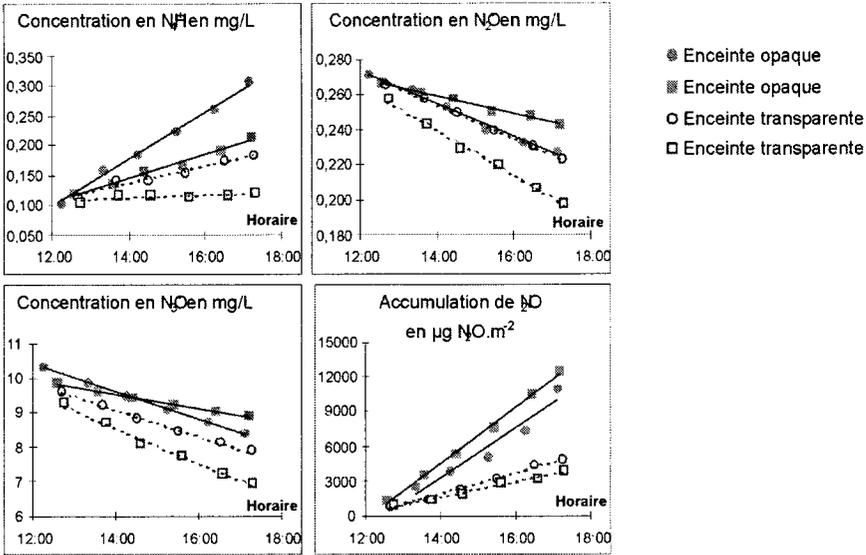


Figure 5 – Évolutions des concentrations en NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- et N_2O au sein de 4 enceintes benthiques placées sur sédiment organique. Injection de C_2H_2 au départ des incubations.

- Exemple de mise en évidence de nitrification en sédiment organique (Jalle de Blanquefort – Gironde)

La figure 6 présente la mise en évidence d'une activité de nitrification dans des sédiments organiques d'un cours d'eau sableux de Gironde.

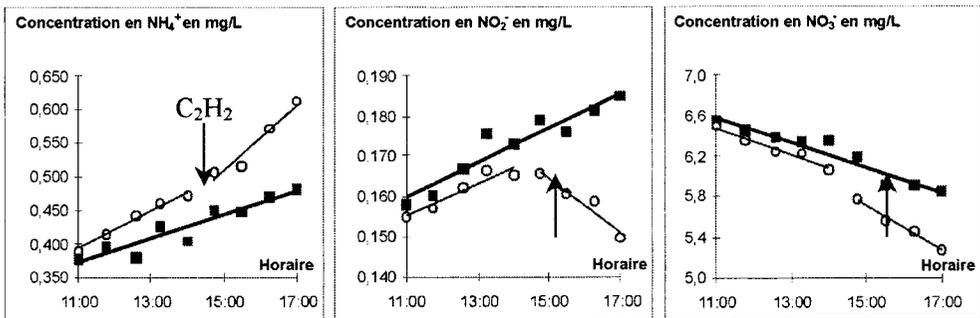


Figure 6 – Évolutions des concentrations dans 2 enceintes benthiques à l'obscurité ($H_c = 12$ cm). La flèche ainsi que l'interruption dans le tracé des courbes figurent l'injection de C_2H_2 3 % v/v dans une des 2 enceintes.

Par rapport à l'enceinte témoin, sans traitement, l'activité de nitrification se traduit ici par :

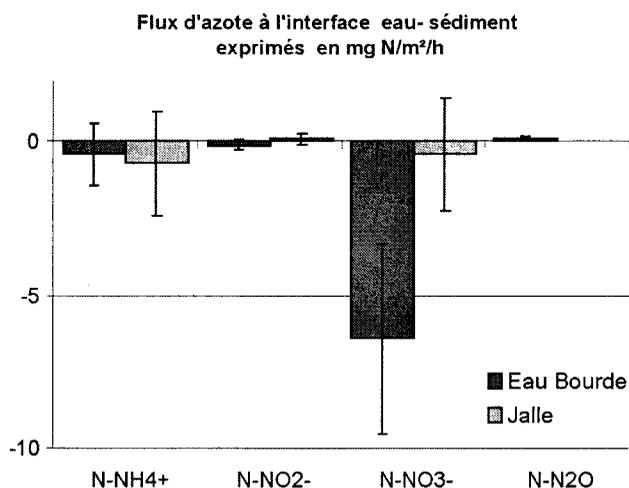
- une augmentation du flux de sortie de l'ammonium (une partie de l'ammonium produit par minéralisation n'est plus nitrifié après l'inhibition de l'Amo),
- une inversion du flux de nitrite (le potentiel de nitrification reste inchangé bien que la nitrification et donc une partie de la production de nitrite soit inhibée),
- une augmentation de la consommation des nitrates (la colonne d'eau est d'autant plus sollicitée que la production de nitrate à partir de NH_4^+ est stoppée dans les sédiments).

• *Flux d'interface mesurés sur deux cours d'eau sableux en périphérie de l'agglomération bordelaise*

Une fois les flux quantifiés, il est possible de diagnostiquer le milieu testé (ici des sédiments sableux) pour des conditions données (ici à l'obscurité, pour la période printemps-été) en moyennant les résultats. Les résultats obtenus sur l'Eau Bourde (6 expérimentations mars-août) et la Jalle de Blanquefort (8 expérimentations avril-septembre) en conditions d'obscurité sont présentés figure 7. Chaque expérimentation comporte la pose d'au minimum une enceinte d'une hauteur de colonne d'eau de 32 cm.

À l'obscurité et d'une façon générale, les deux sédiments consomment de l'ammonium. Une activité significative de nitrification est cependant rarement mise en évidence, à l'exception de zones de sédiments organiques formées derrière un embâcle (cas de la Jalle figure 6). Les flux de nitrites sont très faibles, il en est de même pour le flux de nitrate sur la Jalle. Notons que la consommation de nitrate est relativement élevée sur l'Eau Bourde malgré une activité de dénitrification très faible.

Concernant les formes minérales de l'azote, à l'exception d'une consommation de nitrate relativement élevée sur l'Eau Bourde, les sédiments sableux testés sont donc caractérisés par de faibles flux d'interface.



	Eau Bourde	Jalle
N-NH ₄ ⁺	- 0,44 (n=24)	- 0,72 (n=32)
N-NO ₂ ⁻	- 0,12 (n=20)	0,10 (n=32)
N-NO ₃ ⁻	- 6,44 (n=20)	- 0,43 (n=28)
N-N ₂ O	0,10 (n=6)	ND

n = nombre de mesures de flux d'interface.
nd = non déterminé.

Figure 7 – Valeurs moyennes et intervalles de confiance des flux d'azote à l'interface de deux cours d'eau sableux en conditions d'obscurité en absence de C₂H₂ (phase avant inhibition).

3.3.2. Dénitrification en rivière Charente – Essai d'extrapolation de mesures ponctuelles à l'ensemble d'un cours d'eau

Des chroniques de l'activité de dénitrification benthique peuvent être utilisées afin de quantifier l'importance du processus à l'échelle de l'ensemble d'un cours d'eau sur un cycle annuel.

Les sédiments de Charente, avec des apports réguliers de matière organique dégradable et de nitrates par la pollution entrante (effluents urbains et industriels), sont le siège d'un processus de dénitrification non négligeable à l'aval d'Angoulême. L'activité de dénitrification y a été déterminée à l'aide d'enceintes benthiques sur un cycle annuel en 2 sites (Torre *et al.*, 1992).

Un changement d'échelle sommaire permet de passer de l'évaluation des processus locaux à l'explication (en partie du moins) des variations des flux azotés sur des tronçons de cours d'eau. Cette extrapolation rapide a pour unique but de fixer un ordre de grandeur de l'influence de la dénitrification sur les concentrations en NO_3^- des eaux.

Avec 200 km de cours de Charente, des vitesses de transit allant de 0,1 m/s (étiage sévère) à 0,8 m/s (crues), une profondeur moyenne de 2,5 m et des concentrations en nitrates variant de 15 à 25 mg/l selon le régime hydraulique, nous aboutissons aux estimations suivantes :

Régime	Temps de transfert en jour	$[\text{NO}_3^-]$ mg/l colonne d'eau	% d'abattement des NO_3^- dans le fleuve par dénitrification benthique
étiage minimal	23	15	42
étiage maximal	7,7	20	10,5
crue	2,9	25	3
moyenne	6,6	20	9

Ces calculs sont valides en cas d'absence de sources de nitrate, de variations de débits sur les 200 km de cours et pour une activité homogène des sédiments sur l'ensemble du tronçon étudié. Cet exemple montre que la perte nette d'azote pour le système fluvial affecte environ 10 % de la teneur en nitrates des eaux et peut largement dépasser le tiers de cette teneur en période d'étiage sévère (saison estivale).

Une meilleure maîtrise du changement d'échelle passe obligatoirement par la mise en place d'un modèle de rivière qui rendra compte des variations de flux azotés et notamment la part due aux sédiments.

Bien que d'une complexité variable suivant les objectifs poursuivis la modélisation se décomposera en 3 modules principaux.

- *Un module hydrodynamique qui décrit les caractéristiques de l'écoulement*

Un module de transport qui décrit des processus uniquement physiques et qui dépendent étroitement des caractéristiques de l'écoulement calculées par le module hydrodynamique :

- l'advection (déplacement des masses d'eau à la vitesse moyenne de l'écoulement),
- la dispersion (ensemble des phénomènes participant au mélange des éléments dissous ou en suspension).

Si le constituant transporté est non conservatif, ce qui est le cas des formes minérales de l'azote, des termes dits de sources et de puits sont ajoutés à l'équation de transport pour tenir compte des variations de masse du constituant.

Un module biogéochimique plus ou moins complexe, dont la fonction est de fournir les termes de sources et de puits au module de transport, complétera le modèle.

L'opération de changement d'échelle proprement dite sera alors à mener à bien, afin d'intégrer les flux obtenus à l'échelle du mètre carré de lit de rivière à une grande surface de fond. Notons que le changement d'échelle ainsi que la validation du modèle pourront s'appuyer sur une approche globale de suivi de masse d'eau de type bilan de tronçon décrite rapidement en introduction de ce chapitre.

3.4 Discussion

Plusieurs difficultés, en particulier d'ordre méthodologique, compliquent l'évaluation des flux d'interface et des activités de nitrification et de dénitrification dont les figures 5 et 6 nous présentent des illustrations.

3.4.1. Limites de la méthode de blocage à l'acétylène

La liste des effets biologiques de l'acétylène s'est allongée avec le temps et certains d'entre eux peuvent compromettre directement ou indirectement la validité des mesures de dénitrification. Knowles (1990) présente une synthèse des problèmes liés à l'utilisation de C_2H_2 en tant qu'inhibiteur pour la mesure de la dénitrification :

1. manque possible d'inhibition pour de faibles concentrations en NO_3^- , inhibition de la nitrification par C_2H_2 ;
2. dégradation du C_2H_2 par des germes l'utilisant comme source de carbone ou par des germes fixateurs de N_2 (C_2H_2 est d'ailleurs souvent employé lors de l'évaluation de la fixation de N_2) ;
3. phénomènes associés à la présence de sulfures dans l'échantillon ;
4. présence d'impuretés dans l'acétylène.

À cela s'ajoute d'autres difficultés.

- L'inhibition des N_2O réductases n'est pas toujours totale, la comparaison de mesure de dénitrification par la méthode de blocage à l'acétylène avec des résultats obtenus par la technique des flux de N_2 montre que l'efficacité de C_2H_2 n'atteint que 50 % dans certains échantillons (Seitzinger *et al.*, 1993 a). Svensson (1997) utilisant l'isotope *pairing method* en simultanée avec la méthode du blocage à l'acétylène pour une faible et une forte dose de NO_3^- ajouté et en présence ou non d'organismes fousseurs montre que la méthode à l'acétylène sous-estime la dénitrification totale de 64 à 88 % dans des sédiments de lac eutrophe.
- Les zones profondes du sédiment peuvent réduire le N_2O produit par dénitrification. En sédiments de rivière cette réduction peut atteindre 30 % de la production totale de N_2O à l'obscurité (Christensen *et al.*, 1989). Nielsen *et al.* (1990) évaluent respectivement cette réduction à 23 % à l'obscurité et 30 % à la lumière.

Enfin, une importante quantité de N_2O pourrait rester prisonnière des sédiments et ne diffuser que lentement vers la surface comme le montrent Nielsen et Glud (1996) où seul environ 20 % du N_2 marqué à ^{15}N diffuse depuis les sédiments dans la colonne d'eau. L'utilisation de carottes de sédiment se révèle ici plus performante que celle d'enceintes benthiques car les carottes peuvent être vigoureusement agitées en fin d'incubation permettant ainsi la prise en compte de l'ensemble du N_2O produit.

3.4.2. Importance d'un traceur dans les enceintes benthiques

Afin de préciser le degré « d'étanchéité » des enceintes benthiques ainsi que l'intensité d'éventuels mouvements d'eau dans les sédiments (sous-écoulement) nous introduisons un traceur sous forme de $LiCl$ dans les enceintes en début d'incubation. La vitesse de décroissance de la concentration en traceur, qui est le plus souvent linéaire, nous renseigne sur la validité des flux mesurés. Ainsi, en cas d'une forte perte en traceur indiquant une mauvaise « étanchéité » d'une chambre et une dilution du contenu de l'enceinte, les données ne sont pas utilisées pour le calcul des flux. Notons également que dans un sédiment de type sableux, la diminution des concentrations en lithium, bien que faible, est, selon nos mesures corrélée positivement avec la vitesse de courant au niveau des systèmes de confinement.

L'utilisation d'enceintes benthiques en faciès lotique implique donc nécessairement la prise en compte du comportement du traceur comme indicateur de la validité des activités mesurées.

3.4.3. Prépondérance des processus physiques de diffusion sur les processus biologiques en sédiments peu réactifs

- *Sortie de NO_3^- des sédiments en présence de C_2H_2*

Dans quelques cas, une importante augmentation de la teneur en nitrate de la colonne d'eau emprisonnée dans les enceintes a été mise en évidence en présence d'acétylène (toute production de NO_3^- étant donc stoppée – la nitrification des nitrites étant jugée négligeable). Dans le même temps, la faible diminution de la concentration en Li^+ indique que le sous-écoulement n'est pas responsable de cette variation. La concentration en nitrate serait donc plus grande dans l'eau interstitielle que dans la colonne d'eau emprisonnée par l'enceinte. Les nitrates présents peuvent avoir deux origines :

- un stock de nitrate formé par nitrification et qui s'équilibre avec l'eau des enceintes une fois celles-ci mises en place ;

- un stock de nitrate formé par diffusion des nitrates, lors du passage antérieur à la mise en place des enceintes d'une eau plus riche en nitrate que l'eau superficielle rencontrée lors de notre expérimentation. Cette dernière hypothèse est la plus probable car aucune activité de nitrification significative n'a été mise en évidence sur ce site.

- *Variations de concentrations et ajustement à une loi de diffusion*

Dans le même esprit, les variations de concentrations mesurées ont parfois un aspect non linéaire et qui rappelle l'allure de l'application d'une équation de diffusion (loi de Fick) (figure 8).

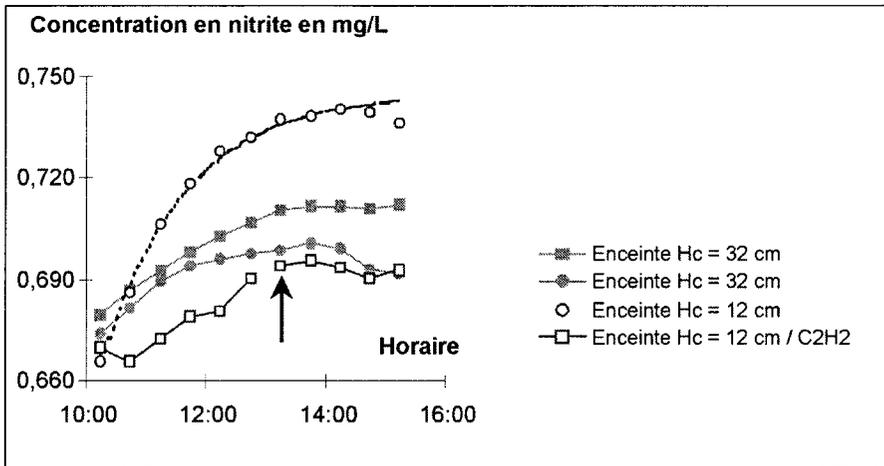


Figure 8 – Exemple d'évolutions de concentrations en nitrite en accord avec une loi de diffusion. 3 des 4 enceintes ne subissent aucune injection d'acétylène – Jaïlle, obscurité – Ajustement à une loi de diffusion en pointillés.

Le découpage des courbes en deux phases (avant et après l'injection de l'inhibiteur) suppose que le comportement des systèmes témoins soit linéaire sur l'ensemble de l'incubation. Dans le cas présenté, il n'est pas possible de déterminer si la variation de flux de nitrites est due ou non à l'injection de C_2H_2 dans l'enceinte traitée.

Il apparaît clairement, à travers ces deux exemples, que les processus physiques de diffusion peuvent masquer l'activité de processus biologiques de faible intensité.

3.4.4. Évaluation des flux d'interface et influence de la taille des enceintes en sédiment sableux

Bien que la consommation de nitrate par les sédiments de l'Eau Bourde (figure 7) reste dans une gamme conforme aux activités relevées dans la littérature (tableau 1), celle-ci est importante et ne peut pas être expliquée par la très faible activité de dénitrification mesurée. Par ailleurs, les faibles biomasses d'algues rencontrées ne favorisent pas l'hypothèse d'une forte assimilation algale dans ce cours d'eau de type sableux, d'autant plus que les incubations sont réalisées à l'obscurité.

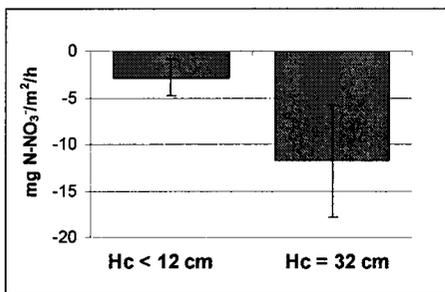
Lieu	Type de milieu	Flux moyen		Référence
		Lumière	Obscurité	
Sédiments				
Vilhelmsborg So (DK)	lac eutrophe	- 6,3	- 3,7	a (Risgaard-Petersen <i>et al.</i> , 1994)
Norsminde Fjord (DK)	estuaire	- 7,7	- 4,3	a (Risgaard-Petersen <i>et al.</i> , 1994)
		Flux minimum	Flux moyen	Flux maximum
4 fleuves (NZ)	sédiment	108		- 79 b (Cooper, 1984)
Norsminde Fjord (DK)	estuaire	- 2,8		- 16,3 c (Binnerup <i>et al.</i> , 1992)
Norsminde Fjord (DK)	estuaire		- 2,3	d (Rysgaard <i>et al.</i> , 1993)
Vilhelmsborg So (DK)	lac eutrophe		- 1,9	d (Rysgaard <i>et al.</i> , 1993)
Sempach (CH)	lac eutrophe	- 1,4		- 6,5 e (Hohener et Gachter, 1994)
Méry sur Oise (F)	sédiment		- 7,7	e (Dessery <i>et al.</i> , 1982)
Big Spring Basin (USA)	sédiment	1,2		- 39 f (Birmingham <i>et al.</i> , 1992)
Rivières de l'Ontario (CAN)	sédiment	- 0,5		- 7,1 g (Wyer et Hill, 1984)
Rivière Seine (F)	sédiment 1		- 15,6	h (Garban <i>et al.</i> , 1995)
Rivière Seine (F)	sédiment 2		- 8,2	h (Garban <i>et al.</i> , 1995)
Biofilms sur galet Incubation				
Rivière Garonne (F)	Obscurité		- 11,3	i (Benmoussa <i>et al.</i> , 1995)
Rivière Garonne (F)	Lumière	4,5		- 15,2 j (Teissier, 2001)
Rivière Garonne (F)	obscurité	3,1		- 10,7 j (Teissier, 2001)

Légende : a : carottes intactes de sédiment avec algues benthiques/¹⁵N en flux continu ; b : in situ/chambres respiratoires ; c : carottes intactes de sédiment / ¹⁵N en flux continu ; d : carottes intactes de sédiment + algues benthiques/¹⁵N en flux continu/obscurité ; e : chambres benthiques/obscurité ; f : carottes de sédiment ; g : sédiment mélangé ; h : extrapolation de résultats obtenus à l'aide de chambres benthiques ; i : réacteurs étanches/incubation de type batch au laboratoire ; j : réacteurs étanches/incubation de type batch/conditions in situ. CAN : Canada, CH : Suisse, DK : Danemark, F : France, NZ : Nouvelle Zélande.

Tableau 1 – Flux nets de NO₃⁻ à l'interface eau-sédiment tirés de la littérature, exprimés en mg N/m²/h.

Une forte consommation de nitrate reste néanmoins possible dans ces cours d'eau, de 6 à 10 mètres de large, bordés d'arbres pour la Jalle ou situés en forêt de feuillus pour l'Eau Bourde, ayant été étudiés à des périodes compatibles avec de fortes absorptions racinaires. Ruffinoni (1994) en ripisylve de Garonne, mesure des consommations importantes ($139 \text{ g N-NO}_3^- \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$) et d'un ordre de grandeur équivalent à nos estimations.

Cependant, comme les sédiments sableux que nous étudions sont faiblement réactifs, nous avons réduit la hauteur de colonne d'eau de certaines enceintes afin d'augmenter la sensibilité de notre méthode de mesure (augmentation de l'amplitude des variations de concentrations). Si, par ce moyen, la sensibilité est en effet augmentée, d'une façon générale les flux d'interface mesurés à l'aide d'enceinte de types différents (4,5 ; 12 et 32 cm de hauteur de colonne d'eau) ne reflètent que d'une manière médiocre le rapport théorique existant entre les vitesses de variation des concentrations et les hauteurs de colonne d'eau des systèmes de confinement. Les figures 9 et 10 en sont une illustration.



Hc < 12 cm

Différents types d'enceintes benthiques avec

Hc < 12 cm ; Hc moyen = 10,7 cm (n = 12)

Hc = 32 cm

Enceintes benthiques de Hc = 32 cm (n = 8)

Figure 9 – Estimation de la consommation en NO_3^- des sédiments de l'Eau Bourde (voir la figure 7) à l'aide de 2 types d'enceintes.

Les barres d'erreurs représentent les intervalles de confiance.

La figure 9 présente une décomposition du flux de consommation de NO_3^- obtenu sur l'Eau Bourde (figure 7), en 2 classes fonction de la hauteur de colonne d'eau des enceintes ayant permis la mesure. L'intensité, comme la variabilité des flux d'interfaces mesurés diffèrent de manière significative selon la taille du système de confinement utilisé.

Le comportement de notre traceur (Li^+) permet d'exclure les expérimentations où le confinement n'était manifestement pas satisfaisant, ce qui limite ainsi l'interprétation des résultats obtenus à des processus où le sous-écoulement intervient peu.

Les variations de concentrations des formes minérales de l'azote au sein des systèmes de confinement sont la résultante de 2 processus principaux :

- un rééquilibrage entre l'eau interstitielle des sédiments et la colonne d'eau ; processus purement physique qui présente des évolutions de concentration non linéaires (situation rencontrée figure 8) mais pouvant présenter un aspect linéaire lors d'incubation de courte durée. Rappelons que le Li^+ injecté dans nos systèmes de confinement et dont la concentration dans l'eau diminue de manière linéaire obéit à ce type de processus ;
- un équilibre dynamique sous-tendu par des processus biologiques considérés constants sur le temps d'incubation dont les évolutions de concentration sont linéaires (situation rencontrée figure 5).

Si le rééquilibrage purement physique est le seul processus considéré, l'application de la loi de diffusion (loi de Fick) nous enseigne que :

- 1) les variations de concentration seront plus élevées dans les chambres de faible hauteur d'eau,
- 2) les flux associés seront plus élevés dans les chambres de fortes hauteurs d'eau.

Dans l'ensemble le second point se vérifie lors des expérimentations sur l'Eau Bourde, figure 9, où un rapport de 4 est obtenu entre les flux mesurés à l'aide de 2 classes de systèmes de hauteurs de colonne d'eau différentes. Cependant nous attendions un rapport proche de l'unité, c'est-à-dire une mesure de flux indépendante du type d'enceinte utilisé. Ce résultat global semble donc également privilégier une prédominance des processus de diffusion purement physique hors activité biologique.

La figure 10 présente les résultats obtenus pour quatre enceintes benthiques placées en conditions d'obscurité. La disparition modérée du traceur (non visualisée) indique une bonne « étanchéité » des systèmes. Les enceintes sont disposées sur le lit sableux homogène de la rivière. L'hypothèse que les activités des différentes portions de sédiment emprisonnées au sein des chambres sont d'une intensité voisine semble *a priori* admissible. Sur une incubation de 3 heures, la vitesse de diminution des concentrations en NO_3^- est du même ordre dans les 4 enceintes. Or pour une même surface au sol les enceintes de type Hc = 32 possèdent un volume 2,7 fois supérieur aux enceintes de type Hc = 12.

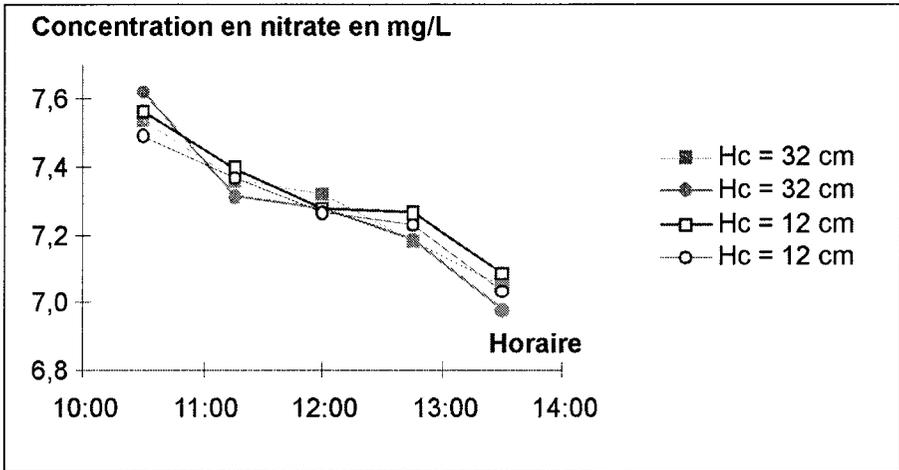


Figure 10 – Évolutions des concentrations en nitrate lors d'une expérimentation dans deux types d'enceintes de hauteur de colonne d'eau différentes. Jalle – Aucun traitement.

Les flux d'interface calculés à partir de la vitesse de décroissance de la concentration en nitrate sur des sédiments supposés homogènes semblent donc, dans certains cas au moins, directement liés à la hauteur de la colonne d'eau des systèmes de confinement utilisés plutôt qu'à une activité biologique réelle. D'autant plus que compte tenu de la variabilité des mesures effectuées, le rapport de 4 obtenu figure 9 est assez proche du rapport de 3 existant entre les hauteurs de colonne d'eau des différents systèmes employés lors de nos expérimentations ($H_c = 32$ et $10,7$ cm). Précisons de plus, que ce résultat n'est pas en accord avec une application de la loi de diffusion moléculaire qui prévoit que les variations de concentrations mesurées seront plus élevées dans les chambres de faibles hauteurs d'eau.

Ces arguments qui semblent contradictoires ne nous permettent pas, aujourd'hui, de formuler une interprétation explicative des problèmes de flux liés à la hauteur de colonne d'eau des enceintes. Les faibles dilutions accompagnant chaque prélèvement d'eau et évitant un pompage d'eau interstitielle et les relativement forts remous que suscitent les enceintes benthiques placées dans le courant compliquent encore l'analyse de ces résultats.

Notons, par ailleurs, que :

- les effets de confinement, notamment l'épuisement de l'oxygène et la variation du pH, limitent aux sédiments peu actifs l'utilisation de systèmes de faible hauteur de colonne d'eau ;

- aucune influence significative de la hauteur de colonne d'eau sur les flux mesurés n'a été mise en évidence lors de la pose simultanée d'un faible nombre d'enceintes benthiques de hauteur de colonne d'eau différentes sur des sédiments de type organique (rivière Charente), plus réactifs que les sédiments de type sableux objets de cette étude.

Une meilleure compréhension des phénomènes en jeu au sein des enceintes benthiques placées sur des sédiments peu réactifs (situation où les processus de diffusion sont susceptibles de masquer les activités biologiques) implique une connaissance fine des processus en jeu. Cette connaissance pourrait être en partie acquise par :

- une diminution du volume de la prise d'échantillon,
- des expérimentations spécifiques à cette problématique,
- une modélisation de la diffusion en sédiment.

L'utilisation de cellules à dialyse et plus encore de microélectrodes, capables de réaliser des profils de concentration avec une forte résolution spatiale, peut présenter un réel intérêt notamment dans la mesure des gradients de concentration de l'eau interstitielle. La connaissance de ces gradients ne saurait cependant à elle seule rendre compte de l'ensemble des phénomènes chimiques, physiques et biologiques dont la résultante est mesurée en enceintes benthiques (Garban, 1995).

Cette discussion reste valable pour des études de carottes de sédiment au laboratoire quelles que soient les méthodes d'étude, les problèmes de diffusion, de hauteur de colonne d'eau et d'effet de confinement demeurent toujours des contraintes. RisgaardPetersen *et al.* (1998) montrent ainsi que les techniques utilisant ^{15}N et N_2 donnent des résultats équivalents quand elles sont utilisées simultanément après obtention de l'état stable en flux continu. D'importantes divergences entre les deux méthodes apparaissent rapidement lors d'incubation de type batch quand les conditions d'incubation ne sont plus identiques (temps d'incubation et volume de colonne d'eau).

Enfin, les bouleversements introduits par l'altération des conditions hydrodynamiques lors du carottage ou de la mise sous cloche d'échantillons de sédiments et la modification consécutive de l'épaisseur de la couche limite de diffusion ne sont pas maîtrisés. Les propriétés de la couche limite sont pourtant essentielles à une mesure de flux valide (Jorgensen et Nielsen, 1985 ; Hickey, 1988).

4. Conclusion

Malgré de nombreuses difficultés, l'utilisation d'enceintes benthiques en milieu lotique sur sédiment ayant une activité biologique significative, permet l'obtention d'ordres de grandeur de processus du cycle de l'azote. En plus de la mesure des flux d'interfaces, l'évaluation des activités de nitrification et de dénitrification (D_w) est rendue possible par une injection d'acétylène pratiquée au milieu du temps d'incubation. L'utilisation conjointe d'un traceur ($LiCl$) permet, en outre, d'invalider les expérimentations où l'étanchéité des systèmes de confinement n'est pas jugée suffisante.

L'utilisation d'enceintes benthiques sur des sédiments peu réactifs, exigera cependant une résolution, au moins partielle, des difficultés discutées précédemment.

Les informations collectées par cette méthode (consommation ou production d'azote sur un cycle nyctéméral, présence ou absence d'une activité de nitrification significative, intensité de dénitrification, etc.) en appui à d'autres paramètres (analyses de sédiment, concentration en nutriments de la colonne d'eau, flux de sédimentation, etc.) pourront participer au diagnostic de la qualité d'un milieu et donc à la définition d'objectifs de gestion. Ces informations peuvent également contribuer à la modélisation du fonctionnement d'un tronçon de rivière afin de mieux appréhender la contribution des sédiments aux flux azotés transportés par la masse d'eau et le fonctionnement global des hydrosystèmes.

5. Références bibliographiques

An S., Gardner W.S. et Kana T., 2001, Simultaneous measurement of denitrification and nitrogen fixation using isotope pairing with membrane inlet mass spectrometry analysis, *Appl. environ. microbiol.*, 67 (3), p.1171-1178.

Balderston W.L., Sherr B. et Payne W.J., 1976, "Blockage by acetylene of nitrous oxide reduction", in *Pseudomonas perfectomarinus*, *Appl. environ. Microbio.*, 31, p.504-508.

Benmoussa M., Dauta A. et Labroue L., 1995, La dénitrification liée aux biodermes périphtyques du lit de la Garonne (France), Influences de la lumière et de la teneur en oxygène de l'eau, *Ann. Limnol.*, 31 (2), p.133-141.

Binnerup S.J., Jensen K., Revsbech N.P., Jensen M.H. et Sorensen J., 1992, Denitrification, dissimilatory reduction of nitrate to ammonium, and nitrification in a bioturbated estuarine sediment as measured with ^{15}N and microsensor techniques, *Appl. environ. microbiol.*, 58 (1), p.303-313.

Birmingham M.W., Bachmann R.W. et Crumpton W.G., 1992, Nitrate uptake by stream sediments: the influence of sediment character, *Preprint of a paper presented at the XXV International Congress of Limnology, Barcelona*, 4 p.

Brunet R.C. et Astin K.B., 1996, Variations in mineral nitrogen levels: the River Adour, *Hydrobiologia*, 335 (3), p.159-170.

Christensen P.B., Nielsen L.P., Revsbech N.P. et Sorensen J., 1989, Micro zonation of denitrification activity in streams sediments as studied with a combined oxygen and nitrous oxide microsensor, *Appl. environ. microbiol.*, 55 (5), p.1234-1241.

Cole J.A., 1990, "Physiology, biochemistry and genetics of nitrate dissimilation to ammonia", in *Denitrification in soil and sediment*, Revsbech N.P. and Sorensen J. (eds), New York, Plenum Press, FEMS symp n°56, p.57-76.

Cooper A.B., 1984, Activities of benthic nitrifiers in streams and their role in oxygen consumption, *Microb. ecol.*, 10, p.317-334.

Crutzen P.J. et Ehhalt D.H., 1977, Effects of nitrogen fertilizers and combustion on the stratospheric ozone layer, *Ambio*, 6 (2-3), p.112-117.

Dessery S., Billen G., Meybeck M. et Cavelier C., 1982, Évaluation et modélisation des échanges d'azote à travers l'interface eau-sédiment dans le bassin de Méry-sur-Oise, *J. fr. hydro.*, 13 (Fasc 3, 39), p.215-235.

Devol A.H., 1991, Direct measurement of nitrogen gas flux from continental shelf sediment, *Nature*, 349, p.319-321.

Firestone M.K. et Davidson E.A., 1989, "Microbiological basis of NO and N_2O production and consumption in soil", in *Exchange of trace gases between terrestrial ecosystem and the atmosphere*, Andreae M.O. and Schimel D.S. (eds), New York, John Wiley and Sons, p.7-21.

- Garban B., Ollivon D., Poulin M., Gaultier V. et Chesterikoff A., 1995, Exchanges at the sediment-water interface in the river Seine, downstream from Paris, *Water res.*, 29 (2), p.473-481.
- Henze M., 1995, "Basic biological processes", in *Wastewater Treatment – Biological and chemical processes*, Henze M., Harremoës P., Jansen J.C. and Arvin E. (eds), Berlin, Springer-Verlag, p.55-111.
- Hickey C.W., 1988, Benthic chamber for use in rivers : testing against oxygen mass balances, *J. environ. eng.*, 114 (4), p.828-845.
- Hohener P. et Gachter R., 1994, Nitrogen cycling across the sediment-water interface in an eutrophic, artificially oxygenated lake, *Aquat. sci.*, 56, p.115-132.
- Hyman M.R. et Wood P.M., 1985, Suicidal inactivation and labelling of ammonia monooxygenase by acetylene, *Biochem J.*, 227, p.719-725.
- Hynes R.K. et Knowles R., 1978, "Inhibition by acetylene of ammonia oxidation", in *Nitrosomonas europaea*, *FEMS microbiol. lett.*, 4, p.319-321.
- Jenkins M.C. et Kemp W.M., 1984, The coupling of nitrification and denitrification in two estuarine sediments, *Limnol. oceanogr.*, 29 (3), p.609-619.
- Jorgensen B.B. et Nielsen N.P., 1985, Diffusive boundary layers and the oxygen uptake of sediments and detritus, *Limnol. oceanogr.*, 30 (1), p.111-122.
- Kana T.M., Sullivan M.B., Cornwell J.C. et Groszkowski K.M., 1998, Denitrification in estuarine sediments determined by membrane inlet mass spectrometry, *Limnol. oceanogr.*, 43 (2), p.334-339.
- Knowles R., 1990, "Acetylene inhibition technique : development, advantages, and potential problems", in *Denitrification in soil and sediment*, Revsbech N.P. and Sorensen J. (eds), New York, Plenum Press, FEMS Symp n°56, p.57-76.
- Koike I. et Sorensen J., 1988, "Nitrate reduction and denitrification in marine sediments", in *Nitrogen cycling in coastal marine environments*, Blackburn T.H. and Sorensen J. (eds), John Wiley and Sons, p.252-273.
- Lamontagne M.G. et Valiela I., 1995, Denitrification measured by a direct N₂ flux method in sediments of Waquoit bay, *Biogeochemistry*, 31, p.63-83.
- Lashof D.A. et Ahuja D., 1990, Relative contributions of greenhouse gas emissions to the global change warming, *Nature*, 344, p.529-531.
- Lorenzen J., Larsen L.H., Kjaer T. et Revsbech N., 1998, Biosensor determination of the microscale distribution of nitrate, nitrate assimilation, nitrification,

and denitrification in a diatom-inhabited freshwater sediment, *Appl. environ. microbiol.*, 64 (9), p.3264-3269.

MacCarthy J.J., 1980, "Nutrients dynamics. Nitrogen in the physiological ecology of phytoplankton", in *Studies in Ecology*, Morris I. (eds), 7, p.191-233.

Nielsen L.P., 1992, Denitrification in sediment determined from nitrogen isotope pairing, *FEMS microbiol. ecol.*, 86, p.357-362.

Nielsen L.P., Christensen P.B., Revsbech N.P. et Sorensen J., 1990, Denitrification and photosynthesis in stream sediment studied with microsensor and whole-core techniques, *Limnol. oceanogr.*, 35 (5), p.1135-1144.

Nielsen L.P. et R.N. Glud, 1996, Denitrification in a coastal sediment measured in situ by the nitrogen isotope pairing technique applied to a benthic flux chamber, *Mar. ecol., Prog. ser.*, 137, p.181-186.

Nishio T., Koike I. et Hattori A., 1983, Estimates of denitrification and nitrification in coastal and estuarine sediments, *Appl. environ. microbiol.*, 45 (2), p.444-450.

Nowicki B.L., 1994, The effect of temperature, oxygen, salinity, and nutrient enrichment on estuarine denitrification rates measured with a modified nitrogen gas flux technique, *Estuar., coast. shelf sci.*, 38, p.137-156.

Painter H.A., 1977, Microbial transformations of inorganic nitrogen, *Prog. water technol.*, 8, p.3-29.

Pelmont J., 1993, *Bactéries et environnement, adaptations physiologiques*, Grenoble, PUG, Presses universitaires de Grenoble, 898 p.

Prosser J.I., 1986, *Nitrification*, Oxford, IRL PRESS, 217 p.

Revsbech N. et Sorensen J., 1990, *Denitrification in soil and sediment*, New York, Plenum Press, FEMS Symp n°56, 349 p.

RisgaardPetersen N. et Jensen K., 1997, Nitrification and denitrification in the rhizosphere of the aquatic macrophyte *Lobelia dortmanna* L., *Limnol. oceanogr.* 42 (3), p.529-537.

RisgaardPetersen N., Nielsen L.P. et Blackburn T.H., 1998, Simultaneous measurement of benthic denitrification, with the isotope pairing technique and the N₂ flux method in a continuous flow-through system, *Water res.*, 32 (11), p.3371-3377.

Risgaard-Petersen N., Rysgaard S., Nielsen L.P. et Revsbech N.P., 1994, Diurnal variation of denitrification and nitrification in sediments colonized by benthic microphytes, *Limnol. oceanogr.*, 39 (3), p.573-579.

Ruffinoni C., 1994, *Rôle des ripisylves dans la réduction des pollutions azotées diffuses en milieu fluvial*, thèse de doctorat, université Paul Sabatier, Toulouse, 158 p.

Rysgaard S., Risgaard-Petersen N., Nielsen L.P. et Revsbech N.P., 1993, Nitrification and denitrification in lake and estuarine sediment measured by the ^{15}N dilution technique and isotope pairing, *Appl. environ. microbiol.*, 59 (7), p.2093-2098.

Rysgaard S., Risgaard-Petersen N., Sloth N.P., Jensen K. et Nielsen L.P., 1994, Oxygen regulation of nitrification and denitrification in sediments, *Limnol. oceanogr.*, 39 (7), p.1643-1652.

Seitzinger S.P., 1990, "Denitrification in aquatic sediments", in *Denitrification in soil and sediment*, Revsbech N.P. and Sorensen J. (eds), New York, Plenum Press. FEMS Symp, n°56, p.301-322.

Seitzinger S.P., Nielsen L.P., Caffrey J. et Christensen P.B., 1993 a, Denitrification measurements in aquatic sediments: a comparison of three methods, *Biogeochemistry*, 23, p.147-167.

Seitzinger S.P., 1993 b, "Denitrification and nitrification rates in aquatic sediments", in *Handbook of methods in aquatic microbiol ecology*, Kemp. P.F (eds), USA, Lewis Publishers, p.633-641.

Servais P., Billen G., Garnier J., Idlafkih Z., Mouchel J., Seidl M. et Meybeck M., 1998, "Carbone organique : origines et biodégradabilité", in *La Seine en son bassin*, Meybeck. M. (eds), Paris, Elsevier, p.483-529.

Sloth N.P., 1992, Nitrification in sediment cores measured with acetylene inhibition, *Limnol. oceanogr.*, 37 (5), p.1108-1112.

Sloth N.P., Blackburn H., Hansen L.S., Risgaard-Petersen N. et Lomstein B.A., 1995, Nitrogen cycling in sediments with different organic loading, *Mar. ecol., Prog. ser.*, 116, p.163-170.

Sobczak W.V., 1996, Epilithic bacterial responses to variations in algal biomass and labile dissolved organic carbon during biofilm colonization, *J. N. Am. Benthol. Soc.*, 15, p.143-154.

Sorensen J., 1978, Capacity for denitrification and reduction of nitrate to ammonia in a coastal marine sediment, *Appl. environ. microbiol.*, 35 (2), p.301-305.

Svensson J.M., 1997, Influence of Chironomus plumosus larvae on ammonium flux and denitrification (measured by acetylene blockage – and the isotope pairing – technique) in eutrophic lake sediment, *Hydrobiologia*, 346, p.157-168.

Teissier S., 2001, *Bilan des transformations de l'azote en rivière. Développements méthodologiques de la mesure des flux d'interface et applications (sédiments, biofilms épilithiques de la Garonne)*, thèse université Paul Sabatier, 192 p.

Teissier S., Garabétian F., Torre M., Dalger D. et Labroue L., 2002, Impact of an urban centre on the nitrogen cycle processes of epilithic biofilms during a summer low-water period, *River Research and Applications*, 18, p.21-30.

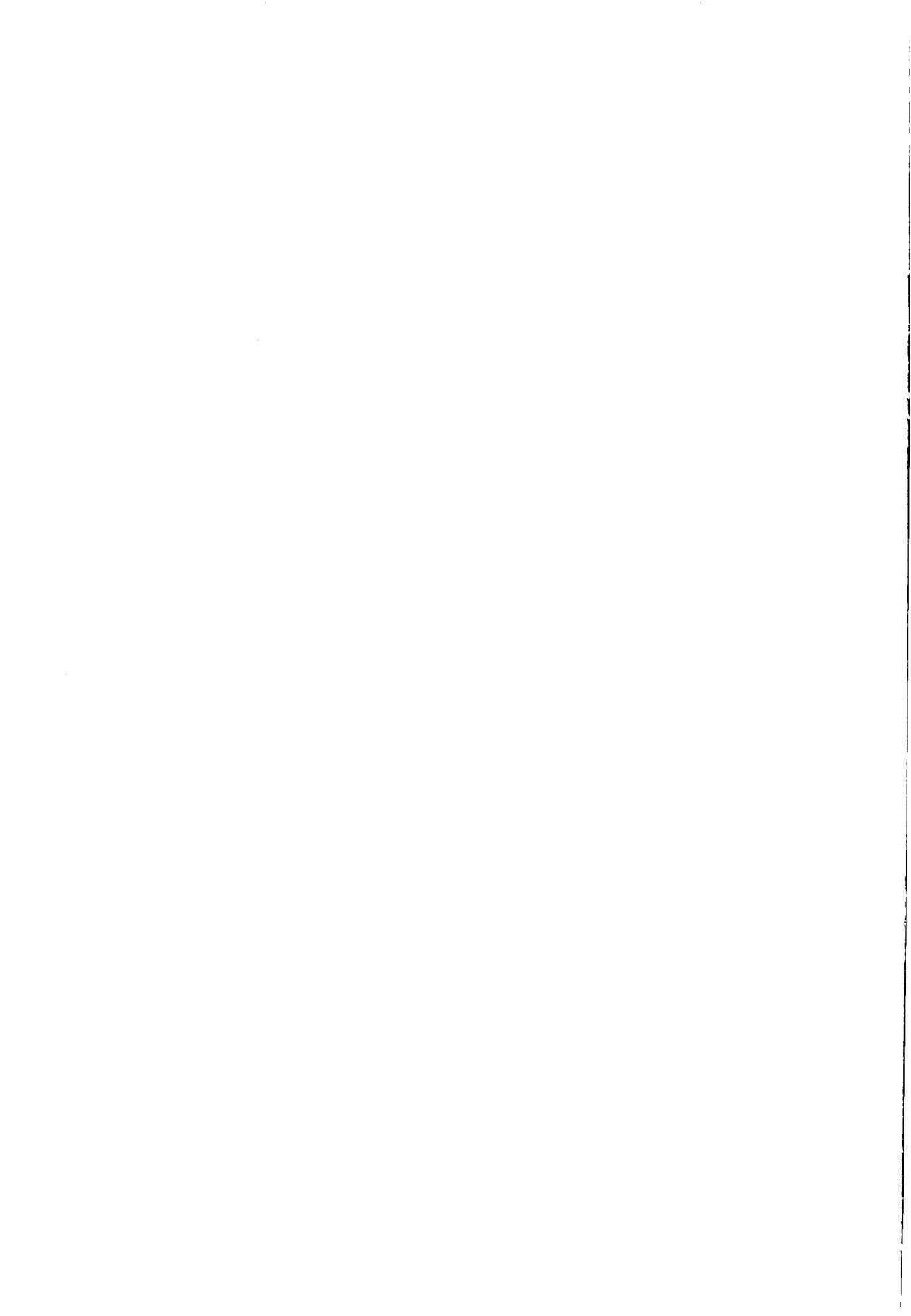
Tiedje J.M., 1988, "Ecology of denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium", in *Biology of anaerobic microorganisms*, Zehnder A.J.B. (eds), New York, Wiley Interscience, p.179-244.

Torre M., Rebillard J.-P., Ayphassorho H., Labroue L. et Helmer C., 1992, Étude expérimentale de la dénitrification *in situ* en eaux courantes : application à la rivière Charente, *Ann. Limnol.*, 28 (3), p.263-271.

Van Luijn F., Boers P.C.M. et Lijklema L., 1996, Comparison of denitrification rates in lake sediments obtained by the N₂ flux method, the ¹⁵N isotope pairing technique and the mass balance approach, *Water res.*, 30, p.893-900.

Wyer M.D. et Hill A.R., 1984, Nitrate transformations in southern ontario stream sediments, *Water resour. bull.*, 20 (5), p.729-737.

Yoshinari T. et Knowles R., 1976, Acetylene inhibition of nitrous oxide reduction by denitrifying bacteria, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 69 (3), p.705-710.



Chapitre III

Dynamique des communautés nitrifiantes en sédiment : un modèle pour l'étude des perturbations en milieux aquatiques

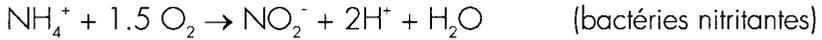
Christine Féray, Benoît Balandras, Bernard Montuelle

*Unité de recherche Qualité des eaux et prévention des pollutions
Cemagref, groupement de Lyon
3 bis, quai Chauveau, CP 220 – 69336 LYON cedex 09*

1. Introduction : La nitrification, étape clé du cycle de l'azote	72
2. Nitrification dans les milieux d'eau douce :	
importance des particules en suspension et des sédiments	75
2.1. Nitrification et biofilms	76
2.2. Nitrification et particules.....	76
2.3. Caractéristiques de l'environnement sédimentaire et nitrification	77
2.4. Diversité des bactéries nitrifiantes dans les milieux d'eau douce	79
3. Effets de perturbations sur la nitrification en sédiment	81
3.1. Impact des activités humaines sur la nitrification	81
3.2. Effets de rejets de stations d'épuration sur les communautés nitrifiantes de sédiments de rivières : une approche multi-échelles	82
3.2.1. Effet global de rejets de stations d'épuration sur la nitrification Relations avec les caractéristiques physico-chimiques des sédiments : étude de terrain.....	83
3.2.2. Effet substrat et effet inoculum d'effluents de station d'épuration sur les communautés nitrifiantes d'un sédiment : étude en microcosmes	86
3.2.3. Capacité d'inoculation en sédiment de bactéries nitrifiantes issues d'un rejet de station d'épuration : étude en microcosmes	90
3.2.4. Dynamique de populations nitrifiantes autochtones et allochtones en sédiment : étude en batches	92
4. Conclusions et perspectives : le modèle nitrification pour étudier les effets de perturbations anthropiques sur les milieux aquatiques	95
5. Références bibliographiques	97

1. Introduction : La nitrification, étape clé du cycle de l'azote

L'ammonium, le nitrite et le nitrate sont chimiquement stables, et leur transformation dans la nature est majoritairement catalysée biologiquement, par des bactéries dont les activités déterminent la distribution de ces composés azotés. La nitrification est la conversion biologique de la forme réduite, NH_4^+ , en la forme oxydée NO_3^- , via la forme NO_2^- :



Elle n'a pas d'impact sur le bilan global des écosystèmes, puisqu'elle n'ajoute ni élimine de l'azote ; elle change uniquement le degré d'oxydation des composés azotés. C'est en cela qu'elle est d'une importance capitale dans les écosystèmes, puisqu'elle est le lien entre les formes réduites et les formes oxydées du cycle de l'azote. Elle est par conséquent l'intermédiaire entre la décomposition de la matière organique (ammonification) et la perte d'azote fixé dans l'écosystème (dénitrification)¹. La nitrification est donc très impliquée dans le processus d'auto-épuration des milieux aquatiques, en évitant l'accumulation de formes de l'azote potentiellement toxiques ou dangereuses ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, NO_2^-). Elle produit néanmoins la forme NO_3^- , dont la concentration, en lien avec le phosphore notamment, peut altérer l'équilibre des milieux aquatiques (eutrophisation).

La nitrification est réalisée par un petit nombre de micro-organismes spécialisés dans cette fonction et est, de façon générale, assez sensible aux conditions environnementales. Ainsi, la croissance des bactéries nitrifiantes est directement contrôlée par quelques paramètres : disponibilité du substrat, température, oxygène dissous, pH, chacun possédant un optimum propre (tableau 1). Certains de ces facteurs sont interdépendants : notamment, la teneur en O_2 dissous avec la température et la teneur en NH_3 et HNO_2 (formes inhibitrices) conjointement avec le pH et la température.

¹ Voir le cycle de l'azote dans le chapitre précédent (Teissier *et al.*).

	optimum	tolérance	inhibition
O ₂ dissous	0.5 - 4.0 mg/l (Josserand, 1983 ; Stenstrom et Poduska, 1980)	adaptation de certains genres en conditions limitantes (Laanbroek et Gerards, 1993), voire possibilité de dénitrifier en anaérobiose (Nitrobacter) (Freitag <i>et al.</i> , 1987)	
température	25-37 °C	5 - 42 °C (Gay, 1983 ; Laudelout et Van Tichelen, 1960)	
pH	7.5 - 8.5 (Bock <i>et al.</i> , 1989 ; Josserand, 1983)	pH acides ou alcalins pour certaines espèces (Josserand et Bardin, 1981 ; Sorokin <i>et al.</i> , 1998)	
substrat	NH ₄ ⁺ : 2 - 10 mM MNO ₂ ⁻ : 2 - 30 mM (Bock <i>et al.</i> , 1986)		si apparition des formes libres NH ₃ ou HNO ₂ (Anthonisen <i>et al.</i> , 1976)
produit d'oxydation			NO ₂ ⁻ > 300 mg/l NO ₃ ⁻ > 4000 mg/l (Bock <i>et al.</i> , 1989) (concentrations très élevées, quasi-inexistantes dans l'environnement)
composés organiques		stimulent la croissance de nombreuses espèces en culture pure (Bock, 1976 ; Gay et Corman, 1984) / favorisent les hétérotrophes en cultures mixtes (Verhagen et Laanbroek, 1991)	
lumière			λ < 480 nm (Bock <i>et al.</i> , 1986) nitratants plus sensibles que nitritants (Olson, 1981)
Attachement/ agrégation	peuvent augmenter le taux de nitrification (Diab et Shilo, 1988 ; Gadkari, 1990)		

Tableau 1 – Facteurs généraux influençant la croissance et l'activité des bactéries nitrifiantes.

Dans la nature, la nitrification peut avoir lieu dans une gamme de conditions plus large que celles qui sont tolérables en cultures pures. Ainsi, les bactéries nitrifiantes ont colonisé de nombreux milieux. Elles sont présentes dans la plupart des environnements aérobies où la matière organique est minéralisée, et il y a souvent coexistence de différentes espèces de bactéries nitrifiantes. Cependant, la sensibilité aux facteurs environnementaux est différente selon les espèces, et à des niches écologiques particulières correspondent des nitrifiants hautement spécialisés (tableau 2).

Dans les milieux aquatiques, la nitrification est localisée essentiellement au niveau des particules en suspension et des sédiments en place, qui offrent une niche écologique particulière.

L'objectif de ce travail est de comprendre les facteurs et mécanismes qui, dans les sédiments, régissent cette activité ainsi que le comportement des communautés microbiennes impliquées, notamment dans le cas de perturbations anthropiques des rivières, telles que les rejets de stations d'épuration.

	Genre	Espèce	Habitat
$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^-$	<i>Nitrosomonas</i>	<i>europaea</i>	sols, milieux d'eaux douces
		<i>communis</i>	sols
		<i>ureae</i>	sols, milieux d'eaux douces
		<i>aestuarii</i>	milieux marins et estuariens
		<i>marina</i>	milieux marins et lacs salés
		<i>nitrosa</i>	environnements eutrophes
		<i>eutropha</i>	eaux usées, environnements eutrophes
		<i>oligotropha</i>	effluents industriels (chimiques)
		<i>halophila</i>	milieux marins
	<i>cryptolerans</i>	milieux marins	
	<i>Nitrosococcus</i>	<i>nitrosus</i>	sols
		<i>oceanus</i>	environnements marins
		<i>mobilis</i>	eaux saumâtres
	<i>Nitrospira</i>	<i>briensis</i>	sols, milieux d'eaux douces
	<i>Nitrosolobus</i>	<i>multiformis</i>	sols
<i>Nitrosovibrio</i>	<i>tenuis</i>	sols	
$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$	<i>Nitrobacter</i>	<i>vulgaris</i>	sols, pierres, milieux d'eaux douces, souterraines et saumâtres, stations d'épuration
		<i>hamburgensis</i>	sols, milieux d'eaux douces, stations d'épuration
		<i>winogradskyi</i>	sols, milieux d'eaux douces, stations d'épuration
		<i>alkalicus</i>	sols, sédiments alcalins
	<i>Nitrospina</i>	<i>gracilis</i>	environnements marins
	<i>Nitrococcus</i>	<i>mobilis</i>	environnements marins
	<i>Nitrospira</i>	<i>marina</i>	environnements marins
		sp.	milieux d'eaux douces, stations d'épuration

Tableau 2 – Habitats des bactéries nitrifiantes autotrophes (d'après Bock et Koops, 1992 ; Bock *et al.*, 1989 ; Bock *et al.*, 1990 ; Koops *et al.*, 1991 ; Montuelle *et al.*, 1996 ; Schramm *et al.*, 1999 ; Sorokin *et al.*, 1998 ; Watson *et al.*, 1989)

2. Nitrification dans les milieux d'eau douce : importance des particules en suspension et des sédiments

Il y a peu de bactéries nitrifiantes planctoniques. La plupart se trouvent au niveau des biofilms épilithiques et des sédiments (Matulewich et Finstein, 1978) ou dans la colonne d'eau, liées à des particules en suspension (Gresikowski *et al.*, 1996).

2.1. Nitrification et biofilms

Le rôle des biofilms benthiques dans la nitrification en rivière est admis depuis longtemps (Tuffey *et al.*, 1974). Cependant, les biofilms nitrifiants ont essentiellement été étudiés en station d'épuration, en raison de l'intérêt technologique qui en découle.

Les bactéries nitrifiantes constituant des biofilms présentent des différences physiologiques par rapport aux cellules de la colonne d'eau (Batchelor *et al.*, 1997). Elles peuvent notamment croître et maintenir leur activité dans des biofilms à des pH significativement inférieurs à ceux requis pour la croissance des cellules planctoniques (Allison et Prosser, 1993 ; Keen et Prosser, 1987). Les biofilms nitrifiants sont également beaucoup plus résistants aux inhibiteurs de la nitrification (Powell et Prosser, 1991 ; Underhill et Prosser, 1987). Ce rôle de protection contre des substances inhibitrices est cependant controversé (Abeliovich, 1992). Ces effets sont fréquemment attribués à la production de substances polymères extracellulaires (EPS) (Stehr *et al.*, 1997).

2.2. Nitrification et particules

De nombreuses études mentionnent des quantités de bactéries nitrifiantes, ou des taux de nitrification, nettement supérieurs en association avec les particules en suspension ou dans les zones sédimentaires, plutôt que dans la colonne d'eau (Admiraal et Botermans, 1989 ; Gresikowski *et al.*, 1996 ; Hall, 1986 ; Stehr *et al.*, 1995).

Le compartiment sédimentaire et les particules en suspension interviennent différemment dans le processus de nitrification : le premier offre des conditions environnementales souvent favorables au niveau de son interface avec la colonne d'eau, qui représente un site particulier d'échanges, et les secondes permettent aux bactéries nitrifiantes fixées d'être véhiculées dans l'eau. Les particules offrent en effet une surface solide pour l'adhésion des bactéries et sont le siège d'une

concentration d'éléments nutritifs tels que matière organique et composés azotés inorganiques qui sont adsorbés (les composés azotés inorganiques sont 100 à 1 000 fois plus concentrés au niveau des particules que dans la colonne d'eau).

La composition et la texture des particules en suspension affectent le degré d'attachement des bactéries : celles-ci sont le plus souvent attachées à des minéraux de petite taille. Par ailleurs, les taux de nitrification les plus élevés sont associés aux sédiments de texture fine et organique : il existe une forte corrélation entre le contenu en argile et le taux de nitrification. Ceci peut s'expliquer par le fait que les argiles présentent des sites d'échanges pour les ions NH_4^+ . De plus, un sédiment fin fournit une plus grande surface colonisable (Wyer, 1988).

2.3. Caractéristiques de l'environnement sédimentaire et nitrification

Les apports d'azote aux milieux non anthropisés sont essentiellement de deux types : N_2 fixé par certains procaryotes et azote organique ou minéral provenant des berges. L'azote organique doit être minéralisé avant d'être utilisé par les végétaux aquatiques ou de devenir disponible pour une élimination par nitrification-dénitrification. Cette minéralisation, et la libération d'ammonium associée, dépendent notamment du rapport C/N² de la matière organique (un C/N bas indique un matériel aisément dégradable) (Labroue *et al.*, 1995). En présence d'ammonium disponible, la nitrification est soumise à l'effet de différents facteurs environnementaux qui interagissent. Ces facteurs sont ceux précédemment décrits (oxygène, température, pH, luminosité), auxquels s'ajoutent les caractéristiques physico-chimiques du substratum, importantes pour l'hébergement d'un potentiel nitrifiant (Gresikowski *et al.*, 1996 ; Wyer, 1988).

Outre les caractéristiques physico-chimiques des particules, les particularités de l'environnement sédimentaire qui interviennent dans la régulation de la nitrification *in situ* sont l'échelle de variation spatiale de ces facteurs (hétérogénéité à très petite échelle (centimétrique, voire millimétrique) et stratification), les échanges avec colonne d'eau, les interactions et compétitions avec d'autres micro-organismes (bactéries hétérotrophes, micro-algues benthiques ou périphtyques,...).

Dans les milieux d'eau « courante », il faut de plus différencier les petites rivières ou l'amont des fleuves (crénon + rhitron), où le fort potentiel nitrifiant associé au benthos bénéficie d'une bonne oxygénation de la zone supérieure du sédiment,

² C/N = rapport des teneurs en carbone organique et azote organique.

et les grandes rivières ou l'aval des fleuves (potamon), où le rapport surface benthique/unité de volume de la colonne d'eau est plus faible et l'oxygénation souvent limitée, mais qui en revanche, véhiculent davantage de particules en suspension (Chesterikoff *et al.*, 1992 ; Tuffey *et al.*, 1974).

De par son caractère aérobie, la nitrification est restreinte à la couche superficielle des sédiments : selon les saisons, la profondeur de pénétration de l'oxygène dans un sédiment varie et est contrôlée par ses taux relatifs de consommation et de diffusion. En été, les taux de consommation de l'oxygène benthique sont à leur maximum, en lien avec la température relativement élevée dans le cours d'eau, la forte biomasse microbienne et la charge organique. Par conséquent, la profondeur de pénétration de l'oxygène diminue, donc le volume de sédiment pouvant être le site d'une nitrification également. Cependant, la présence de communautés nitrifiantes a pu être observée à plusieurs reprises dans des strates anoxiques de sédiments. Les nitrifiants apparaissent donc capables de survivre dans des conditions où l'activité oxydative n'est pas possible et deviennent actifs immédiatement après une exposition à l'oxygène dans des tests de nitrification potentielle, suggérant que dans l'environnement, les nitrifiants tirent rapidement profit de l'augmentation de la pénétration de l'oxygène en profondeur dans les sédiments (Cooper, 1984 ; Jörgensen, 1989).

De plus, les nitrifiants qui se trouvent dans les zones anoxiques peuvent recevoir de l'oxygène par de multiples mécanismes qui entraînent la formation de niches contenant de l'O₂ au sein de sédiments anoxiques :

- bioturbations par des macro-invertébrés benthiques (oligochètes, polychètes,...) (Caffrey et Miller, 1995),
- production d'O₂ au niveau des racines des plantes aérochymateuses, le nitrate produit pouvant ensuite être utilisé par les bactéries dénitrifiantes présentes dans les sédiments anoxiques adjacents (Bodelier *et al.*, 1996 ; Risgaard-Petersen et Jensen, 1997).

Facteur commun à tous les milieux d'eau douce superficiels, la compétition avec les hétérotrophes et les algues pour l'ammonium et/ou l'oxygène est à prendre en compte.

Ainsi, par exemple, quand la quantité d'ammonium est limitante, les bactéries nitrifiantes, avec leur constante de Michaélis-Menten (K_m) élevée, ont une faible affinité pour l'ammonium, comparée à celle des bactéries hétérotrophes. Ce sont de faibles compétiteurs qui n'utilisent donc que l'ammonium non utilisé par les hétérotrophes (Verhagen et Laanbroek, 1991). Le sort de l'ammonium dépend aussi du rapport C/N de l'environnement considéré : en dessous d'un certain

rapport C/N, les bactéries hétérotrophes sont limitées en carbone, et le surplus d'ammonium est disponible pour les bactéries nitrifiantes (Verhagen *et al.*, 1992 ; Verhagen et Laanbroek, 1991).

Si la lumière peut exercer une action inhibitrice sur les bactéries nitrifiantes, elle permet aussi, grâce à la photosynthèse du microphytoplancton épibenthique, la production d'O₂ dont dépendent les bactéries nitrifiantes ; elle offre donc indirectement une zone plus étendue pour la nitrification (Lorenzen *et al.*, 1998 ; Risgaard-Petersen *et al.*, 1994). Cependant, les surfaces de sédiments colonisées par des micro-algues n'hébergent paradoxalement pas une nitrification très élevée ; plusieurs explications sont possibles, dont la compétition entre les micro-algues et les nitrifiants pour l'ammonium, et la production possible par les algues d'agents chimiques inhibant les nitrifiants (Lorenzen *et al.*, 1998).

À ces facteurs naturels qui régissent la nitrification peuvent s'ajouter de façon ponctuelle des stress violents comme une variation brusque du régime hydraulique suite à un orage. Ceci se traduit par une chute de l'activité nitrifiante benthique, consécutive à l'abrasion des biofilms bactériens nitrifiants, puis à un retour à une situation d'équilibre après une dizaine de jours (Cooper, 1983). Dans une telle situation, la remise en suspension et le déplacement de sédiments fins influencent vraisemblablement aussi fortement la nitrification.

2.4. Diversité des bactéries nitrifiantes dans les milieux d'eau douce

Les bactéries nitrifiantes sont présentes, dans des proportions plus ou moins importantes, dans tous les écosystèmes aquatiques continentaux : lacs, étangs, rivières.

Parmi les genres nitrifiants, seuls *Nitrosomonas* et *Nitrobacter* ont longtemps été considérés comme renfermant des souches aquatiques. Des isollements de bactéries dont les caractéristiques morphologiques se rapprochent de celles de *Nitrosospira* ont cependant été réalisés (Wullenweber et Koops, 1980 ; Yoshioka et Saijo, 1984). Le développement récent de techniques basées sur la détection des gènes de l'ARNr 16S (ADNr 16S) pour déterminer la présence et la distribution de différents groupes de nitrifiants dans l'environnement, a permis de confirmer la présence en proportion non négligeable du genre *Nitrosospira* (Hiorns *et al.*, 1995).

L'analyse, à l'aide de sondes nucléiques, de bactéries nitrifiantes d'eau douce suggère donc que des genres différents de ceux classiquement recherchés (*Nitrosomonas* et *Nitrobacter*) interviennent certainement dans la nitrification des écosystèmes aquatiques naturels (Hovanec et DeLong, 1996).

Par ailleurs, dans un milieu donné, au sein d'un même genre, plusieurs espèces peuvent être présentes (Montuelle *et al.*, 1996 ; Navarro *et al.*, 1992). Or l'activité nitritante ou nitratante spécifique peut être très variable selon les espèces ou souches de bactéries nitrifiantes [1 à 42 fmol NO₂⁻ ou NO₃⁻ produit.bactérie⁻¹.h⁻¹ (Prosser, 1989)] (tableau 3) et pour une densité de communauté globale donnée, l'activité associée dépend entre autres de la composition spécifique de celle-ci.

	Activités spécifiques	d'après
<i>Nitrosomonas europaea</i>	1.0-7.0	Keen & Prosser (1987)
<i>N. europaea</i> FH1	23	Belser & Schmidt (1980)
<i>N. europaea</i>	3.7	Brion & Billen (1998)
<i>N. europaea</i>	3.8	Brion (1997)
<i>N. europaea</i>	4.7-23.2	Belser May (1982)
<i>Nitrosolobus multiformis</i>	23	Belser (1979)
Moyenne	11.17	
Écart type	9.98	
Coeff variation	89.3 %	
<i>Nitrobacter wynogradskyi</i>	15.4	Brion & Billen (1998)
<i>Nitrobacter wynogradskyi</i>	21	Brion (1997)
<i>Nitrobacter wynogradskyi</i>	32.7	Eigeneer (1975)
<i>Nitrobacter</i> sp.	5.1-13.6	Keen & Prosser (1987)
<i>Nitrobacter</i> sp.	9-42	Belser (1979)
<i>Nitrobacter hamburgensis</i>	48	Féray (1999)
Moyenne	23.35	
Écart type	15.79	
Coeff variation	67.6 %	

Tableau 3 – Activités spécifiques de différentes espèces de bactéries nitrifiantes.
En fmoles NO₂⁻ ou NO₃⁻ produit par bactérie et par heure.

3. Effets de perturbations sur la nitrification en sédiment

3.1. Impact des activités humaines sur la nitrification

Il peut tout d'abord s'agir de perturbations physiques et mécaniques du milieu, qui vont se répercuter sur les activités biologiques, dont le potentiel nitrifiant. Ainsi, des différences dans le débit de l'eau, la taille des particules des sédiments et l'intensité du trafic de navigation (aération, turbulences, mise en suspension de particules) semblent être responsables de différents taux de nitrification observés dans différents bras du Rhin (Admiraal et Botermans, 1989).

Cependant, la plupart des modifications de la nitrification sont dues à la présence de perturbations chimiques occasionnées par les activités humaines à travers l'apport dans les milieux de composés azotés ou de substances toxiques.

Les apports d'azote, diffus ou ponctuels, aux milieux anthropisés se présentent essentiellement sous les formes azote organique, NH_4^+ (zones urbanisées et industrialisées essentiellement) et NO_3^- (caractéristique des zones rurales agricoles, facilement entraîné par lessivage des sols).

Les rejets ou apports diffus d'ammonium dans des sites où les conditions de température et de pH sont favorables à la dissociation de la forme NH_4^+ en la forme libre NH_3 , inhibant la nitrification et, dans une moindre mesure, la nitrification, peuvent conduire à des taux de nitrite anormalement élevés en rivière. Les deux composés NH_3 et NO_2^- entraînent une toxicité pour la faune piscicole notamment (Smith *et al.*, 1997).

Par ailleurs, la présence de nitrate, en association avec le phosphore en particulier, peut conduire au processus d'eutrophisation, dont la conséquence indirecte sur la nitrification est un manque d'oxygène, voire une asphyxie totale du milieu, lors de la dégradation du bloom (ou floraison) algal (qui est d'ailleurs souvent néfaste pour les poissons).

Enfin, les bactéries nitrifiantes sont sensibles à de nombreux polluants environnementaux tels que les hydrocarbures halogénés, les phénols et benzènes halogénés. Elles sont environ dix fois plus sensibles que des bactéries hétérotrophes aérobies (Blum et Speece, 1991).

Les rejets de stations d'épuration sont l'une des origines ponctuelles de perturbation des milieux aquatiques. Outre les effets toxiques qu'ils peuvent engendrer, ces rejets représentent également une source importante de NH_4^+ nitrifiable et de bactéries nitrifiantes. Des études sur la Seine, en aval de la

station d'épuration d'Achères, ont montré que ces bactéries profitent de l'enrichissement en ammonium pour se développer, lorsque les conditions de température et d'oxygène ne sont pas limitantes, c'est-à-dire en période d'étiage estival (Brion, 1997).

Cependant, cet effet ne pourrait être marqué que plusieurs dizaines, voire centaines de kilomètres en aval du rejet, car les bactéries nitrifiantes issues du rejet ont besoin de plusieurs jours pour se développer (Chesterikoff *et al.*, 1992 ; Colombini, 1996).

Dans une étude sur un cours d'eau de plus petite taille, la densité des bactéries nitrifiantes (dans les biofilms benthiques) en aval d'un rejet de station d'épuration augmente jusqu'à une distance de 300 m du rejet, indiquant une possible compétition des nitrifiants avec les hétérotrophes en aval immédiat du rejet (Jancarkova *et al.*, 1997), notamment en raison de la diminution de la concentration en oxygène dissous (Kennedy et Bell, 1986). Une baisse de l'abondance des nitratants en aval d'un rejet dans une rivière de taille moyenne a déjà été observée par ailleurs (Montuelle *et al.*, 1996).

Ces travaux (sur le terrain et au laboratoire) ont mis en évidence un effet des rejets de station d'épuration sur la nitrification dans le milieu récepteur. Cependant, les limites des méthodes d'étude (concernant essentiellement le dénombrement des communautés et populations) n'ont jusqu'à présent pas permis de qualifier de façon précise ces effets, notamment en terme de modification ou non de la structure des communautés nitrifiantes.

3.2. Effets de rejets de stations d'épuration sur les communautés nitrifiantes de sédiments de rivières : une approche multi-échelles

Différents niveaux d'étude (du terrain à la culture pure) ont été abordés pour compléter les connaissances sur l'écologie de la nitrification et pour appréhender l'impact de rejets de stations d'épuration sur la dynamique (densité, diversité, activité) de communautés nitrifiantes dans le compartiment sédimentaire du milieu récepteur. Chaque niveau répond à des objectifs différents (depuis l'effet global jusqu'au mécanisme du processus) :

- des travaux de terrain ont permis de rendre compte d'un effet global des rejets, intégrant tous les paramètres du milieu (caractéristiques du sédiment) et ceux liés aux rejets ;

- des études en pilotes expérimentaux (ou microcosmes), ont été entreprises pour :
 - tenter de dissocier l'effet substrat (apport de NH_4^+) et l'effet inoculum (apport de bactéries nitrifiantes) des rejets,
 - montrer la capacité de bactéries nitrifiantes issues d'un effluent de station d'épuration à inoculer des sédiments.
- Au laboratoire, une simplification très forte des milieux naturels en systèmes statiques (ou « batches »), avec utilisation de souches modèles aux caractéristiques physiologiques déjà connues, a permis d'appréhender plus précisément les dynamiques de populations au sein des communautés nitrifiantes : compétition entre souches autochtones (du sédiment) et souches allochtones (apportées par l'effluent), variations d'activité spécifique,...

3.2.1. Effet global de rejets de stations d'épuration sur la nitrification

Relations avec les caractéristiques physico-chimiques des sédiments : étude de terrain

• *Objectif et principe*

Dans un premier temps, une étude de terrain, sans contrôle des paramètres environnementaux, a montré, au moins qualitativement, l'effet global de rejets de stations d'épuration sur la nitrification dans le compartiment sédimentaire.

Étant donnée la grande variété de couples effluent-milieu récepteur et les multiples paramètres susceptibles d'influencer la nitrification, plusieurs caractéristiques du milieu sédimentaire ont été mises en relation avec différentes variables biologiques caractérisant la nitrification pour tenter d'expliquer les changements globaux de ce processus.

• *Mise en œuvre*

Des sédiments ont été prélevés dans 3 rivières de la région lyonnaise, à l'amont et à l'aval immédiats de rejets de stations d'épuration. Après tamisage, les différentes fractions des sédiments (0-50 μm ; 50-200 μm ; 200-500 μm) ainsi que le sédiment brut (0-500 μm) ont été analysés pour :

- leur teneur en matières organiques, carbone et azote organique (C/N),
- leur densité de bactéries nitrifiantes et nitrifiantes : technique du MPN-Griess³,

³ La technique du MPN-Griess (Schmidt et Belser, 1994) est basée sur le développement des bactéries nitrifiantes dans un milieu électif. Elle couple la méthode statistique du MPN ("most probable number") à la détection du nitrite par le réactif de Griess.

- leurs activités nitritantes et nitratantes potentielles : incubations du sédiment en conditions standardisées, en présence d'une solution contenant le substrat azoté et un inhibiteur spécifique de la nitritation (allylthiourée) ou de la nitratation (chlorate), avec une mesure de la production ou de la consommation de nitrite au cours des incubations.

- **Principaux résultats**

- 1) *Évolution entre l'amont et l'aval des rejets des communautés et activités nitrifiantes dans la fraction globale du sédiment*

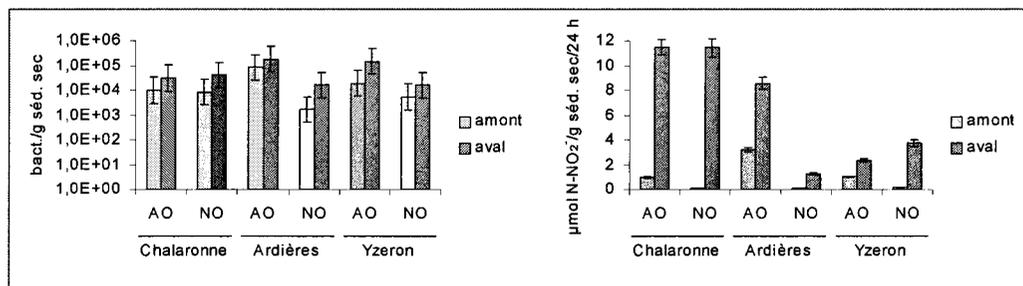


Figure 1 – Densité et activité potentielle des bactéries (bact) nitritantes (AO) et nitratantes (NO) des sédiments (sed) de 3 rivières, à l'amont et à l'aval.

Les communautés nitritantes et nitratantes ne présentent pas de différence de densité significative entre l'amont et l'aval des rejets⁴. Les activités potentielles associées augmentent quant à elles de façon significative entre l'amont et l'aval (figure 1).

- 2) *Paramètres des sédiments caractérisant les différences de situations amont-aval*

Le rapport C/N augmente à l'aval des rejets (figure 2), ce qui traduit globalement une plus faible dégradabilité de la M.O. à l'aval. L'augmentation du taux de M.O. à l'aval dans les 3 rivières (figure 2) est majoritairement associée aux particules fines (0-50 µm) provenant des stations d'épuration : sur les 3 sites étudiés, celles-ci représentent au maximum 15 % de la masse totale des particules, mais elles apportent 37 à 84 % de la M.O. du sédiment global (0-500 µm) (données non publiées).

⁴ Il faut cependant considérer que la technique MPN-Griess procure une faible précision sur les estimations de densités bactériennes et ne permet pas de discriminer des situations écologiquement proches.

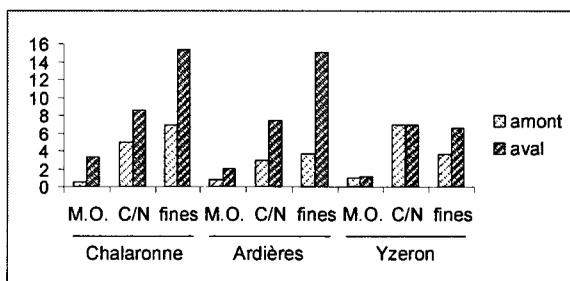


Figure 2 – Caractéristiques des sédiments de 3 rivières à l'amont et à l'aval de rejets de stations d'épuration : teneur en M.O. (en %), rapport C/N, proportion de particules fines : 0-50 µm (en %).

	% fines	M.O.	C/N
		$r = 0.5997$	
densité nitritants	NS	$\alpha = 0.001$	NS
	$n = 8$	$n = 28$	$n = 28$
		$r = 0.5587$	
densité nitratants	NS	$\alpha = 0.01$	NS
	$n = 8$	$n = 28$	$n = 28$
	$r = 0.9244$	$r = 0.4350$	
nitritation potentielle	$\alpha = 0.01$	$\alpha = 0.05$	NS
	$n = 8$	$n = 28$	$n = 28$
		$r = 0.5621$	
nitratation potentielle	NS	$\alpha = 0.01$	NS
	$n = 8$	$n = 28$	$n = 28$

Tableau 3 – Relations linéaires entre les variables biologiques et les caractéristiques des sédiments (NS : non significatif, α : seuil de significativité, n : nombre d'échantillons).

Ces conditions (M.O. abondante mais vraisemblablement plutôt peu biodégradable, donc libérant peu de NH_4^+) ne sont *a priori* pas favorables aux bactéries nitrifiantes. Or le taux de M.O. est la seule des 3 caractéristiques physico-chimiques étudiées qui présente une relation linéaire positive significative avec les densités et activités des bactéries nitrifiantes (tableau 3) (Montuelle et al., 1999). Une partie de cette M.O. est susceptible de favoriser les nitrifiants,

probablement par son ammonification d'une part, et par l'apport de NH_4^+ de l'effluent adsorbé sur les particules fines d'autre part.

Il est également possible que les conditions de substrat à l'aval stimulent l'activité de certains nitrifiants mixotrophes⁵ initialement présents dans les sédiments ou apportés par les effluents.

Enfin, les apports dissous par les effluents (NH_4^+ et, dans une moindre mesure NO_2^-) sont aussi à prendre en compte pour expliquer la croissance et l'activité des communautés nitrifiantes à l'aval des rejets.

- **Conclusion**

Dans les sédiments soumis à des rejets de stations d'épuration, de multiples facteurs (liés aux sédiments et aux rejets) interagissent et il est difficile de dissocier leurs effets sur la nitrification. Si la teneur en matière organique des particules semble un élément favorable à l'activité nitrifiante, il est probable que c'est la conjonction de l'ensemble des paramètres qui entraîne des modifications du potentiel nitrifiant (densité de bactéries et activité) à l'aval des rejets.

3.2.2. Effet substrat et effet inoculum d'effluents de station d'épuration sur les communautés nitrifiantes d'un sédiment : étude en microcosmes

- **Objectif et principe**

À côté des facteurs liés aux sédiments du milieu récepteur, l'effluent en tant que tel peut directement influencer la nitrification à l'aval des rejets : les apports d'ammonium (« effet substrat ») et de bactéries nitrifiantes (« effet inoculum ») sont les principaux facteurs d'une telle évolution.

L'utilisation de microcosmes, qui permet de s'affranchir des contraintes spécifiques aux études de terrain en contrôlant certains paramètres, a été choisie pour simuler une rivière soumise à 2 types de rejets de station d'épuration : l'un dit « non nitrifié » (à teneur élevée en NH_4^+ et assez peu de bactéries nitrifiantes), le second dit « nitrifié » (contenant beaucoup moins de NH_4^+ et 10 fois plus de bactéries nitrifiantes), apportés séparément, au cours de deux expériences successives, en différentes proportions dans de l'eau sur un sédiment de rivière.

⁵ Généralement, on considère que les bactéries nitrifiantes ont un métabolisme autotrophe, tirant leur énergie de l'oxydation de l'ammonium ou du nitrite et assimilant le CO_2 via le cycle de Calvin. Or certaines de ces bactéries sont également capables, dans certaines conditions, d'assimiler des composés organiques pour produire leur biomasse ou comme source d'énergie ; elles sont dites mixotrophes.

• *Mise en œuvre*

Un système de microcosmes (enceintes thermostatées à 20 °C de volume 6 l) contenant un compartiment sédimentaire et de l'eau simulent 5 situations d'une rivière (figure 3) :

- 1 situation « amont » (R0) ;
- 4 situations « aval » :
 - absence de rejet de station d'épuration (R1),
 - rejet de station d'épuration apportant 20, 40 et 80 % du débit aval de la rivière (R2, R3 et R4).

L'alimentation en continu des réacteurs en eau de rivière et en effluent se fait par des pompes péristaltiques ; le temps de séjour à l'intérieur de chaque réacteur est de 24 heures. L'oxygénation est maintenue à saturation par bullage.

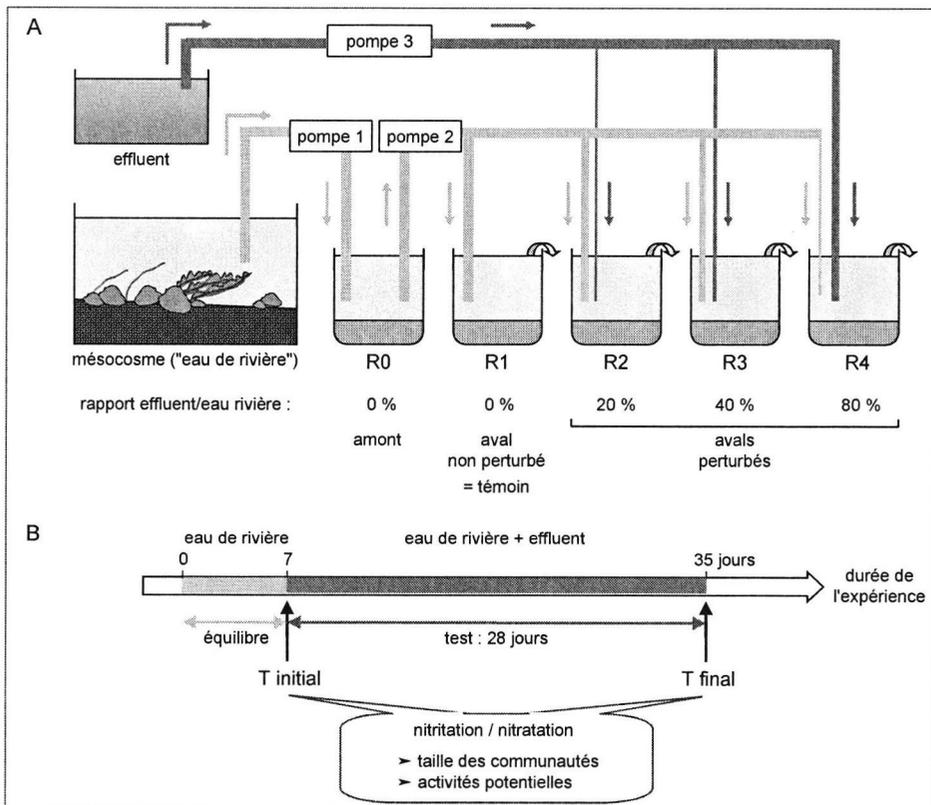


Figure 3 – Dispositif expérimental (A) et protocole (B) pour l'étude en microcosmes de l'effet d'effluents non nitrifiés et nitrifiés sur la nitrification en sédiment.

Le sédiment provient d'une rivière du bassin de la Saône. L'eau de rivière reconstituée provient d'un mésocosme d'eau douce (600 l) installé à côté des réacteurs. L'effluent est prélevé dans une station d'épuration de l'agglomération lyonnaise, à l'amont (effluent « non nitrifié ») ou à l'aval (effluent « nitrifié ») d'un système de traitement tertiaire de nitrification (biofiltre).

Les expériences se déroulent sur une durée de 5 semaines, au cours desquelles est suivie l'évolution de la nitrification dans le sédiment (en distinguant les deux étapes : nitritation et nitratisation), en prenant compte les densités de communautés et les activités potentielles.

La densité des nitritants et nitratants est évaluée, ainsi que les activités potentielles associées à ces communautés (cf § 3.2.1.).

• *Principaux résultats*

Une analyse en composante principale met en évidence les tendances majeures concernant l'évolution des microcosmes (figure 4) :

- les points représentant les microcosmes à T initial, peu dispersés, montrent qu'au début de l'expérience, les deux groupes de microcosmes sont assez homogènes ;
- par contre, à T final, la réponse des variables biologiques dans les microcosmes ayant reçu de l'effluent diffère de celle des microcosmes à T initial. L'éloignement par rapport à la situation initiale est d'autant plus important que le rapport effluent/eau de rivière est élevé, ce qui traduit un effet dose des effluents. De même, la réponse des microcosmes est différente selon le type d'effluent apporté.

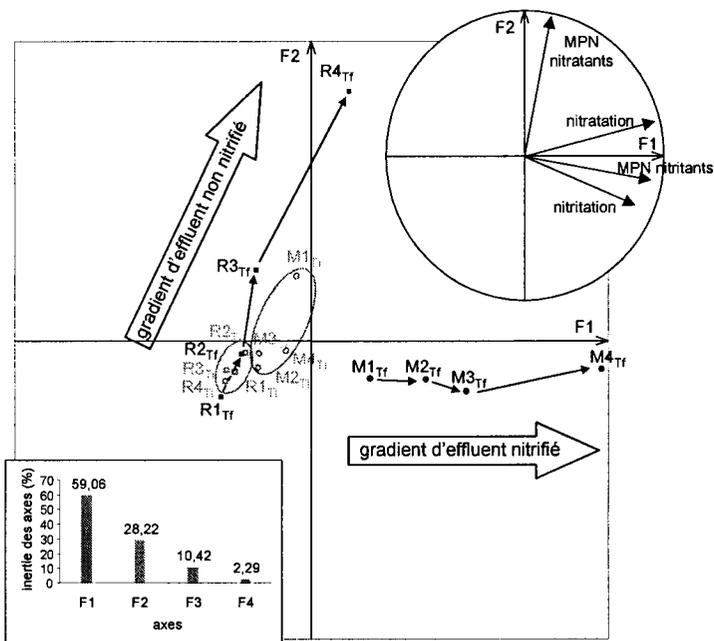


Figure 4 – Analyse en composante principale des données relatives aux communautés nitrifiantes et leurs activités en microcosmes avec effluent non nitrifié (R) et effluent nitrifié (M), à T initial (Ti) et T final (Tf).

L'analyse de l'effet individuel de chaque type d'effluent montre que cette différence est essentiellement quantitative et que des tendances semblables se détachent dans le comportement des microcosmes soumis aux deux types d'effluents (tableau 4).

	nitritation						nitratation					
	densité communauté			activité potentielle			densité communauté			activité potentielle		
non nitrifié	↗	↗	↗	→	↘	↘	↗	↗	↗	↗	↗	↗
	(×100)			(×0.5)			(×100)			(×7)		
	R2	R3	R4	R2	R3	R4	R2	R3	R4	R2	R3	R4
nitrifié	→	↗	↗	→	→	→	→	→	→	↗	↗	↗
	(×20)									(×3)		
	R2	R3	R4	R2	R3	R4	R2	R3	R4	R2	R3	R4

Tableau 4 – Tendances d'évolution à Tfinal des expériences : évolution de R2, R3 et R4 (respectivement 20, 40 et 80% d'effluent) par rapport à R1 (0% d'effluent). Les écarts maximaux par rapport à R1 sont indiqués entre parenthèses.

Les deux types d'effluents présentent un effet marqué sur les deux communautés et activités potentielles associées. En présence d'effluent, la densité de bactéries nitrifiantes reste stable ou augmente. Dans la plupart des cas, entre T_i et T_f , les changements d'activité potentielle ont une amplitude inférieure à celle des changements de densité, ce qui indique donc une perte d'activité potentielle spécifique. Cette perte est globalement significative pour un rapport effluent/eau de rivière élevé (40 à 80 %).

- **Conclusion**

Globalement, avec le sédiment et les deux effluents testés, la nitrification est affectée par la présence d'effluent lorsque celui-ci représente 40 à 80 % du flux liquide, ce qui correspond, sur le terrain, à des situations d'étiage assez fréquentes.

En l'absence de données précises sur la structure des communautés nitritantes et nitratantes dans les milieux étudiés, il est difficile de déterminer si la croissance des communautés est liée à l'apport de bactéries nitrifiantes par les effluents, ou à l'apport en substrat qu'ils engendrent. Les deux processus coexistent vraisemblablement et se traduisent par deux principales hypothèses sur l'effet de rejets de station d'épuration sur le processus de nitrification en sédiment :

- un changement dans la structure des communautés des sédiments, avec implantation de souches compétitives issues de l'effluent ; ces communautés « mixtes » bénéficieraient du NH_4^+ apporté par l'effluent ;
- des variations d'activité spécifique des souches nitrifiantes liées aux modifications des conditions environnementales à l'aval.

3.2.3. Capacité d'inoculation en sédiment de bactéries nitratantes issues d'un rejet de station d'épuration : étude en microcosmes

- **Objectif et principe**

Pour valider l'hypothèse de l'implantation de souches que laissent supposer les résultats précédents, nous avons choisi de travailler sur l'une des deux étapes de la nitrification : l'oxydation du nitrite en nitrate, dont la vitesse conditionne l'accumulation ou non de nitrite (potentiellement toxique) dans le milieu. Il fallait pouvoir discerner des modifications à la fois quantitatives et qualitatives de la communauté nitratante, voire être capable de distinguer les bactéries « autochtones » du sédiment, et les bactéries « allochtones » issues de l'effluent. Le genre modèle de la nitratation est *Nitrobacter*, très ubiquiste dans les milieux aquatiques. Au sein de ce genre, quelques souches (caractérisées par leur

sérotype), dont les caractéristiques physiologiques sont relativement bien connues en condition de laboratoire, et dont la détection et le dénombrement par immunofluorescence[°] sont possibles, ont été étudiées.

- **Mise en œuvre**

À l'aide d'un ensemble de microcosmes similaire à celui présenté précédemment (§ 3.2.2.), un sédiment a été soumis à un apport d'effluent contenant des *Nitrobacter* en densité très supérieure à celle du sédiment. Cinq sérotypes permettent, par immunofluorescence, d'en caractériser nombre et diversité intragénérique dans l'effluent et dans le sédiment après 0, 7, 14 et 35 jours d'apport d'effluent.

- **Principaux résultats**

En présence d'effluent, la densité de *Nitrobacter* augmente rapidement (entre 0 et 7 jours d'apport d'effluent) de façon significative dans le sédiment (figure 5). Il peut s'agir aussi bien d'un effet substrat, stimulant la croissance de la communauté autochtone, que d'un effet inoculum de l'effluent. Cependant, la présence dans le sédiment, après 14 jours d'expérience, du sérotype X₁₄, initialement non détecté, mais présent dans l'effluent, montre l'effet inoculum de celui-ci. Ce sérotype se maintient à une densité équivalente à celle des autres sérotypes sur la durée de l'étude.

Ces résultats obtenus au laboratoire ont été confirmés par ceux d'une étude de terrain sur des biofilms (Montuelle *et al.*, 1996) : 6 sérotypes du genre *Nitrobacter* (AG, DE30, LL, WV, X14 et DE11) ont été recherchés le long d'un tronçon de cours d'eau, en amont et en aval d'un rejet de station d'épuration (figure 6). Il apparaît clairement que l'abondance relative de chacun des sérotypes est fortement modifiée à l'aval du rejet, les 2 points amont ne présentant que peu de variabilité.

- **Conclusion**

Les effluents de station d'épuration sont donc capables de se comporter comme source d'inoculum en bactéries nitrifiantes pour les sédiments (au moins pour les bactéries du genre *Nitrobacter*). Ils peuvent également modifier la diversité intragénérique de ce genre dans les milieux récepteurs.

[°] La détection par immunofluorescence, développée par Fliermans *et al.* (1974) et Schmidt (1974), est basée sur des distinctions sérologiques des bactéries (marquage individuel des cellules à l'aide d'anticorps spécifiques portant un fluorochrome). On parle alors de souches sérotypiques ou de sérotypes.

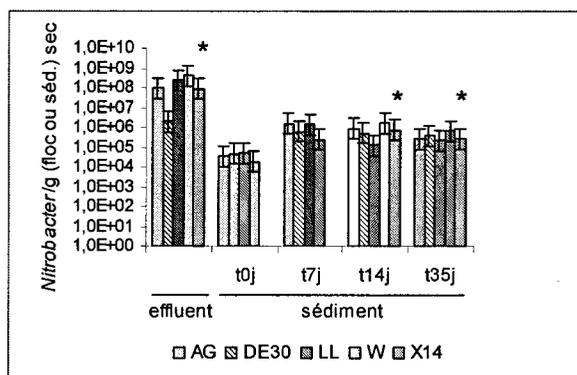


Figure 3 – Abondances relatives de sérotypes du genre *Nitrobacter* dans un effluent de station d'épuration et dans un sédiment soumis à l'apport de cet effluent.

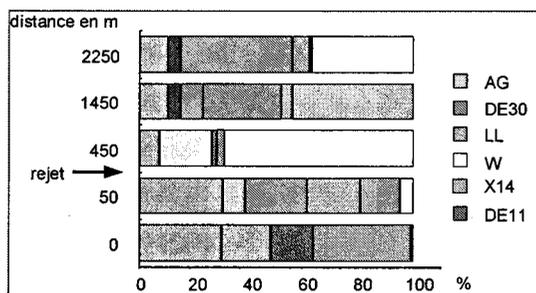


Figure 5 – Abondances relatives de sérotypes du genre *Nitrobacter* le long d'un tronçon de cours d'eau recevant un rejet de station d'épuration.

3.2.4. Dynamique de populations nitrifiantes autochtones et allochtones en sédiment : étude en batches

• Objectif et principe

Après avoir montré les possibilités d'inoculation et de survie en sédiment de bactéries nitrifiantes issues d'un effluent de station d'épuration, subsistent des questions sur le comportement de la communauté à l'aval du rejet.

- Existe-t-il un effet de stress des populations suite aux changements de conditions environnementales ?
- Existe-t-il une compétition entre les souches allochtones et les souches autochtones en fonction de la capacité d'accueil du milieu ?
- Des changements de diversité peuvent-ils expliquer les changements d'activité potentielle à l'aval des rejets ?

Afin d'analyser précisément l'éventuelle compétition entre souches, un nouveau changement d'échelle d'approche et une simplification plus poussée du milieu s'imposent : il s'agit d'un travail en systèmes discontinus (« batches ») inoculés avec 2 sérotypes du genre *Nitrobacter* (choisis pour leurs activités spécifiques différentes), utilisés comme modèles biologiques et comme compétiteurs :

- le sérotype AG (*N. agilis*) représente la souche « autochtone » du sédiment de la rivière,
- le sérotype X_{1,4} (*N. hamburgensis*) représente la souche « allochtone » apportée à la rivière par un effluent de station d'épuration.

• **Mise en œuvre**

Des batches stériles comportant une phase sédimentaire et une phase liquide (eau de rivière seule ou eau de rivière + effluent) sont inoculés avec AG seul, X_{1,4} seul, ou les deux sérotypes (préalablement cultivés dans des milieux d'acclimatation à l'habitat qui leur est attribué dans l'expérience) (figure 7).

Les batches sont complétés en nitrite (10 mg N-NO₂⁻ par batch, soit 15 g de sédiment humide) et incubés à + 20 °C, sans limitation d'oxygène, pendant des durées variant de 0 à 6 semaines, au cours desquelles des batches sont « sacrifiés » pour différentes analyses (figure 7).

• **Principaux résultats**

Chacune des 2 souches s'est révélée capable de s'implanter et de croître dans le sédiment. Les souches AG et X_{1,4} montrent cependant une évolution différente au cours des incubations (qui présentent deux phases successives : non limitation puis carence en nitrite). Pour une même souche, un comportement différent est de même observé selon qu'elle est seule dans le milieu ou qu'elle coexiste avec la seconde (tableau 5).

Les activités nitrifiantes réelles et potentielles évoluent également fortement au cours des incubations, mais ne sont pas corrélées aux changements de densité des souches (Féray, 2000). En revanche, l'évolution des activités spécifiques (activité réelle ou potentielle/densité de *Nitrobacter*) apparaît très liée à la concentration de nitrite dans la phase liquide des batches : elles diminuent lorsque cette concentration est limitante (Féray, 2000).

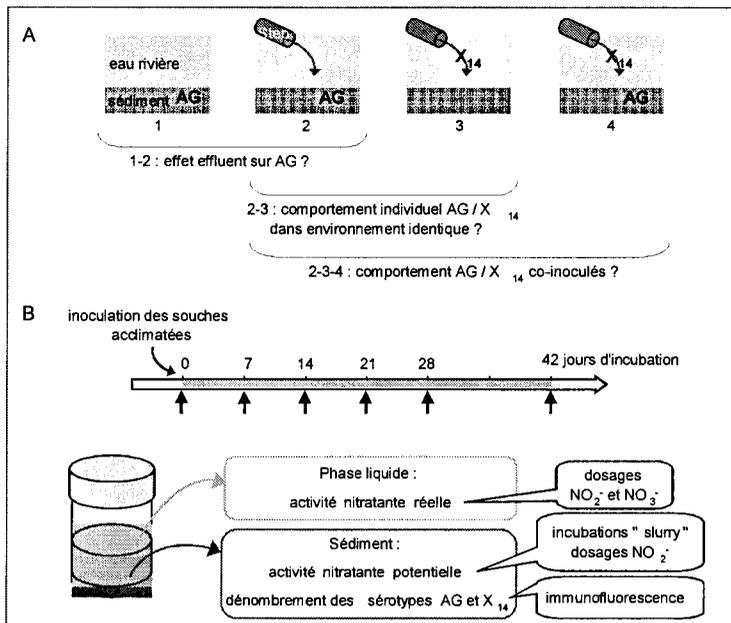


Figure 6 – 4 types de batches (A) et protocole expérimental (B) pour l'étude de la dynamique de populations nitratantes en sédiment soumis à un apport d'effluent de station d'épuration.

	NO ₂ ⁻ dans les batches :			
	non limitant	1 ^{re} carence	non limitant	2 ^e carence
inoculations individuelles :				
AG seul (série 2)	++++	--	+++	-
X ₁₄ seul (série 3)	+++	++	++	-
↳ évolution plus régulière de X ₁₄ , meilleure adaptation de X ₁₄ à la limitation en nitrite				
co-inoculation :				
AG (avec X ₁₄) (série 4)	+++	++	++(+)	++
X ₁₄ (avec AG) (série 4)	+++	--	+	++
↳ évolution plus régulière de AG, meilleure adaptation de AG à la limitation en nitrite				
+ : maintien				
++ : croissance lente			- : décroissance faible	
+++ : croissance rapide			-- : décroissance marquée	
++++ : croissance très rapide				

Tableau 5 – Dynamique des souches AG et X₁₄ en situation de compétition ou non, dans un milieu sédimentaire avec effluent, en condition de non limitation ou de carence en nitrite.

- **Conclusion**

Il semble donc que, pour les 2 souches modèles utilisées, il n'y ait pas de stress significatif lié au changement d'environnement « chimique » (hors la concentration en nitrite). La structure de la communauté nitrifiante « mixte » résultante dans le sédiment est très liée aux conditions environnementales. La souche la plus compétitive est celle qui à la fois présente la plus forte affinité pour le nitrite lorsque celui-ci n'est pas limitant et est capable de s'adapter rapidement aux changements de conditions de substrat en utilisant la matière organique comme source d'énergie et de carbone (l'espèce *N. agilis* dans le cas présent).

La relation nombre-activité n'est pas constante chez les nitrifiants du genre *Nitrobacter* en sédiment : elle varie selon les souches, et au sein d'une même souche, elle évolue avec la concentration en nitrite disponible.

4. Conclusions et perspectives : le modèle nitrification pour étudier les effets de perturbations anthropiques sur les milieux aquatiques

La nitrification a de larges conséquences pour la qualité des systèmes aquatiques puisqu'elle peut être un processus clé en relation avec la toxicité du NH_4^+ et du NO_2^- dans les sédiments, et d'autre part, elle est sensible à de multiples paramètres et polluants environnementaux. Elle peut donc être un indicateur écologique de la qualité des rivières traversant des zones urbanisées et industrialisées, car elle est sensible non seulement à la concentration en ammoniacque et en acide nitreux non ionisés (NH_3 et HNO_2), mais aussi à des toxiques chimiques (Botermans et Admiraal, 1989). De nombreux tests de toxicité basés sur la réponse des nitrifiants aux composés toxiques sont développés pour des applications en traitement des eaux.

Certains tests sont basés sur des mesures directes ou indirectes de l'activité nitrifiante (Gernaey *et al.*, 1998 ; Gernaey *et al.*, 1997 ; Massone *et al.*, 1998 ; Massone *et al.*, 1996). D'autres utilisent les bactéries nitrifiantes comme organismes tests : les nitrifiants (genre *Nitrobacter*) ont été utilisés (Wang et Reed, 1984 ; Williamson et Johnson, 1981), mais ils se sont révélés moins sensibles que les nitritants (genre *Nitrosomonas*) (Hockenburry et Grady, 1977), qui sont dorénavant davantage utilisés (Blum et Speece, 1991 ; Lizumi *et al.*, 1998).

L'importance du processus de nitrification pour le maintien de l'équilibre des écosystèmes, et sa sensibilité au contexte environnemental en font donc un

modèle biologique pertinent pour étudier les effets de perturbations anthropiques sur les milieux aquatiques. L'étude multi-échelles de la réponse des communautés nitrifiantes du sédiment à un apport d'effluent de station d'épuration montre des changements quantitatifs et qualitatifs au sein de ces communautés. Pour évaluer l'effet *in situ* d'un rejet anthropique sur la nitrification, il ne faut donc pas seulement s'intéresser à la toxicité de substances, pures ou en mélanges (par exemple, des rejets de stations d'épuration), pour les bactéries nitrifiantes. Il faut également analyser, au niveau du sédiment, les modifications de la structure des communautés conséquentes à la perturbation et pouvant en effet entraîner des changements d'activité nitrifiante potentielle.

Ces changements d'activité sont à vérifier à l'échelle du terrain par des mesures d'activité « réelle » *in situ*, qui permettront de relier une fonctionnalité effective à une potentialité pour chacune des communautés nitrifiante et nitratante. De telles mesures *in situ* demeurent cependant difficiles à mettre en œuvre (cf l'article « Contribution des sédiments aux flux azotés en cours d'eau (nitrification et dénitrification : approches méthodologiques », dans cet ouvrage).

Il faudra également évaluer et tenir compte de la consommation d'oxygène *in situ* liée aux réactions d'oxydation de la nitrification, le déficit en oxygène engendré pouvant être quantitativement important (Déri, 1991 ; Lipschultz *et al.*, 1986 ; Pakulski *et al.*, 1995) et avoir des effets sur la diversité des biocénoses des milieux.

Parallèlement à ces questionnements d'ordre écologique, il est nécessaire de continuer de développer et améliorer, dans les matrices complexes telles que le sédiment, les techniques de mesures d'activités et les outils pour la détection et le dénombrement des bactéries nitrifiantes. Il s'agit en particulier des techniques de biologie moléculaire telles que la PCR (*polymerase chain reaction*) (Berthe *et al.*, 1999 ; Féray *et al.*, 1999 ; Phillips *et al.*, 2000 ; Voytek et Ward, 1995) et la FISH (*fluorescent in situ hybridization*) (Mobarry *et al.*, 1996 ; Wagner *et al.*, 1996), qui permettent d'étudier les organismes au niveau de leur génome sans nécessité de les cultiver, et qui présentent une certaine flexibilité permettant de choisir de travailler à un niveau plus ou moins élevé de spécificité (communauté globale, genre, espèce,...) suivant les séquences cibles d'ADN utilisées. Grâce à ces techniques sont également développées des sondes basées sur les enzymes ou les gènes directement impliqués dans les processus de transformation. Ainsi, ces sondes « fonctionnelles » pourront fournir des informations sur la distribution et l'expression des gènes impliqués dans le cycle de l'azote, sans déterminer obligatoirement l'identité taxonomique des organismes possédant ces gènes dans la nature (Ward, 1996).

5. Références bibliographiques

Abeliovich A., 1992, Transformations of ammonia and the environmental impact of nitrifying bacteria, *Biodegradation*, 3, p.255-264.

Admiraal W., Botermans Y.J.H., 1989, Comparison of nitrification rates in three branches of the river Rhine, *Biogeochemistry*, 8, p.135-151.

Allison S.M., Prosser J.I., 1993, Ammonia oxidation at low pH by attached populations of nitrifying bacteria, *Soil Biol. Biochem*, 25, p.935-941.

Anthonisen A.C., Loehr R.C., Prakasam T.B.S., Srinath E.G., 1976, Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid, *J. Water Poll. Control Fed.*, 48 (5), p.835-852.

Batchelor S.E., Cooper M., Chhabra S.R., Glover L.A., Stewart G.S.A.B., Williams P., Prosser J.I., 1997, Cell density-regulated recovery of starved biofilm populations of ammonia-oxidizing bacteria, *Appl. Environ. Microbiol.*, 63 (6), p.2281-2286.

Berthe T., Garnier J., Petit F., 1999, Quantification de bactéries nitrifiantes du genre *Nitrobacter* en milieux aquatiques (l'estuaire de la Seine, France), *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences – Sciences de la Vie*, 322 (6), p.517-526.

Blum D.J., Speece R.E., 1991, A database of chemical toxicity to environmental bacteria and its use in interspecies comparisons and correlations, *Res. J. WPCF*, 63 (3), p.198-207.

Bock E., Koops H.P., 1992, "The genus *Nitrobacter* and related genera", in *The Prokaryotes*, p.2302-2309, edited by Balows A. et al., New-York: Springer-Verlag.

Bock E., Koops H.P., Harms H., 1986, "Cell biology of nitrifying bacteria", in *Nitrification*, p.17-38, edited by J.I.P. Oxford: IRL Press.

Bock E., Koops H.P., Harms H., 1989, "Nitrifying bacteria", in *Autotrophic bacteria*, p.81-96, edited by Schlegel H.G. et Bowien B., Berlin: Springer-Verlag.

Bock E., Koops H.P., Möller U.C., Rudert M., 1990, A new facultatively nitrite oxidizing bacterium, *Nitrobacter vulgaris* sp. nov., *Arch. Microbiol.*, 153, p.105-110.

Bock E.H., 1976, Growth of *Nitrobacter* in the presence of organic matter. II chemoorganotrophic growth of *Nitrobacter agilis*, *Arch. Microbiol*, 108, p.305-312.

Bodelier P.L.E., Libochant J.A., Blom C.W.P.M., Laanbroek H.J., 1996, Dynamics of nitrification and denitrification in root-oxygenated sediments and adaptation of ammonia-oxidizing bacteria to low-oxygen or anoxic habitats, *Appl. Environ. Microbiol.*, 62 (11), p.4100-4107.

Botermans Y.J.H., Admiraal W., 1989, Nitrification rates in the lower Rhine as a monitor for ecological recovery, *Hydrobiologia*, 188-189, p.649-658.

Brion N., 1997, *Étude du processus de nitrification à l'échelle de grands réseaux hydrographiques anthropisés*, thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles, 85 p.

Caffrey J.M., Miller L.G., 1995, A comparison of two nitrification inhibitors used to measure nitrification rates in estuarine sediments, *FEMS Microbiol. Ecol.*, 17, p.213-220.

Chesterikoff A., Garban B., Billen G., Poulin M., 1992, Inorganic nitrogen dynamics in the River Seine downstream from Paris (France), *Biogeochemistry*, 17, p.147-164.

Colombini H., 1996, *Activités de populations bactériennes dans de l'eau de Seine additionnée d'eau de rejet de station d'épuration (Achères)*, thèse de doctorat, Paris XI Orsay, 169 p.

Cooper A.B., 1983, Effects of storm events on benthic nitrifying activity, *Appl. Environ. Microbiol.*, 46 (4), p.957-960.

Cooper A.B., 1984, Activities of benthic nitrifiers in streams and their role in oxygen consumption, *Microb. Ecol.*, 10, p.317-334.

Déri A., 1991, The role of nitrification in the oxygen depletion of the River Danube, *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, 24, p.1965-1968.

Diab S., Shilo M., 1988, Effect of adhesion to particles on the survival and activity of *Nitrosomonas* sp. and *Nitrobacter* sp., *Arch. Microbiol.*, 150, p.387-393.

Féray C., 2000, *Nitrification en sédiment d'eau douce : incidence de rejets de station d'épuration sur la dynamique de communautés nitrifiantes*, thèse de doctorat, université Lyon I, 202 p.

Féray C., Volat B., Degrange V., Clays-Josserand A., Montuelle B., 1999, Assessment of three methods for detection and quantification of nitrite-oxidizing bacteria and *Nitrobacter* in freshwater sediments (MPN-PCR, MPN-Griess, immunofluorescence), *Microb. Ecol.*, 37, p.208-217.

Fliermans C.B., Bohlool B.B., Schmidt E.L., 1974, Autecological study of the chemoautotroph *Nitrobacter* by immunofluorescence, *Appl. Microbiol.*, 27 (1), p.124-129.

Freitag A., Rudert M., Bock E., 1987, Growth of *Nitrobacter* by dissimilatoric nitrate reduction, *FEMS Microbiol. Lett.*, 48, p.105-109.

Gadkari D., 1990, Nitrification in the presence of soil particles, sand, alginate beads and agar strands, *Soil Biol. Biochem.*, 22, p.17-21.

Gay G., 1983, *Étude écologique des bactéries nitrifiantes : comparaison de deux sérotypes de Nitrobacter*, doctorat de troisième cycle, université Lyon I.

Gay G., Corman A., 1984, Comparative study of the growth of two strains of *Nitrobacter* in batch and continuous culture, *Microb. Ecol.*, 10, p.99-105.

Gernaey K., Vanderhasselt A., Bogaert H., Vanrolleghem P., Verstraete W., 1998, Sensors to monitor biological nitrogen removal and activated sludge settling, *J. Microbiol. Methods*, 32, p.193-204.

Gernaey K., Verschuere L., Luyten L., Verstraete W., 1997, Fast and sensitive acute toxicity detection with an enrichment nitrifying culture, *Water Environment Research*, 69 (6), p.1163-1169.

Gresikowski S., Greiser N., Harms H., 1996, Distribution and activity of nitrifying bacteria at two stations in the Ems estuary, *Arch. Hydrobiol. Spec. Issues Advanc. Limnol.*, 47, p.65-76.

Hall G.H., 1986, "Nitrification in lakes", in *Nitrification*, p.127-156, edited by Prosser J.I. Oxford: IRL Press.

Hiorns W.D., Hastings R.C., Head I.M., McCarthy A.J., Saunders J.R., Pickup R.W., Hall G.H., 1995, Amplification of 16S ribosomal RNA genes of autotrophic ammonia-oxidizing bacteria demonstrates the ubiquity of nitrosospiras in the environment, *Microbiology*, 141, p.2793-2800.

Hockenbury M.R., Grady C.P.L., 1977, Inhibition of nitrification – Effects of selected organic compounds, *J. Water Poll. Control Fed.*, 49, p.768.

Hovanec T.A., DeLong E.F., 1996, Comparative analysis of nitrifying bacteria associated with freshwater and marine aquaria, *Appl. Environ. Microbiol.*, 62 (8), p.2888-2896.

Iizumi T., Mizumoto M., Nakamura K., 1998, A bioluminescence assay using *Nitrosomonas europaea* for rapid and sensitive detection of nitrification inhibitors, *Appl. Environ. Microbiol.*, 64 (10), p.3656-3662.

Jancarkova I., Larsen T.A., Gujer W., 1997, Distribution of nitrifying bacteria in a shallow stream, *Water Sci. Technol.*, 36 (8-9), p.161-166.

Jørgensen B.B., 1989, "Biogeochemistry of chemoautotrophic bacteria", in *Autotrophic bacteria*, p.117-146, edited by Schlegel H.G. et Bowien B., Berlin: Springer-Verlag.

Josserand A., 1983, Apport de l'immunofluorescence à l'étude écologique des germes nitrifiants (genre *Nitrobacter*), thèse de doctorat, université Lyon I, 134 p.

Josserand A., Bardin R., 1981, Nitrification en sol acide. I : Mise en évidence de germes autotrophes nitrifiants (genre *Nitrobacter*) dans un sol forestier sous résineux, *Rev. Ecol. Biol. Sol.*, 18, p.435-445.

Keen G.A., Prosser J.I., 1987, Interrelationship between pH and surface growth of *Nitrobacter*, *Soil Biol. Biochem.*, 19, p.665-672.

Kennedy M.S., Bell J.M., 1986, The effect of advanced wastewater treatment on river water quality, *J. Water Poll. Control Fed.*, 58 (12), p.1138-1144.

Koops H.P., Böttcher B., Möller U.C., Pommerening-Röser A., Stehr G., 1991, Classification of eight new species of ammonia-oxidizing bacteria : *Nitrosomonas communis* sp. nov., *Nitrosomonas ureae* sp. nov., *Nitrosomonas aestuarii* sp. nov., *Nitrosomonas marina* sp. nov., *Nitrosomonas nitrosa* sp. nov., *Nitrosomonas eutropha* sp. nov., *Nitrosomonas oligotropha* sp. nov. and *Nitrosomonas halophila* sp. nov., *J. Gen. Microbiol.*, 137, p.1689-1699.

Laanbroek H.J., Gerards S., 1993, Competition for limiting amounts of oxygen between *Nitrosomonas europaea* and *Nitrobacter winogradskyi* grown in mixed continuous cultures, *Arch. Microbiol.*, 159, p.453-459.

Labroue L., Capblancq J., Dauta A., 1995, "Cycle des nutriments : l'azote et le phosphore", in *Limnologie générale*, p.726-764, edited by Pourriot R. et Meybeck M., Paris, Masson.

Laudelout H., Van Tichelen L., 1960, Kinetics of the nitrite oxidation by *Nitrobacter*, *J. Bacteriol.*, 79, p.39-42.

Lipschultz F., Wofsy S.C., Fox L.E., 1986, Nitrogen metabolism of the eutrophic Delaware River ecosystem, *Limnol. Oceanogr.*, 31, p.701-716.

Lorenzen J., Larsen L.H., Kjaer T., Revsbech N.P., 1998, Biosensor determination of the microscale distribution of nitrate, nitrate assimilation, nitrification, and denitrification in a diatom-inhabited freshwater sediment, *Appl. Environ. Microbiol.*, 64 (9), p.3264-3269.

Massone A., Gernaey K., Rozzi A., Verstraete W., 1998, Measurement of ammonium concentration and nitrification rate by a new titrimetric biosensor, *Water Environment Research*, 70 (3), p.343-350.

Massone A.G., Gernaey K., Bogaert H., Vanderhasselt A., Rozzi A., Verstraete W., 1996, Biosensors for nitrogen control in wastewaters, *Water Sci. Technol.*, 34 (1-2), p.213-220.

Matulewich V.A., Finstein M.S., 1978, Distribution of autotrophic nitrifying bacteria in a polluted river (the Passaic), *Appl. Environ. Microbiol.*, 35 (1), p.67-71.

Mobarry B.K., Wagner M., Urbain V., Rittmann B.E., Stahl D., 1996, Phylogenetic probes for analyzing abundance and spatial organization of nitrifying bacteria, *Appl. Environ. Microbiol.*, 62 (6), p.2156-2162.

Montuelle B., Balandras B., Féray C., 1999, Effect of wastewater treatment plant discharge on nitrifying communities and their activity in river sediment, 8th IASWS, 13-17 September, Beijing, China.

Montuelle B., Volat B., Torio-Fernandez M.M., Navarro E., 1996, Changes in *Nitrobacter* serotypes biodiversity in a river : impact of a wastewater treatment plant discharge, *Water Res.*, 30 (5), p.1057-1064.

Navarro E., Simonet P., Normand P., Bardin R., 1992, Characterization of natural populations of *Nitrobacter* spp. using PCR/RFLP analysis of the ribosomal intergenic spacer, *Arch. Microbiol.*, 157, p.107-115.

Olson R.J., 1981, Differential photoinhibition of marine nitrifying bacteria : a possible mechanism for the formation of the primary nitrite maximum, *J. Mar. Res.*, 39, p.227-238.

Pakulski J.D., Benner R., Amon R., Eadie B., Whittedge T., 1995, Community metabolism and nutrient cycling in the Mississippi river plume : evidence for intense nitrification at intermediate salinities, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 117, p.207-218.

Phillips C.J., Paul E.A., Prosser J.I., 2000, Quantitative analysis of ammonia oxidising bacteria using competitive PCR, *FEMS Microbiol. Ecol.*, 32, p.167-175.

Powell S.J., Prosser J.I., 1991, Protection of *Nitrosomonas europaea* colonizing clay minerals from inhibition by nitrapyrin, *J. Gen. Microbiol.*, 137, p.1923-1929.

Prosser J.I., 1989, Autotrophic nitrification in bacteria, *Advances in Microbial Physiology*, 30, p.125-181.

Risgaard-Petersen N., Jensen K., 1997, Nitrification and denitrification in the rhizosphere of the aquatic macrophyte *Lobelia dortmanna*, *Limnol. Oceanogr.*, 42 (3), p.529-537.

Risgaard-Petersen N., Rysgaard S., Nielsen L.P., Revsbech N.P., 1994, Diurnal variation of denitrification and nitrification in sediments colonized by benthic microphytes, *Limnol. Oceanogr.*, 39 (3), p.573-579.

Schmidt E.L., 1974, Quantitative autoecological study of microorganisms in soils by immunofluorescence, *Soil Sci.*, 118, p.141-149.

Schmidt J.M., Belser L.W., 1994, "Autotrophic nitrifying bacteria", in *Methods of soil analysis. Part 2, Microbiological and biochemical properties*, p.159-177, edited by Bigham J.M. Madison, WI: SSSA Book series n°5.

Schramm A., de Beer D., van den Heuvel J.C., Ottengraf S., Amann R., 1999, Microscale distribution of populations and activities of *Nitrosospira* and *Nitrospira* spp. along a microscale gradient in a nitrifying bioreactor : quantification by in situ hybridization and the use of microsensors, *Appl. Environ. Microbiol.*, 65 (8), p.3690-3696.

Smith R.V., Burns L.C., Doyle R.M., Lennox S.D., Kelso B.H.L., Foy R.H., Stevens R.J., 1997, Free ammonia inhibition of nitrification in river sediments leading to nitrite accumulation, *J. Environ. Qual.*, 26, p.1049-1055.

Sorokin D., Muyzer G., Brinkhoff T., Kuenen J.G., Jetten M.S.M., 1998, Isolation and characterization of a novel facultatively alkaliphilic *Nitrobacter* species, *N. alkalicus* sp. nov., *Arch. Microbiol.*, 170, p.345-352.

Stehr G., Böttcher B., Dittberner P., Rath G., Koops H.P., 1995, The ammonia-oxidizing nitrifying population of the river Elbe estuary, *FEMS Microbiol. Ecol.*, 17, p.177-186.

Stehr G., Zorner S., Böttcher B., Koops H.P., 1997, Exopolymers : an ecological characteristic of a floc-attached ammonia oxidizing bacterium, *Microb. Ecol.*, 30, p.115-126.

Stenstrom M.K., Poduska R.A., 1980, The effect of dissolved oxygen concentration on nitrification, *Water Res.*, 14, p.643-649.

Tuffey T.J., Hunter J.V., Matulewich V.A., 1974, Zones of nitrification, *Water Resources Bulletin*, 10 (3), p.555-564.

Underhill S.E., Prosser J.I., 1987, Surface attachment of nitrifying bacteria and their inhibition by potassium ethyl xanthate, *Microb. Ecol.*, 14, p.129-139.

Verhagen F.J.M., Duyts H., Laanbroek H.J., 1992, Competition for ammonium between nitrifying and heterotrophic bacteria in continuously percolated soil columns, *Appl. Environ. Microbiol.*, 58 (10), p.3303-3311.

Verhagen F.J.M., Laanbroek H.J., 1991, Competition for ammonium between nitrifying and heterotrophic bacteria in dual energy-limited chemostats, *Appl. Environ. Microbiol.*, 57 (11), p.3255-3263.

Voytek M.A., Ward B.B., 1995, Detection of ammonium-oxidizing bacteria of the beta-subclass of the class Proteobacteria in aquatic samples with the PCR, *Appl. Environ. Microbiol.*, 61 (4), p.1444-1450.

Wagner M., Rath G., Koops H.P., Flood J., Amann R., 1996, *In situ* analysis of nitrifying bacteria in sewage treatment plants, *Appl. Environ. Microbiol.*, 34 (1-2), p.237-244.

Wang W., Reed P., 1984, "Nitrobacter bioassay for aquatic toxicity", in *Toxicity screening procedures using bacterial systems*, p.309-325, edited by Liu D. et Dutka B.J., New York and Basel: Marcel Dekker, INC.

Ward B.B., 1996, Nitrification and denitrification : probing the nitrogen cycle in aquatic environments, *Microb. Ecol.*, 32, p.247-261.

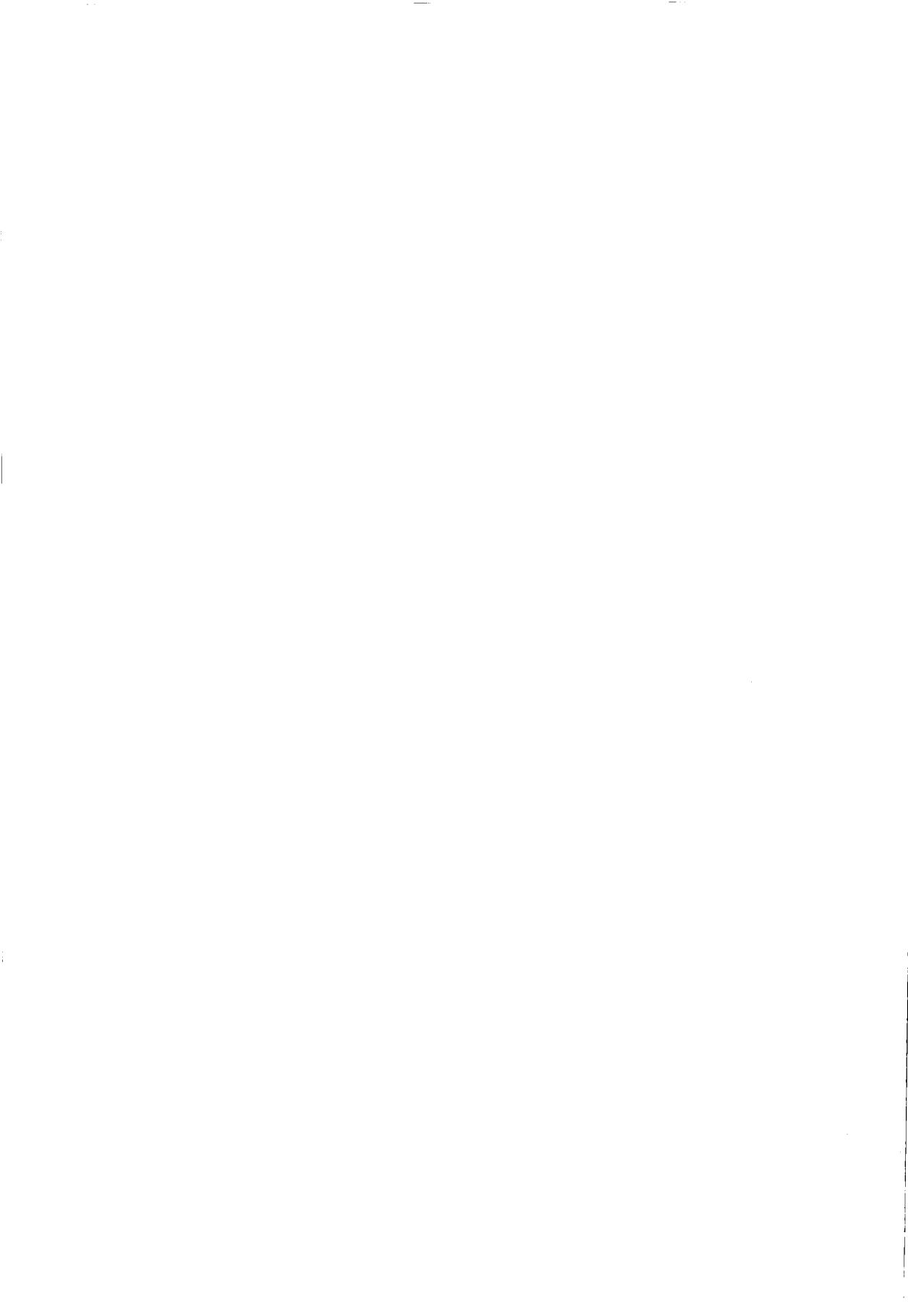
Watson S.W., Bock E., Harms H., Koops H.P., Hooper A.B., 1989, "Nitrifying bacteria", in *Bergey's manual of systematic bacteriology*, p.1808-1834, edited by Holt J.C. et al., Baltimore: The Williams & Wilkins Co.

Williamson K.J., Johnson D.G., 1981, A bacterial bioassay for assessment of wastewater toxicity, *Water Res.*, 15, p.383-390.

Wullenweber M., Koops H.P., 1980, Serological studies on lithotrophic, ammonia oxidizing bacteria, *Arch. Microbiol.*, 128, p.204-208.

Wyer M.D., 1988, Nitrification in Ontario stream sediments, *Water Res.*, 22 (3), p.287-292.

Yoshioka T., Saijo Y., 1984, Photoinhibition and recovery of NH_4^+ oxidizing bacteria and NO_2^- oxidizing bacteria, *J. Gen. Appl. Microbiol.*, 30, p.151-166.



Chapitre IV

Signification écologique du potentiel redox et de la capacité redox en sediment d'eau douce

Alejandro Pidello

*Laboratorio de Quimica Biologica, FCV Universidad Nacional de Rosario
Bd. O. Lagos y ruta 33, 2170 Casilda, Argentina*

1. Bases théoriques	106
1.1. Le potentiel redox	109
1.1.1. Le concept de $p\varepsilon$	113
1.1.2. L'influence du pH	116
1.1.3. Les diagrammes $p\varepsilon$ -pH	120
1.2. La capacité redox	121
2. L'état redox dans les systèmes naturels	122
2.1. Les transformations abiotiques et biotiques dans la chimie redox du sol et des systèmes aquatiques	122
2.2. Eh ou $p\varepsilon$ dans les systèmes naturels. Potentiel redox « critique »	123
2.3. La capacité redox des systèmes naturels	126
2.3.1. La mesure de la capacité redox dans les milieux naturels	127
2.3.2. L'utilisation de l'analyse voltamétrique pour étudier les changements dans la capacité redox des systèmes naturels	130
3. Références bibliographiques	132

1. Bases théoriques

De nombreux facteurs physiques, chimiques et biotiques composent les conditions environnementales des milieux aquatique et terrestre. Certains de ces facteurs (constituant d'importantes « forces de régulation » de l'activité biologique du milieu et par conséquent devant être hiérarchisés dans les études d'écologie microbienne) sont fortement interdépendants. C'est le cas de la structure et de la texture du milieu, de la teneur en carbone organique, des effecteurs acide-base et des effecteurs d'oxydoréduction. Tous ces facteurs sont des *régulateurs éloignés* ou de *proximité* (Tiedje, 1988) d'une autre variable, plus synthétique, qui est l'*état redox* du système. Cette variable, qui est considérée comme une variable majeure (McBride, 1994) synthétise la situation physico-chimique créée dans un milieu par la présence de différents types et de différentes quantités de composants, biotiques et abiotiques, qui échangent des électrons (figure 1). Elle peut être définie comme le résultat de l'ensemble des réactions d'échange d'électrons dans un système donné (Pidello, 2002).

L'incorporation de matière organique (qui est en grande partie du carbone à l'état réduit) à un système biologique naturel (sols, sédiments, nappe aquifère) augmente la disponibilité des électrons e^- . Les e^- sont potentiellement transférables (le carbone réduit devient oxydé, à travers des réactions chimiques ou biochimiques) à l'espèce oxydée possédant le potentiel de réduction le plus élevé¹ dans le milieu étudié (dans les systèmes en aérobiose, c'est l'oxygène). Après épuisement de cet accepteur, les e^- seront acceptés par les autres formes oxydées présentes suivant un ordre décroissant de potentiel de réduction (figure 2).

¹ Étant donnée la demi-réaction redox (oxydant + $e^- \leftrightarrow$ réducteur), il existe un potentiel (E) de réduction qui indique la tendance de la forme oxydée à gagner des électrons lorsqu'elle est comparée à la réduction de l'hydrogène ($H^+ + e^- \leftrightarrow 1/2 H_2$) dont le potentiel de réduction est par définition égal à 0 en conditions standard (25 °C; concentrations des réactifs et des produits égales à 1M ; pour les gaz, pression partielle égale à 1 bar). On obtient alors la valeur de Eh (volts, échelle hydrogène). Le potentiel de réduction (Eh) est mesuré avec un électrode inerte (Pt ou Au) couplée à une référence (généralement une électrode à hydrogène) Il faut remarquer que le potentiel mesuré dans les systèmes naturels ne reflète en général pas le potentiel de réduction thermodynamique qui est déduit à partir des données d'équilibre, de température et de comportement physico-chimique des composants de la demi-réaction redox (Stumm et Morgan, 1996)

Dans les systèmes naturels le transfert des e^- (d'après cette séquence théorique qui présuppose que les formes électroactives se trouvent dans des conditions standard), est conditionné par différents facteurs et les processus de transfert sont dans les faits beaucoup plus complexes (Ottow et Fabig, 1985).

Les modalités des changements redox dans un système naturel sont le résultat des variations (parfois abruptes) du potentiel redox (*l'intensité redox*) ou de la *capacité redox* (c'est-à-dire la quantité d' e^- qui doivent être ajoutés ou bien retirés pour atteindre un potentiel redox déterminé).

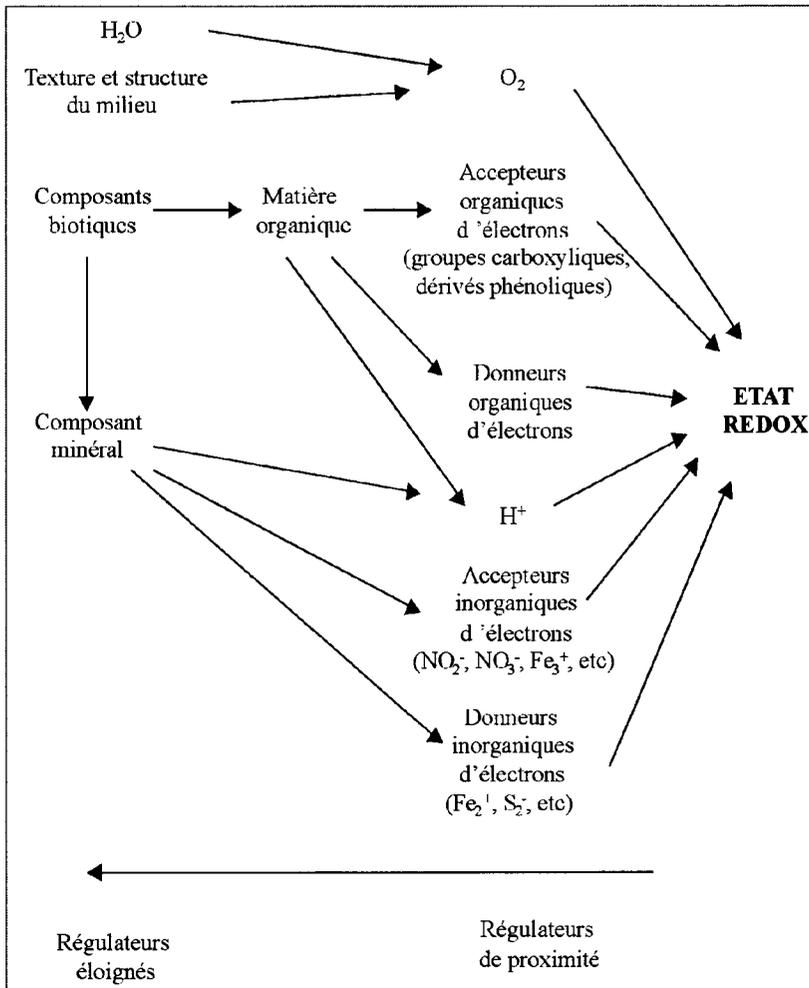


Figure 1 – Modèle conceptuel de la régulation de l'état redox dans les systèmes naturels.

Le besoin de cette différenciation est fondé sur le fait que les processus redox effectuent un travail (au sens thermodynamique) et sont donc associés à l'énergie de la réaction. L'énergie électrochimique peut être analysée, de même que n'importe quel type d'énergie, comme le produit de deux facteurs : l'un associé à la masse, à la quantité de matière, appelé *facteur de capacité* (ou *de quantité* ou *d'extension*) et l'autre indépendant de la masse, mais dépendant de la position de celle-ci (face à un état type), appelé *facteur d'intensité* (ou *de potentiel* ou *de tension*) (McBride, 1994 ; Ponnampertuma, 1972; Everett, 1964). C'est ce dernier qui détermine le sens dans lequel le facteur de capacité tend à évoluer. Lorsque deux systèmes semblables se combinent pour en former un seul, les facteurs de capacité redox doublent tandis que ceux d'intensité redox restent invariables.

Dans le cadre de travaux sur les écosystèmes microbiens et où l'objectif est de déterminer les rapports de causalité entre les différents composants biotiques et abiotiques, il apparaît donc évident que l'approche discriminant les facteurs d'intensité et facteurs de capacité doit être hiérarchisée. En effet, l'expression d'une fonction microbienne dans un milieu déterminé sera différente selon qu'elle est affectée par l'état redox en terme de potentiel redox ou en terme de capacité. Tandis que le premier terme renseigne sur le sens du processus, le deuxième renseigne sur le degré et l'extension de la transformation impliquée, et peut ainsi apporter une information plus détaillée sur les processus qui se produisent dans les systèmes naturels. À titre d'exemple, il permet de déterminer la respiration microbienne qui, en théorie, peut être supporté par le milieu considéré (Pardue et Patrick, 1995).

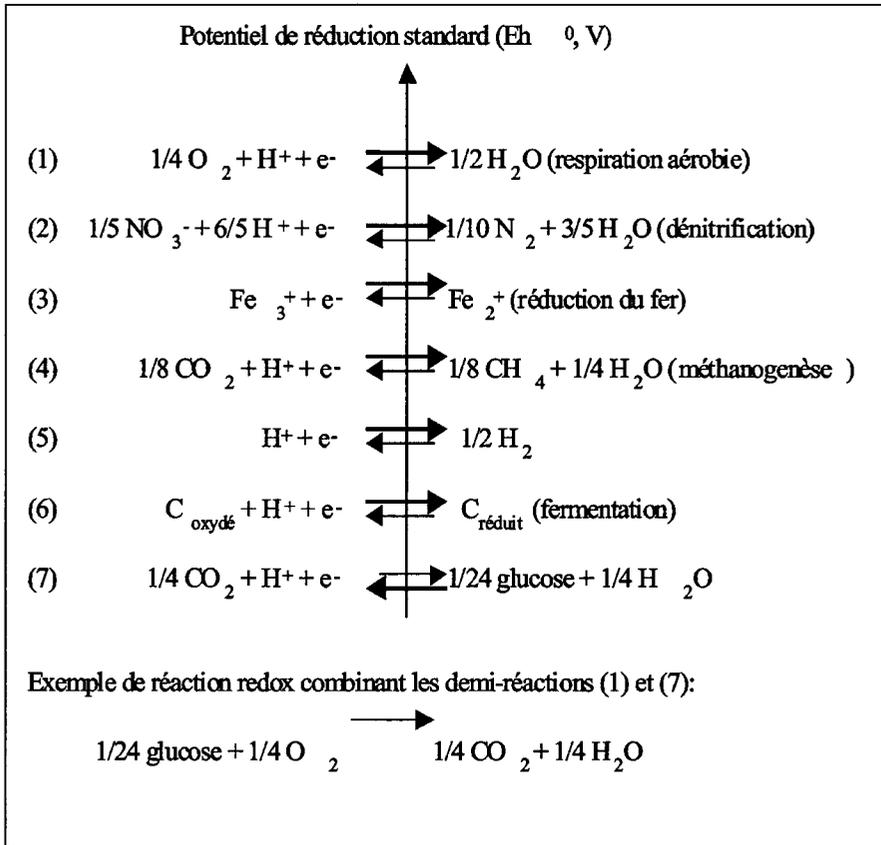


Figure 2 – Exemples simples de réactions de réduction qui peuvent être couplées avec l'oxydation du carbone organique CH_2O ou $C_n(H_2O)_n$ (exemple du glucose qui sert comme formule « moyenne » des matières organiques). Les flèches indiquent le sens théorique des réactions redox en présence de CH_2O . D'un point de vue thermodynamique, les e^- fournis par CH_2O seront tout d'abord employés dans la réduction de l' O_2 , ensuite du NO_3^- et ainsi de suite. La numérotation des réactions est effectuée par potentiel de réduction décroissant.

1.1. Le potentiel redox

Si on considère que les deux demi-réactions intervenant dans une réaction redox, constituent une pile capable de produire du travail (W) sous forme d'énergie électrique, et que :

$$W = q \cdot U$$

où q est la charge (en coulombs) à transférer. Celle-ci est égale au nombre de moles de e^- (n) multiplié par la charge d'une mole d'électrons ($F = 96\ 000$ coulombs) et U est la différence de potentiels (E) des demi-réactions qui forment la pile. On obtient alors :

$$W = -n.FE$$

Le signe moins signale que le travail (W) est exergonique. Selon la thermodynamique, dans ces conditions, ce travail électrique est égal à la variation d'énergie libre standard (ΔG°). Il s'avère donc que l'énergie liée à une réaction redox est proportionnelle à la différence entre le potentiel de réduction de l'accepteur et du donneur de e^- , d'après la relation suivante :

$$\Delta G^\circ = W = -n.FE^\circ = -n.F.(E^\circ_{\text{accepteur}} - E^\circ_{\text{donneur}}) \quad (1)$$

Par ailleurs, si on considère la réaction :



selon la thermodynamique, on peut écrire aussi que la variation d'énergie libre ΔG qui y est associée est :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + n.R.T.\ln \left[\frac{a_{\text{réducteur}}}{a_{\text{oxydant}}} \right]$$

avec a : activité, R : constante des gaz (8.314 J/mol. °K) et T : température absolue. En combinant les deux relations on obtient,

$$E = E^\circ - \left(\frac{R.T}{n.F} \right) \ln \left[\frac{a_{\text{réducteur}}}{a_{\text{oxydant}}} \right] \quad (3)$$

Cette relation, liant le potentiel relatif (potentiel comparé avec celui de réduction de la demi-réaction H^+/H_2) aux activités de l'espèce oxydante et de l'espèce réduite, est appelée *relation de Nernst*.

L'expression graphique de la relation de Nernst (qui constitue un diagramme d'équilibre) (figure 3) représente les points successifs d'équilibre entre le potentiel relatif (E) et le quotient (forme réduite)/(forme oxydée).

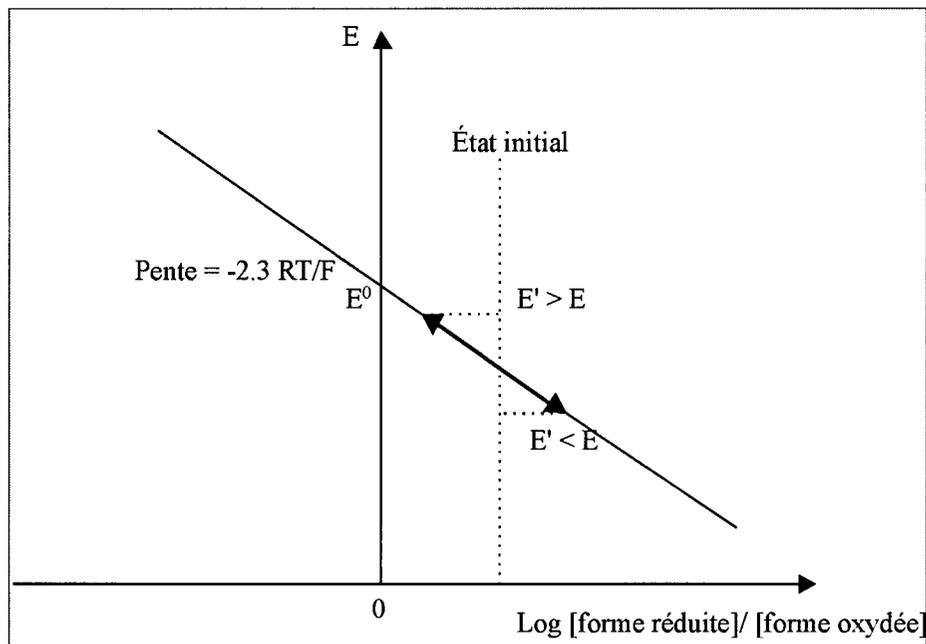


Figure 3 – Équilibre redox en fonction du potentiel imposé au système (modifié d'après Everett, 1964).

Si l'on admet que le système est soumis à un potentiel E' différent de E et si on suppose que $E' < E$ (et que le pH reste constant), la réaction (2) évoluera en diminuant la concentration de la forme oxydée et en augmentant la concentration de la forme réduite jusqu'à atteindre un nouvel équilibre pour la valeur E' . Si par contre, on suppose que $E' > E$, le sens de la réaction sera inversé, c'est-à-dire que la forme réduite diminuera et la forme oxydée augmentera.

Dans le cas où le système aurait un potentiel E_1 et refléterait la présence d'une grande quantité d'un composé en état réduit (par exemple des débris végétaux non décomposés) et qu'une faible quantité d'un composé oxydant avec un potentiel E_2 apparaisse (MnO_2 , Fe^{3+} , ou O_2 par exemple), ce composé oxydant sera réduit jusqu'à atteindre le potentiel d'équilibre E_1 (figure 4A).

Au contraire, si un composé de potentiel élevé apparaît en excès (par exemple, quand un sédiment s'oxygène lorsque l'aération augmente), le couple contenant le potentiel E_1 (carbone organique) s'appauvrira dans sa forme réduite tandis que sa forme oxydée augmentera (production de CO_2 ou de groupes fonctionnels chimiques plus oxydés) (figure 4B).

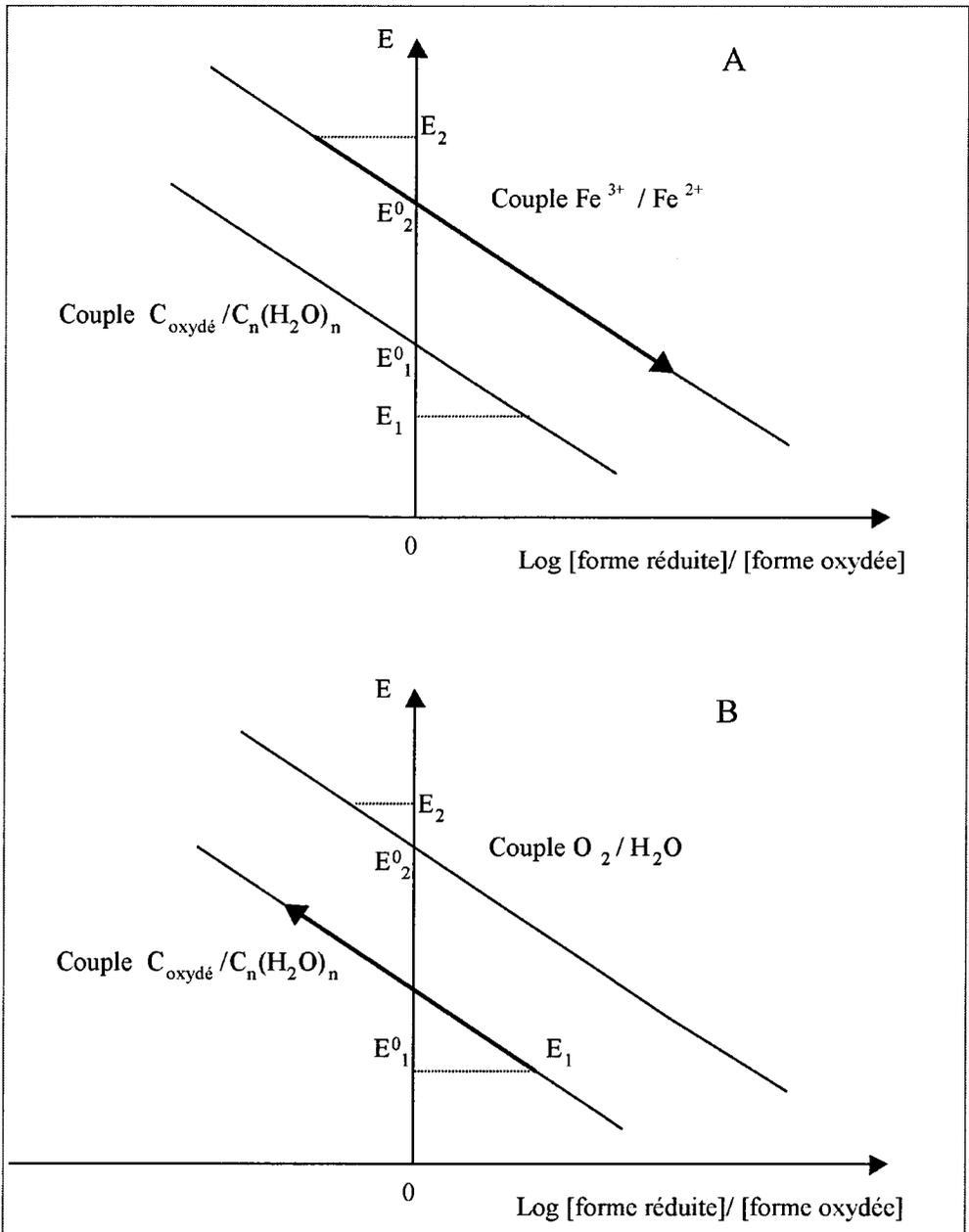


Figure 4 – Équilibre entre deux systèmes redox :
 (A) le système avec le potentiel bas (exemple: $\text{C}_{\text{oxydée}} / \text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$) se trouve en excès ;
 (B) le système avec le potentiel haut (exemple $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$) se trouve en excès
 (modifié d'après Everett, 1964).

La relation de Nernst montre que E peut être modifié en altérant le quotient des activités des états oxydés et réduits. Par ailleurs elle montre aussi qu'en connaissant les activités d'une espèce donnée il est possible de déterminer la valeur de E. Pour les systèmes redox plus complexes on peut avoir la réaction suivante :



où a représente des activités et v représente des coefficients stoechiométriques. Cette équation peut s'écrire également :

$$\sum_{\text{oxydant}} v_{\text{oxydant}} a_{\text{oxydant}} + n e^- = \sum_{\text{réducteur}} v_{\text{réducteur}} a_{\text{réducteur}}$$

D'une manière plus générale, la relation de Nernst (3) peut donc être transcrite comme :

$$E = E^\circ - (RT / nF) \ln \left(\prod_{\text{réducteur}} a_{\text{réducteur}}^v / \prod_{\text{oxydant}} a_{\text{oxydant}}^v \right)$$

avec Π le produit de toutes les activités, chacune d'elles élevée à une puissance égale à son coefficient stoechiométrique.

1.1.1. Le concept de pε

D'une façon similaire au raisonnement appliqué à la théorie acide-base, et même s'il n'existe pas d'électrons libres en solution aqueuse, l'activité virtuelle d'électrons (a_e), qui représente le nombre de e^- dans un système, peut être énoncé comme le logarithme négatif de l'activité (pε), de telle manière que :

$$p\varepsilon = - \log a_e$$

D'après la réaction (2) à l'équilibre, on a :

$$K = (\text{réducteur}) / (\text{oxydant}) (e^-)$$

et donc, dans les conditions standards² :

$$p\varepsilon^\circ = \log K$$

² Dans les conditions standards, toutes les formes chimiques ont une activité égale à 1 ; dans le cas de gaz, ils doivent être considérés à une pression égale à un bar. Ces conditions sont peu réalistes dans les systèmes naturels où, d'une part il est difficile de trouver ces niveaux de concentration et où, d'autre part, il est fort improbable que les concentrations d'oxydants et de réducteurs des différentes demi-réactions soient identiques.

Étant donné que l'énergie libre standard (ΔG°) est liée à la constante d'équilibre (K) et au potentiel de réduction E° , on peut noter :

$$\Delta G^\circ = -n.R.T \ln K = -n. F. E^\circ$$

alors : $E^\circ = RT / n.F. p\varepsilon^\circ$

Si $n = 1$, à 25°C, on a : $E^\circ = 0,059. p\varepsilon^\circ$

Si le potentiel de réduction est rapporté au potentiel de réduction du couple $H^+ + H_2$ (échelle hydrogène), on aura :

$$p\varepsilon^\circ = E_h^\circ / 0,059 \quad (4)$$

La valeur de $p\varepsilon$ dans les eaux naturelles et les sédiments varie entre -10 (milieu fortement réduit) et +17 (milieu fortement oxydé) (Stumm et Morgan, 1996). Le tableau 1 présente une liste des valeurs de $p\varepsilon^\circ$ et $p\varepsilon^\circ(W)$ des principales demi-réactions redox se produisant dans les systèmes naturels. La valeur de $p\varepsilon^\circ(W)$ est équivalente à celle de $p\varepsilon^\circ$, sauf qu'elle présuppose que l'activité de H^+ et celle de OH^- ont une valeur correspondante à des conditions de neutralité (10^{-7} M) au lieu d'être égale à 1 M (Stumm et Morgan, 1996). Dans les études faites dans le domaine du vivant, l'emploi du $p\varepsilon^\circ(W)$ à la place de $p\varepsilon^\circ$ est obligatoire car la vie ne se développe pas à $pH = 0$ (1M de H^+).

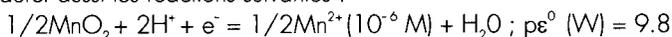
Tableau 1 – Constantes d'équilibre de processus redox dans les systèmes aquatiques (à 25 °C) (d'après Stumm et Morgan, 1994).

Réaction	$p\epsilon$ (=log K)	$pE^0(W)$ °
(1) $\frac{1}{4} O_2 + H^+ + e^- = \frac{1}{2} H_2O$	+ 20.75	+ 13.75
(2) $\frac{1}{5} NO_3^- + \frac{6}{5} H^+ + 4 e^- = \frac{1}{10} N_2 + \frac{3}{5} H_2O$	+ 21.05	+ 12.65
(3) $\frac{1}{2} MnO_2 + \frac{1}{2} HCO_3^-(10^{-3}) + \frac{3}{2} H^+ + e^- = \frac{1}{2} MnCO_3 + H_2O$		+ 8.9 ^{b,c}
(4) $\frac{1}{2} NO_3^- + H^+ + e^- = \frac{1}{2} NO_2^- + \frac{1}{2} H_2O$	+ 14.15	+ 7.15
(5) $\frac{1}{8} NO_3^- + \frac{5}{4} H^+ + e^- = \frac{1}{8} NH_4^+ + \frac{3}{8} H_2O$	+ 14.90	+ 6.15
(6) $\frac{1}{6} NO_2^- + \frac{4}{3} H^+ + e^- = \frac{1}{6} NH_4^+ + \frac{1}{3} H_2$	+ 15.14	+ 5.82
(7) $\frac{1}{2} CH_3OH + H^+ + e^- = \frac{1}{2} CH_4 + \frac{1}{2} H_2O$	+ 9.88	+ 2.88
(8) $\frac{1}{4} CH_2O + H^+ + e^- = \frac{1}{4} CH_4 + \frac{1}{4} H_2O$	+ 6.94	- 0.06
(9) $FeOOH + HCO_3^-(10^{-3}) + 2 H^+ + e^- = FeCO_3 + 2 H_2O$	-	0.8 ^{b,d}
(10) $\frac{1}{2} CH_2O + H^+ + e^- = \frac{1}{2} CH_3OH$	+ 3.99	- 3.01
(11) $\frac{1}{6} SO_4^{2-} + \frac{4}{3} H^+ + e^- = \frac{1}{6} S + \frac{2}{3} H_2O$	+ 6.03	- 3.30
(12) $\frac{1}{8} SO_4^{2-} + \frac{5}{4} H^+ + e^- = \frac{1}{8} H_2S + \frac{1}{2} H_2O$	+ 5.25	- 3.50
(13) $\frac{1}{8} SO_4^{2-} + \frac{9}{8} H^+ + e^- = \frac{1}{8} HS + \frac{1}{2} H_2O$	+ 4.25	- 3.75
(14) $\frac{1}{2} S + H^+ + e^- = \frac{1}{2} H_2S$	+ 2.89	- 4.11
(15) $\frac{1}{8} CO_2 + H^+ + e^- = \frac{1}{8} CH_4 + \frac{1}{4} H_2O$	+ 2.87	- 4.13
(16) $\frac{1}{6} N_2 + \frac{4}{3} H^+ + e^- = \frac{1}{3} NH_4^+$	+ 4.68	- 4.68
(17) $H^+ + e^- = \frac{1}{2} H_2$	0.0	- 7.00
(18) $\frac{1}{4} CO_2 + H^+ + e^- = \frac{1}{24} (\text{glucose}) + \frac{1}{4} H_2O$	- 0.20	- 7.20
(19) $\frac{1}{2} HCOO^- + \frac{3}{2} H^+ + e^- = \frac{1}{2} CH_2O + \frac{1}{2} H_2O$	+ 2.82	- 7.68
(20) $\frac{1}{4} CO_2 + H^+ + e^- = \frac{1}{4} CH_2O + \frac{1}{4} H_2O$	- 1.20	- 8.20
(21) $\frac{1}{2} CO_2 + \frac{1}{2} H^+ + e^- = \frac{1}{2} HCOO^-$	- 4.83	- 8.33

° Valeurs de $p\epsilon^0$ lorsque l'activité d'oxydants et de réducteurs est égale à l'unité dans l'eau à pH = 7 et à 25 °C.

^b Ce sont des valeurs qui correspondent à $[HCO_3^-] = 10^{-3}$ M au lieu de l'unité. Ces valeurs ne sont donc pas exactement le $p\epsilon^0$ (W) mais elles représentent mieux les conditions réelles du milieu aquatique.

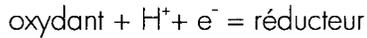
^c On peut considérer aussi les réactions suivantes :



^d $Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- = (Fe^{2+}) (10^{-6} M) + H_2O ; p\epsilon^0 (W) = 1.0$

1.1.2. L'influence du pH

Tel qu'exposée plus haut, la relation de Nernst permet de calculer l'effet sur le p_e ou le E_h produit par les variations de la relation oxydant/réducteur pour une demi-réaction donnée. En rapport avec la concentration de H^+ , si l'on considère la réaction :



et qu'on y applique la relation de Nernst, on obtient :

$$E_{h \text{ oxydant/réducteur}} = E_{h \text{ oxydant/réducteur}}^\circ + (RT / F) \ln [(\text{oxydant}) \cdot (H^+) / (\text{réducteur})]$$

Comme $\ln = 2.3 \log_x$ et $pH = -\log (H^+)$, il en ressort que :

$$E_{h \text{ oxy/red}} = E_{h \text{ oxy/red}}^\circ + (RT / F) \ln [(\text{oxydant}) / (\text{réducteur})] - (2.3 RT / F) pH$$

Le *potentiel standard apparent* $E^{\circ'}$, lorsque le quotient (oxydant)/(réduit) est égal à l'unité, est :

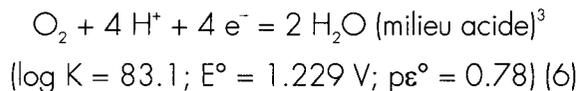
$$E^{\circ'} = E^{\circ \text{ oxy/red}} - (2.3 R.T / F).pH$$

À 25 °C, on obtient :

$$E^{\circ'} = E_{h \text{ oxy/red}}^\circ - 0.059. Ph \quad (5)$$

Le potentiel $E^{\circ'}$ n'a de signification que si, dans les valeurs du pH considérées, il existe autant de formes oxydées que de formes réduites du couple redox en question.

L'eau forme deux couples redox. D'un côté, elle peut agir comme réducteur (O_2/H_2O) à travers le comportement de l'oxygène, dont le nombre d'oxydation passe de -2 dans H_2O à 0 dans O_2 , selon les réactions suivantes :



³ Cette réaction peut être divisée en deux étapes : $O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$ (avec $\log k = 23,5$; $E_h^\circ = 0.69 \text{ V}$, $pE^\circ = 11,75$) et : $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2 H_2O$ (avec $\log k = 59,6$; $E_h^\circ = 1,76 \text{ V}$, $pE^\circ = 29,8$). Il est évident que O_2 devient un oxydant fort à chaque fois que les deux étapes se produisent de façon synchronisée. Cela est le cas chez les organismes aérobies où le système O_2/H_2O semble être le couple redox opérationnel (Stumm et Morgan, 1996).

ou encore :

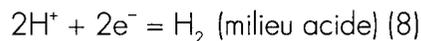


$$(\log K = 27,1 ; E^{\circ} = 0,399 ; p\varepsilon^{\circ} = 6,77)$$

Tant dans un milieu acide que dans un milieu basique, le potentiel standard apparent E° (cf équation 5) de l'eau comme réducteur ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$), est :

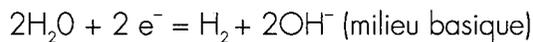
$$E^{\circ} = 1,229 - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (7)$$

Par ailleurs l' H_2O peut agir comme oxydant ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$) à travers le comportement de l'hydrogène, passant d'un nombre d'oxydation de +1 dans H_2O à 0 dans H_2 , d'après les réactions suivantes :



$$(\log k = 0 ; E^{\circ} = 0,00 \text{ V} ; p\varepsilon^{\circ} = 0,00)$$

ou encore :



$$(\log k = -28 ; E^{\circ} = -0,826 \text{ V} ; p\varepsilon^{\circ} = -14)$$

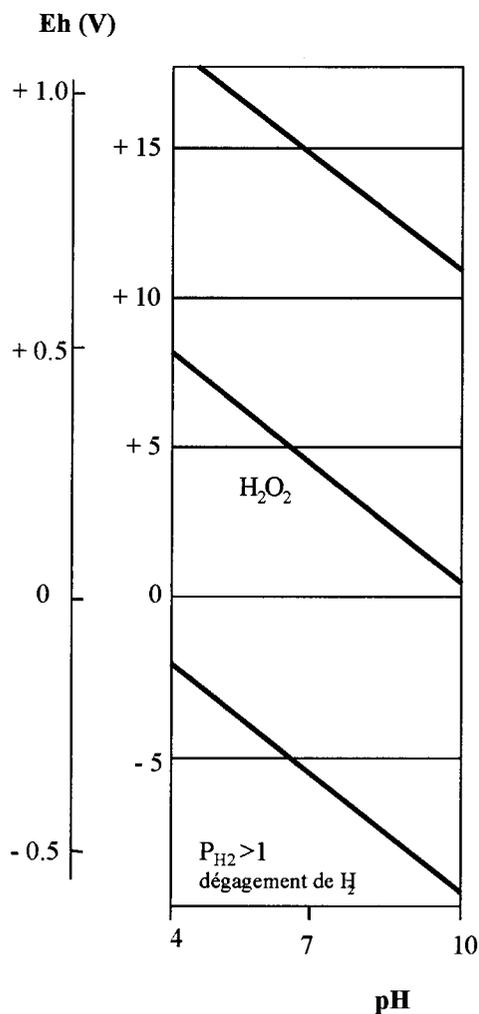


Figure 5 – Variations des potentiels standard apparents et des valeurs de p_e des couples O_2/H_2O , O_2/H_2O_2 , et H_2O/H_2 en fonction du pH (d'après Stumm et Morgan, 1994).

De même que pour le cas de H_2O comme réducteur, tant en milieu acide qu'en milieu basique, le potentiel standard de H_2O comme oxydant (H_2O/H_2), est :

$$E^\circ = -0,059 \cdot \text{pH} \quad (9)$$

La figure 5 présente le diagramme potentiel-pH (au rang des systèmes naturels) pour les couples redox conformant l' H_2O . Les lignes droites supérieure et inférieure correspondant aux équations (7) et (9) définissent le potentiel standard de l'eau respectivement comme réducteur et comme oxydant. Ces équations

ayant la même pente, les deux lignes droites qui représentent l'équilibre de O_2 et de H_2 avec H_2O sont parallèles dans toute la gamme de pH.

Si les équations d'équilibre redox des réactions (6) et (8) sont exprimées sous forme logarithmique, on obtient les expressions suivantes, liant les pressions partielles d' O_2 et d' H_2 aux valeurs du pH (Stumm et Morgan, 1996) :

$$\log P_{O_2} = -83,1 + 4pH + 2p\epsilon \quad \text{ou} \quad p\epsilon = 20,8 - pH + 1/2 \log P_{O_2}$$

$$\log P_{H_2} = 0 - 2pH - 2p\epsilon \quad \text{ou} \quad p\epsilon = 0 - pH - 1/2 \log P_{H_2}$$

La figure 6, qui est la représentation graphique de ces équilibres, prouve que le facteur d'intensité redox dans les eaux naturelles peut être convenablement caractérisé en définissant le pH et les pressions partielles d' O_2 ou H_2 dans le système.

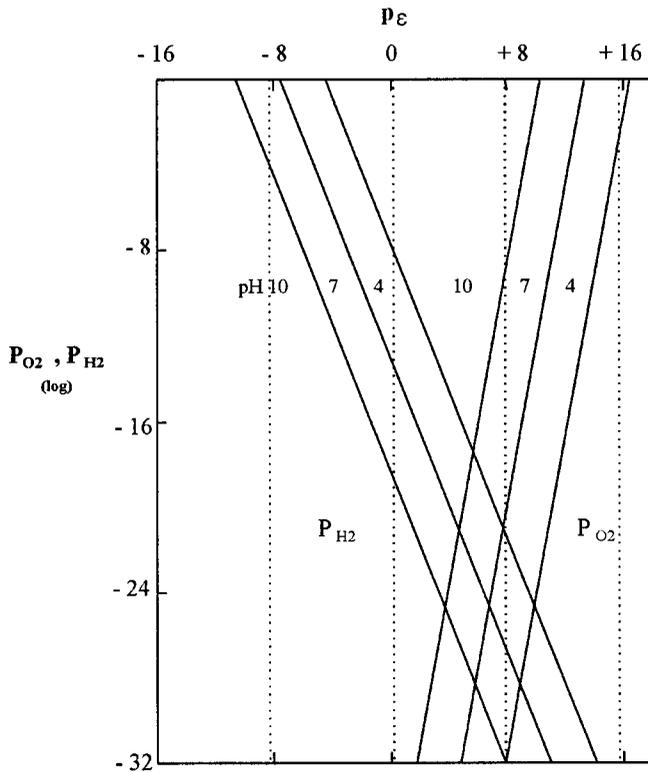


Figure 6 – Représentation graphique de la relation entre le $p\epsilon$ et les pressions partielles de O_2 et H_2 à partir des équations d'équilibre de l'eau considérée comme réducteur (6) ou comme oxydant (8) (voir texte) (d'après Stumm et Morgan, 1996).

1.1.3. Les diagrammes pε-pH

De la même manière qu'on a procédé pour l'eau, on peut construire des courbes potentiel-pH ou pε-pH pour les divers couples redox existant dans les systèmes naturels. Dans l'ensemble, on pourrait dire que la construction de ces courbes – qui sont très utiles – exige la connaissance des différentes espèces chimiques incluant un même élément à des degrés d'oxydation divers ainsi que les concentrations de ces espèces dans le système étudié.

Ces courbes montrent l'équilibre entre les différentes formes chimiques et la prédominance de certaines espèces sous certaines conditions de pε et de pH. À titre d'exemple, nous présentons la courbe pε-pH pour le système fer (figure 7). Les lignes verticales représentent des équilibres acide-base, indépendants du potentiel. Les lignes droites horizontales représentent les équilibres redox dans le cas où le pH n'intervient pas, tandis que les lignes obliques signalent l'incidence du pH. Sur les droites séparant les zones où dominent les deux espèces, le quotient de leurs concentrations est égal à 1. La zone située par-dessus la droite correspond à la prépondérance de la forme oxydée et celle située par dessous correspond à la prépondérance de la forme réduite (le lecteur trouvera une description approfondie de ces sujets dans Rochaix, 1996 et Nordstrom et Muhoz, 1994).

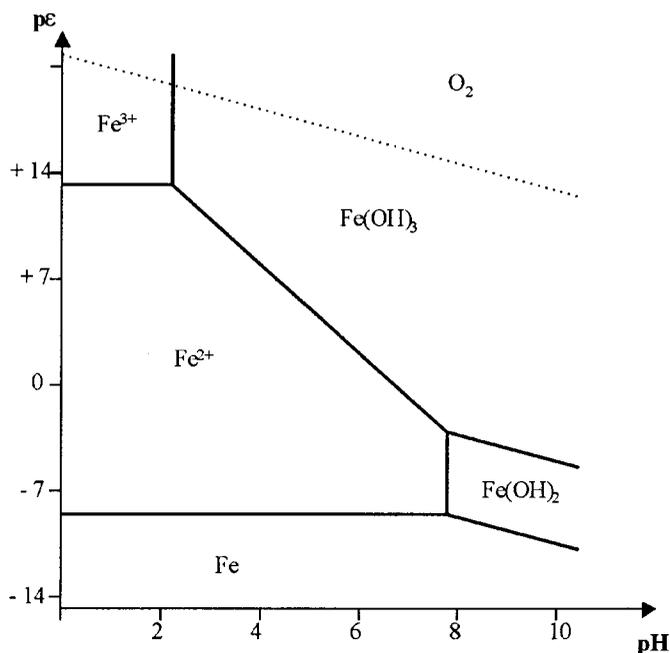


Figure 7 – Diagramme pε-pH simplifiée pour le système Fer.

1.2. La capacité redox

L'aptitude d'un système pour s'opposer à l'établissement de conditions oxydées ou réduites dépend de sa disponibilité en espèces chimiques réduites (donneurs de e⁻) ou oxydées (accepteurs de e⁻) (Herom et al, 1994 ; Barcelona et Holm, 1991), autrement dit, de sa capacité réductrice ou oxydante.

La capacité (ρ) peut être définie en fonction de la quantité d'oxydant nécessaire pour changer le potentiel redox du système :

$$\rho = dO_{\text{total}} / dEh \quad (10)$$

avec O_{total} = concentration totale d'oxydant.

Ainsi qu'on le voit sur le tableau 2, la capacité redox (en solution idéale) présente plusieurs ressemblances avec la capacité tampon acide-base (Grundl, 1994).

De la même manière que pour le potentiel redox, la capacité ne peut pas être déterminée parfaitement dans des systèmes se trouvant hors de l'équilibre. La mesure directe dans ces systèmes n'est donc qu'une mesure approximative qui ne peut pas être utilisée dans un contexte thermodynamique (Grundl, 1994). La détermination de la capacité réductrice d'un point de vue méthodologique peut être considérée comme identique à la détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) et à la détermination du carbone oxydable par la méthode d'oxydation au dichromate, mais dans ces méthodes les résultats sont exprimés en mg/l et dans le cas de ρ en quantité d'oxydant nécessaire pour modifier le potentiel redox du système.

	capacité redox	capacité tampon
1	$\rho = dO_{\text{totale}}/dEh$	$B = dHA/dpH$
2	Fonction du Eh de la solution.	Fonction du pH de la solution.
3	ρ est la valeur maximale de Eh correspondant à des concentrations équivalentes des espèces oxydées et réduites ($Eh = E^0$).	B est la valeur maximale de pH correspondant à des concentrations identiques des espèces de l'acide et de la base conjuguée ($pH = pKa$).
4	Fonction de la concentration totale du couple redox.	Fonction de la concentration totale de l'acide et de la base conjuguée.

Tableau 2 – Analogies entre la capacité redox et acide-base dans les solutions idéales (d'après Grundl, 1994).

Il est possible de mesurer la capacité redox en déterminant la quantité de composés en conditions de céder des e^- (Fe^{2+} , Mn^{2+} , carbone organique, S^{2-}) ou bien d'accepter des e^- (Fe^{3+} , Mn^{4+} , NO_3^- , SO_4^{2-}) (McBride, 1994 ; Barcelona et Holm, 1991).

2. L'état redox dans les systèmes naturels

2.1 Les transformations abiotiques et biotiques dans la chimie redox du sol et des systèmes aquatiques

Dans les systèmes naturels, de nombreux composés peuvent participer aux réactions redox et il est alors difficile de les décrire de façon quantitative, ainsi que d'en prédire les vitesses et les produits (Baxter, 1990).

Dans les études portant sur les systèmes naturels, la définition de réactions d'oxydation et de réduction est parfois empirique et peut aboutir à des ambiguïtés (Wolfe et Macalady, 1992). Même dans les cas où ces réactions peuvent être bien définies, il est difficile d'expliquer clairement les types de réactions redox pouvant avoir lieu dans le milieu naturel, car les transformations redox concernent presque tous les groupes fonctionnels chimiques, utilisent un grand nombre de composés organiques et inorganiques, et aboutissent à un nombre de produits presque illimité (Wolfe et Macalady, 1992).

Il n'y a que très peu de recherches capables de démontrer qu'une réaction redox a une origine à prédominance abiotique ou biotique (Macalady *et al.*, 1986). Bien que le rôle dominant de l'activité biotique dans les réactions redox ayant lieu dans les milieux naturels soit reconnu, plusieurs chercheurs ont signalé l'importance des réductions abiotiques (Reinhard *et al.*, 1989), en fonction de la grande variété de groupements fonctionnels des molécules organiques qui réagissent en condition d'anaérobiose.

L'effet combiné de processus biotiques et abiotiques entraîne alors une situation complexe où (i) une diversité considérable de couples électroactifs avec des potentiels de réduction très proches peuvent exister, et (ii) ces couples électroactifs se distribuent dans une vaste gamme de valeurs à l'intérieur de l'échelle électrochimique (figure 8).

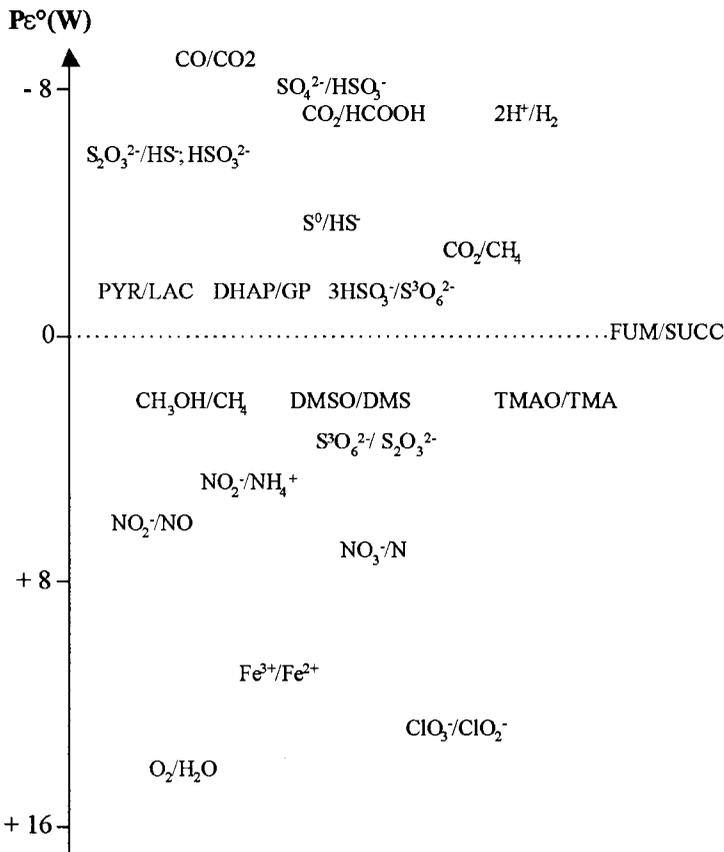


Figure 8 – Exemples de couples redox organiques et inorganiques utilisés dans diverses voies métaboliques par des micro-organismes.

DHAP : dihydroxyacétone-phosphate ; α GP : α glycerophosphate ; OAA : oxalacetate ; DMS : diméthylsulfure ; DMSO : diméthylsulfoxyde ; TMAO : triméthylammonium oxyde ; TMA : triméthyl amine (d'après Moodie et Ingledew, 1990).

2.2. Eh ou p_e dans les systèmes naturels. Potentiel redox « critique »

La détermination de Eh est considérée depuis longtemps comme une mesure intégrative permettant de caractériser les milieux naturels. Les résultats obtenus dans un système sédiment-eau (Louisiana Coastal Marsh, USA) (tableau 3), montrent que les effets du Eh et du couple Eh-pH face à la concentration (en solution) de carbone, de Fe, de Mn, de P et de NH_4^+ , sont importants. Néanmoins la signification et l'explication des valeurs obtenues, aussi bien en

termes chimiques que biologiques, ne sont pas évidentes dans la plupart des cas. La valeur de Eh y constitue, généralement, une information descriptive qui ne s'intègre que difficilement à l'explication des mécanismes écologiques (Pidello, 2002). Plusieurs raisons sont à l'origine de cette situation.

D'un côté, en conditions naturelles, les valeurs de Eh ou de pE présentent une variabilité spatiale importante qui est le reflet direct de la grande hétérogénéité existante dans les concentrations de composés électroactifs (Barcelona *et al.*, 1989).

À une échelle pertinente pour l'étude des fonctionnalités microbiennes (le micro-habitat), cette difficulté peut être minimisée en prenant un nombre élevé de mesures et avec l'emploi de mini ou de micro-électrodes (1 mm-25 μ m). On peut arriver à définir de façon acceptable les potentiels redox d'un micro-habitat donné (Pidello *et al.*, 1993; Barcelona *et al.*, 1989).

Variables	Valeurs de r
Eh vs COD	-0.759**
Eh vs Fe	-0.409
Eh vs Mn	-0.046
Eh vs P	-0.563*
Eh vs NH_4^+	-0.563*
Valeur de R ²	
COD = f(pH, Eh)	0.857**
Fe = f(pH, Eh)	0.469*
Mn = f(pH, Eh)	0.851**
P = f(pH, Eh)	0.627**
NH_4^+ = f(pH, Eh)	0.481*

* : significatif à 5 % ; ** : significatif à 1 %

Tableau 3 – Analyses statistiques montrant les effets indépendants (valeurs de r) et combinés (valeurs de R²) des potentiels redox et pH dans la concentration en solution de carbone organique dissous (COD), Fe, Mn, P et NH_4^+ en un système sédimentéau (étang côtier, Louisiane, USA) (d'après Delaune *et al.*, 1981).

Un autre fait à remarquer est le suivant : en fonction de ce qui a été exposé au point 1.1., même si un système contient de nombreux couples redox, on peut déduire la valeur du potentiel redox ou du pE , à partir des activités des composants redox présents. Pourtant, si ce raisonnement est appliqué à un

système naturel et si, à partir des renseignements fournis par l'analyse des couples redox présents, on calcule le Eh ou le p ϵ , les valeurs obtenues ne coïncideront sans doute pas avec les valeurs mesurées. Lindberg et Runnels (1985) ont calculé les potentiels redox grâce à l'équation de Nernst, à partir des renseignements analytiques des couples redox présents dans des sédiments de différentes zones géographiques et ont remarqué qu'ils n'étaient pas en rapport avec les valeurs expérimentales mesurées sur le terrain avec une électrode de Pt. Ces auteurs ont ainsi prouvé que les couples redox mesurés dans l'environnement étudié ne gardaient pas un équilibre interne. Cette situation semble ne pas être l'exception mais bien la règle (Nordstron et Munoz, 1994 ; Barcelona *et al.*, 1989).

Dans les systèmes naturels, une électrode « inerte » de Pt répond mieux face à certains couples redox que face à d'autres (McBride, 1994). Malgré les inconvénients liés à l'interprétation de la mesure de Eh ou de p ϵ dans les systèmes naturels, son emploi peut être utile, en particulier si elle est complétée par de mesures directes des couples redox.

L'emploi des valeurs dites « critiques » de Eh ou P ϵ , définies pour un système redox naturel déterminé et correspondant à une valeur seuil pour une réduction ou une oxydation (Pardue et Patrick, 1995) (figure 9) s'avère être intéressante pour les études sur l'écologie de sédiments. Ces valeurs-là, qui peuvent être assez différentes des valeurs standards (McBride, 1994), si elles sont complétées par la surveillance des changements de concentration des différentes formes électroactives, constituent, par exemple, un bon outil de compréhension des mécanismes participant à la spéciation de métaux et composés non métalliques.

En outre, l'emploi du Eh « critique » semble être utile aussi à l'étude des groupes fonctionnels microbiens, particulièrement dans les cas où le Eh ou le P ϵ mesuré peut être associé avec des variations de concentration de composés reflétant les échanges d' e^- , ce qui est le cas de la production de CO₂ (oxydation du carbone organique par respiration) ou bien de la production de N₂O (réduction du NO₃⁻ par dénitrification) par l'activité microbienne.

Ce type d'information, bien qu'on ne puisse l'extrapoler à d'autres systèmes environnementaux, peut quand même permettre l'établissement de rapports de causalité entre les composantes biotique et abiotique du milieu. Un exemple en ce sens a été décrit par Pidello *et al.* (1993) qui ont prouvé que lorsqu'un sol saturé était inoculé avec *Azospirillum sp.*, on observait un accroissement de Eh et que cet accroissement coïncidait avec une baisse significative de la capacité dénitrifiante du système, même lorsque les valeurs de Eh atteintes se trouvaient dans une gamme inférieure au potentiel de réduction des couples redox concernant le NO₃⁻.

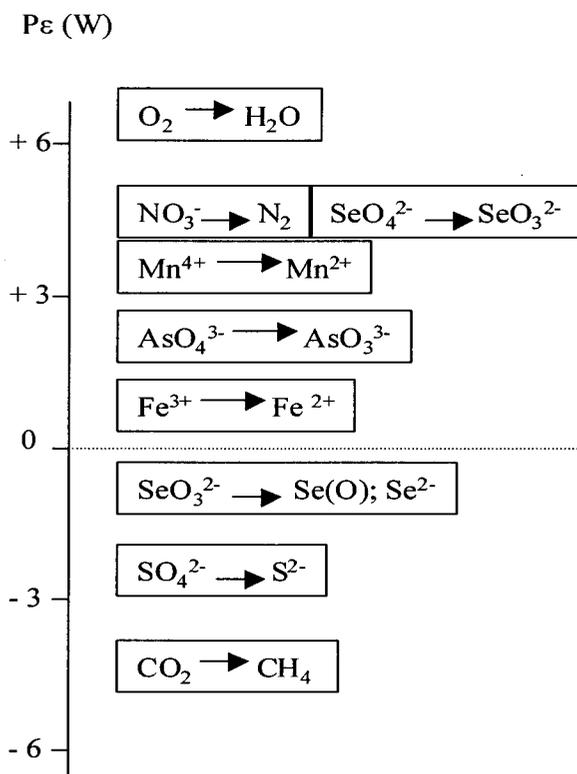


Figure 9 – Valeurs de $p\epsilon$ (W) « critiques » pour les transformations de certaines espèces chimiques importantes (modifié d'après Pardue et Patrick, 1995).

2.3. La capacité redox des systèmes naturels

La capacité et le potentiel redox sont difficiles à déterminer avec précision dans les systèmes aquatiques naturels qui, pour la plupart, se trouvent loin de l'équilibre chimique (Grundl, 1994).

Si on considère que le potentiel redox mesuré dans les systèmes complexes reflète une valeur moyenne (résultante des capacités de chaque couple redox présent à échanger des électrons à travers la surface de l'électrode) il devient évident que les relations de concentration entre les formes oxydée et réduite de chaque couple redox ne sont pas seulement définies par le potentiel mesuré ($E_{mélange}$) (Lindberg et Runnells, 1985).

Dans ces conditions-là, la quantité d'oxydant nécessaire pour changer le potentiel redox du système (c'est-à-dire p) (équation 10) est variable dans le temps, d'après la cinétique des réactions redox, selon l'équation :

$$dO_{\text{total}} / dE_{\text{mélange}} = dO_{\text{total}} / dEh \text{ (Grundl, 1994)}$$

La mesure de la capacité redox apparente dans les systèmes naturels, même n'ayant pas de signification thermodynamique, peut apporter une information utile à la compréhension des processus redox. Par exemple, en détectant la présence et éventuellement en identifiant et en quantifiant des couples redox avec des potentiels de réduction hauts ou bas dans un système donné, on peut connaître entre quelles gammes de Eh (ou pE) ce système peut être stable ou présenter une tendance à se stabiliser (Berner, 1981).

2.3.1. La mesure de la capacité redox dans les milieux naturels

La compréhension des mécanismes par lesquels la capacité redox des systèmes naturels varie, est très difficile si l'on n'utilise que des calculs d'équilibre chimique ou des mesures basées sur des électrodes redox (Barcelona et Holm, 1991). Différentes stratégies ont été proposées afin d'élucider ces mécanismes dont la complexité est due à l'imbrication de successions d'accepteurs et de donneurs d'électrons, propres à chaque système et présentant dans de nombreux cas une grande variabilité spatio-temporelle (Barcelona *et al.*, 1989).

Au cours de ces dernières années, plusieurs études ont été réalisées pour déterminer la capacité d'oxydation et de réduction des aquifères, dans les phases sédimentaires et dans les phases aqueuses, ainsi que pour identifier les principales espèces oxydées ou réduites contribuant à la capacité du système sur toute la gamme de conditions redox (Barcelona et Holm, 1991).

La capacité d'oxydation du système (COx) est déterminée en ajoutant des composés réducteurs et en quantifiant la production de la forme oxydée. On a ainsi utilisé des agents réducteurs divers, parmi lesquels le Cr^{2+} (Barcelona et Holm, 1991) et le Ti^{3+} (Herom *et al.*, 1994). La capacité de réduction (CRed) est déterminée en ajoutant un excès d'oxydant (Cr_2O_7 , H_2O_2 , ou MnO_4^-) et en mesurant la quantité résiduelle non réduite (Barcelona et Holm, 1991 ; Ding Chang-Pu et Liu Zhi-Guang, 1985).

Par ailleurs, la capacité peut être calculée en multipliant la concentration molaire des espèces redox actives par la quantité de e^- nécessaire à leur réduction ou libérée lors de l'oxydation (Buffle et Stumm, 1994). Les demi-réactions de réduction (tableau 4) et les valeurs analytiques des espèces redox actives identifiées, permettent alors de calculer la valeur de la capacité d'oxydation et de réduction, aussi bien pour la phase particulaire que pour la phase aqueuse.

La capacité d'oxydation de l'eau dans des aquifères peut être calculée grâce à l'expression suivante (Herom *et al.*, 1994 ; Barcelona et Holm, 1991) :

$$\text{capacité d'oxydation} = 4(\text{O}_2) + 5(\text{NO}_3^-) + 8(\text{SO}_4^{2-}) + 4(\text{COT})$$

(avec COT = carbone organique total et on assume qu'il peut passer d'un état d'oxydation de 0 jusqu'à - 4).

Pour les solides dans les aquifères, on a :

$$\text{capacité d'oxydation} = [\text{Fe(III)}] + 2[\text{Mn(IV)}] + 4(\text{COT})$$

$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$		(aq)
$\text{NO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- = 0.5 \text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$		(aq)
$\text{Fe(OH)}_3 + 3 \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	(a)	(solide)
$\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	(a)	(solide)
$\text{SO}_4^{2-} + 9 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- = \text{HS}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$	(a)	(aq + solide)
$\text{CH}_2\text{O} + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	(b)	(aq + solide)

(a): l'inverse des demi réactions pour le Fe, Mn et S peuvent être utilisées pour calculer la capacité de réduction à partir de données analytiques.

(b): la demi réaction pour la matière organique varie selon les auteurs.

Tableau 4 – Principales demi-réactions de réduction en aquifères^{(a)(b)}
(modifié d'après Heron *et al.*, 1994).

L'inverse des réactions pour le Fe, le Mn, et le S (tableau 4) peut servir à déterminer la capacité de réduction (Barcelona et Holm, 1991). La figure 10 montre que les concentrations présentes en O_2 , NO_3^- et SO_4^{2-} (environ 0,25 ; 0,06 et 0,08 mM, respectivement) sont les causes majeures de la capacité oxydante totale (2 mmol de e^- / dm^3) observée au Lac Bret (Canton de Vaud, Suisse) (Buffle et Stumm, 1994). Malgré l'intérêt conceptuel de cette approche, il faut noter que le type de calcul décrit est fondé sur certaines présomptions qui doivent être confirmées pour chaque système étudié.

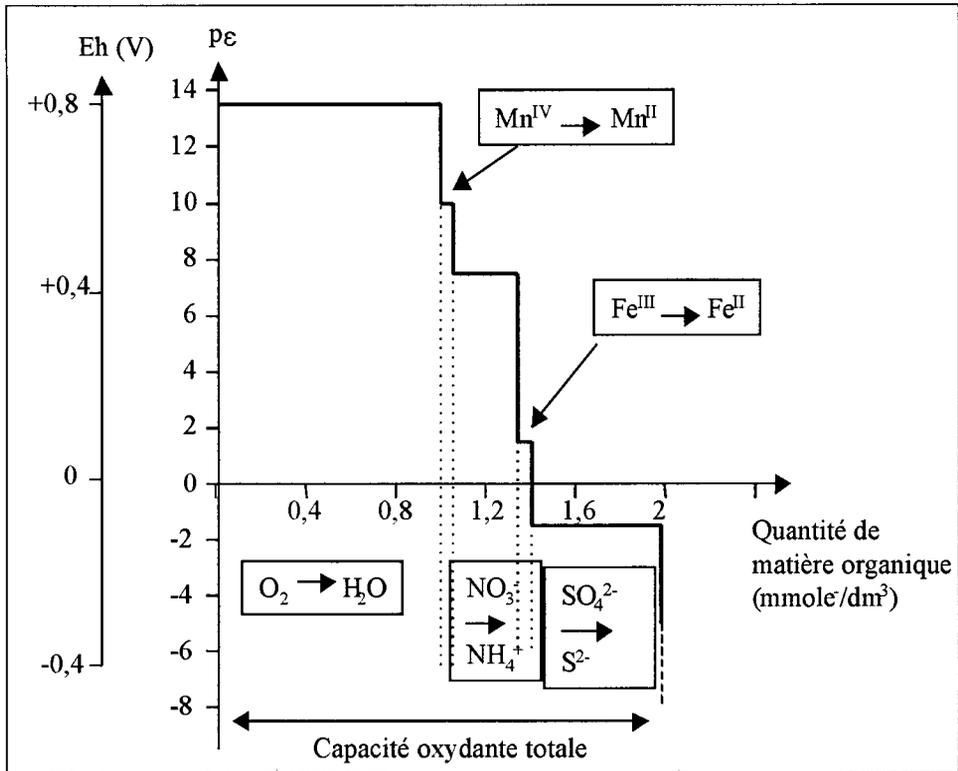


Figure 10 – Courbe simplifiée de titration des composés oxydants du Lac Bret (Suisse). La longueur des plateaux signale la contribution de chaque espèce oxydante à la capacité oxydante totale du système (2 mmol de e^-/dm^3) (d'après Buffle et Stumm, 1994).

D'une part, certains composés inorganiques sont généralement considérés à l'état d'oxydation (c'est le cas du Fe et du Mn, dans l'exemple ci-dessus). Pour le carbone organique, on considère qu'un seul type de composé carboné prédomine (par ex. quinone, glucose ou phtalate) ; ce qui est discutable, puisque dans un système naturel il y a une grande variété d'espèces carbonées redox actives (figure 8).

D'autre part, il est fort probable que dans certains systèmes la capacité redox soit surévaluée, étant donné que sa détermination est basée sur l'emploi de réducteurs ou d'oxydants chimiques forts (Cr^{2+} ou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Toutes ces situations contribuent à expliquer certaines études, où les capacités d'oxydation et de réduction, mesurées et calculées à partir de la concentration analytique de composés redox actifs, sont différentes (Barcelona et Holm, 1991).

2.3.2. L'utilisation de l'analyse voltamétrique pour étudier les changements dans la capacité redox des systèmes naturels

Ces dernières années, la chimie analytique aidée par le développement de techniques sophistiquées, en complément de l'identification et de la quantification d'éléments ou d'espèces chimiques à des concentrations très faibles, a permis d'obtenir rapidement de nombreuses connaissances utiles aux études d'écologie microbienne.

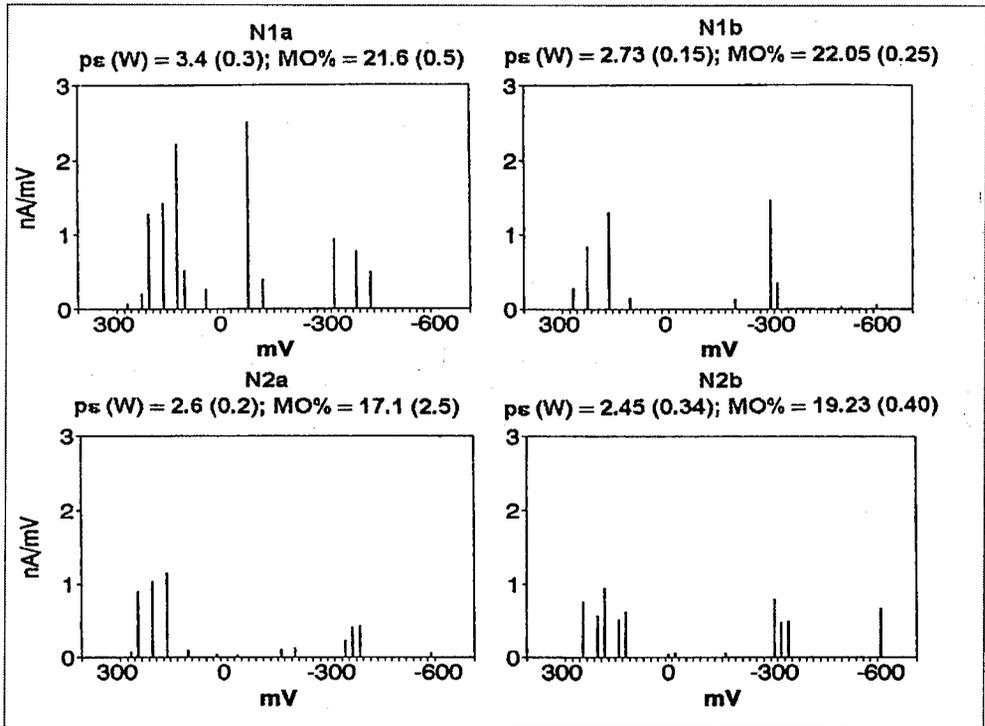


Figure 11 – Distribution de composés électroactifs déterminés par la polarographie impulsionnelle différentielle (DPP) (Radiometer Analytical) en extraits aqueux de sédiments de rivière (la Saône). Les sédiments ont été remis en suspension, puis laissés resédimer dans des conditions contrôlées au laboratoire dans des cylindres de PVC (10 cm de diamètre sur 25 cm de longueur) placés sous l'eau pendant 30 jours. À des dates prédéfinies, on prélève 3 cylindres pour y déterminer le potentiel redox (Eh), le pH et le contenu en matière organique (MO) à des profondeurs différentes. Les données présentées sont obtenues à 1 et à 2 cm de profondeur (N1 et N2) après 21 et 29 jours de resédimentation (Na et Nb respectivement) (Pidello *et al.*, données non publiées).

La *polarographie*⁴, par exemple, est une technique d'électroanalyse, fondée sur l'enregistrement d'un courant électrique, produit en appliquant un potentiel électrique, qui augmente de façon contrôlée à travers une électrode (l'électrode de travail, qui consiste ici en une électrode à goutte de mercure) et provoque la réduction ou l'oxydation des matières électroactives présentes sur la surface de l'électrode. Ces techniques permettent de détecter et de quantifier les espèces redox au cours d'une même expérience de façon presque simultanée et sans étape de séparation au préalable. Le courant augmente très vite lorsqu'on atteint le potentiel redox de chaque couple électroactif, et en dressant le graphique du courant face au potentiel correspondant on obtient une courbe qui montre la présence et la concentration des composés redox présents. Dans des conditions expérimentales contrôlées et avec une surface d'électrode de travail constant, le courant (courant de diffusion, i_d) est proportionnel à la concentration de la matière électroactive, selon :

$$i_d = k.C$$

Les progrès obtenus sur les techniques ont conduit au développement des méthodes très sensibles par exemple la polarographie impulsionnelle différentielle (DPP) (Brett et Brett, 1998). Depuis plusieurs années déjà, les techniques polarographiques ont été appliquées à des études environnementales (Davison, 1976 ; Whitfield *et al*, 1975).

La figure 11 montre la répartition des composés électroactifs (dans une gamme de potentiels compris entre + 300 et - 700 mv) déterminée à partir d'échantillons de sédiments de la Saône, par la technique de DPP (Pidello *et al.*, 1999). Ce type d'information permet (i) d'associer le potentiel redox mesuré ($E_{\text{mélange}}$) avec les composants électroactifs présents ; (ii) de déterminer la « stabilité » dans le temps d'un système en fonction du type et de la quantité de composants électroactifs (facteur capacité) ; et (iii) d'établir des rapports de causalité entre la quantité de composants électroactifs observés dans une gamme déterminée de potentiels et l'expression d'un ou de plusieurs groupes fonctionnels microbiens.

⁴ La polarographie a commencé vers la décennie de 1920 avec les travaux réalisés par J. Heyrovsky et ses étudiants de la Charles University à Prague et ont constitué la base des techniques voltamétriques modernes.

3. Références bibliographiques

- Barcelona M.J., Holm T.R., Schock M.R., George G.K., 1989, Spatial and temporal gradients in aquifer oxidation-reduction conditions, *Wat. Resour. Res.* 25, 5, p.991-1003.
- Barcelona M.J., Holm T.R., 1991, Oxidation-reduction capacities of aquifer solids, *Environ. Sci. Technol.*, 25, p.1565-1572.
- Baxter M., 1990, Reductive dechlorination of certain chlorinated organic compounds by reduced hematin compared with their behavior in the environment, *Chemosphere*, 21, p.451-458.
- Berner R., 1981, A new geochemical classification of sedimentary environments, *J. Sed. Pet.*, 51, p.359-365.
- Brett C.M.A., Oliveira Bren A.M., 1998, *Electroanalysis*, Oxford University, Press.Oxford, NewYork.
- Buffle J., Stumm W., 1994, "General chemistry of aquatic systems", in J. Buffle and R.R. DeVitre (Eds), *Chemical and biological regulations of aquatic systems*, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- Everett D.H., 1964, *Termodinamica quimica*, Aguilar, Madrid.
- Davison W., 1976, Comparison of differential pulse and DC sampled polarography for the determination of ferrous and manganous ions in lake water, *J. Electroanal. Chem.*, 72, p.229-237.
- DeLaune R.D., Reddy C.N., Patrick J.R., 1981, Effect of pH and redox potential on concentration of dissolved nutrients in an estuarine sediments, *J Environ. Qual.*, 10, 3, p.276-279.
- Ding Chang-pu, Lui Zhi-guang, 1985, "Reducing substances", in Yu Tian-ren (Ed), *Physical chemistry of paddy soils*, Science Press, Beijing, Springer-Verlag, Berlin, New York.
- Grundl T., 1994, A review of the current understanding of redox capacity in natural, disequilibrium systems, *Chemosphere*, 28, 3, p.613-626.
- Herom G., Christensen T.H., Tlell J.C., 1994, Oxidation capacity of aquifer sediments, *Environ. Sci. Technol.*, 28, p.153-158.
- Ottow J.C.G., Fabig W., 1985, "Influence of oxygen on denitrification and redox level in different bacterial cultures", in D.E. Caldwell, J.A. Brierly, C.L. Brierly (Eds), *Planetary ecology*, Van Nostrand Reinhold, NY.
- Lindberg R.D., Runnelis D.D., 1985, Ground water redox reactions; an analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical modeling, *Science*, 225, p.925-927.

Macalady D.L., Tratnyek P.G., Grundl T.J., 1986, "Abiotic reactions of anthropogenic organic chemicals in anaerobic systems; a critical review", in DL Macalady (Ed), *Transport and transformations of organic contaminants*, *J. Contam. Hydrol*, 1, p. 1-20 (special issue).

McBride M.B., 1994, *Environmental chemistry of soils*, Oxford University Press, Oxford, New York.

Moodie A.D., Ingledew W.J., 1990, "Microbial anaerobic respiration", in AH Rose and DW Tempest (Eds), *Advances in microbial physiology*, vol. 31, Academic Press, London.

Nordstron D.K., Munoz J.L., 1994, *Geochemical thermodynamics*, Blackwell Scientific Publications, Boston (second edition).

Pardue J.H., Patrick W.H., 1995, "Changes in metal speciation following alteration of sediment redox status", in H.E. Allen (Ed), *Metal Contamination in Aquatic Sediments*, Ann Arbor Press, Chelsea, Michigan.

Pidello A., 2002, Environmental redox potential and redox capacity concepts using a simple polarographic experiment, *J. Chem. Educ.* (sous presse).

Pidello A., Lensi R., Montuelle B., 1999, (données non publiées).

Pidello A., Menendez L., Lensi R., 1993, *Azospirillum* affects Eh and potential denitrification in a soil, *Plant and Soil*, 157, p.31-34.

Ponnamperuma F.N., 1972, The chemistry of submerged soils, *Adv. Agron.*, 24, p.29-96.

Rochaix C., 1996, *Électrochimie, Thermodynamique-cinétique*, Nathan, Maxéville.

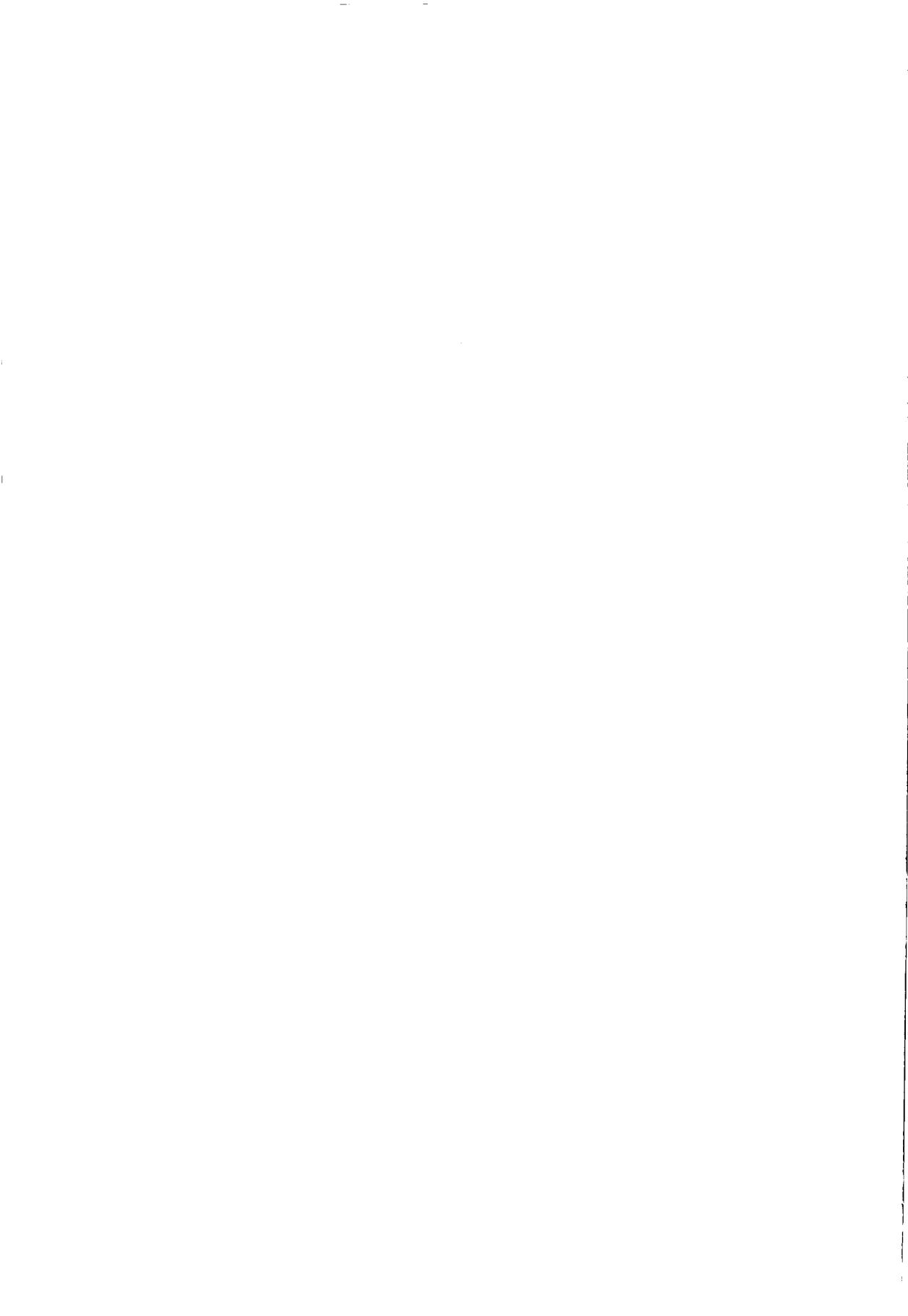
Reinhard M., Curtis G.P., Kriegman M.M., Kuenzel J.M., 1989, *Reduction of haloacetic hydrocarbons by natural sediments and minerals under anaerobic conditions*, Int. Chem. Congr. Pac. Basin. Soc., Honolulu, HI, p.17-22 (abstract).

Stumm W., Morgan J.J., 1996, *Aquatic chemistry*, John Wiley & Sons, Inc. New York. (3rd ed.)

Tiedje J.M., 1988, "Ecology of denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium", in A.J.B. Zehnder (Ed), John Wiley & Sons, Inc., New York.

Whitfield M., 1975, "The electroanalytical chemistry of sea water", in J.P. Riley and G. Skirrow (Eds), *Chemical oceanography*, Academic Press, London, (2nd ed.).

Wolfe N.L., Macalady D.L., 1992, New perspectives in aquatic redox chemistry; abiotic transformations of pollutants in groundwater and sediments, *J. Contam. Hydrol*, 9, p.17-34.



Chapitre V

Mesure du potentiel d'oxydoréduction par mini-électrodes : application en sédiment de retenue

Hélène Percherancier, Bernard Montuelle

*Unité de recherche Qualité des eaux et prévention des pollutions
Cemagref, groupement de Lyon / Laboratoire écodynamique des sédiments
3 bis, quai Chauveau, CP 220 – 69336 LYON cedex 09*

1. Introduction	136
2. Matériel et méthode	137
2.1. Electrodes redox	137
2.2. Mesure <i>in situ</i>	138
2.3. Mesure en système d'incubation au laboratoire	138
2.4. Contrôle des mesures	139
3. Résultats et discussion	140
3.1. Optimisation du protocole d'utilisation des mini-électrodes	140
3.1.1. Durée d'équilibration	140
3.1.2. Variabilité de la mesure du POR	141
3.2. Application à la réalisation de profils de potentiel redox	142
en fonction de la profondeur	
3.3. Remise en suspension/redéposition de sédiment et stabilisation du redox	144
4. Conclusion	146
5. Références bibliographiques	147

1. Introduction

Les réactions d'oxydoréduction (ou réactions redox), qui correspondent à des transferts d'électrons entre les différentes formes chimiques, gouvernent les cycles biogéochimiques des éléments (Gaillard, 1995 ; Stumm & Morgan, 1996)¹. Les principaux facteurs qui contrôlent le cycle redox des éléments dans les systèmes aquatiques naturels sont la synthèse du plancton dans les eaux de surface et la transformation de la matière organique dans les eaux plus profondes et les sédiments. Dans les sédiments, la dégradation de la matière organique procède par une série de réactions d'oxydoréduction dans lesquelles des oxydants sont en théorie consommés par ordre décroissant d'énergie (Stumm, 1992) et conduisent, au moins en théorie, à une certaine organisation fonctionnelle stratifiée verticalement dans le sédiment. En pratique, la succession de réactions est dépendante de la disponibilité des oxydants (notion de couples redox) et de contraintes cinétiques, incluant en particulier les caractéristiques des communautés microbiennes présentes dans le milieu (Hamilton-Taylor & Dawson, 1995 ; Forsberg, 1989). Cette organisation est très fréquemment perturbée par les remises en suspension des sédiments, la bioturbation, le fouissage, l'apport saisonnier de matériel organique (algues, végétaux décomposés,...).

Étroitement couplé à la matière organique, au pH et à la capacité d'échange, les processus redox sont un des paramètres majeurs de contrôle de l'évolution des sédiments (et d'autres milieux), de leur composition chimique et du devenir des contaminants qui leur sont fréquemment associés (voir la revue très complète de Christensen *et al.*, 2000, en eau souterraine). Les réactions redox peuvent induire une acidification ou une alcalinisation du milieu : l'alcalinité et le pH tendent à augmenter lors de réactions d'oxydation et à décroître avec les réactions de réduction. Ceci a des conséquences importantes sur la spéciation chimique des contaminants métalliques associés aux sédiments et au-delà sur leur mobilité entre les sédiments et la colonne d'eau (Bourg et Loch, 1995).

La connaissance détaillée du potentiel d'oxydoréduction (POR) en sédiment est donc d'un intérêt certain, lié aux caractéristiques intégratrices de ce paramètre qui permet d'avoir rapidement une vision générale des caractéristiques fonctionnelles d'un sédiment. Ceci nécessite un matériel adapté. En effet, la complexité de la régulation du potentiel redox et à sa variabilité spatiale et temporelle à petite échelle (parfois millimétrique), rend délicate l'obtention d'une mesure fiable de ce paramètre intégrateur. Il est en particulier important de disposer d'élec-

¹ Voir également le texte de A. Pidello dans cet ouvrage.

trodes de petit diamètre (gain de précision, moindre perturbation du sédiment étudié) et en nombre permettant des répliqués de mesure. Une amélioration est apportée depuis plusieurs années par l'emploi de microélectrodes (diamètre de quelques microns, Revsbech et Jorgensen, 1986). Elles permettent cependant une connaissance très précise des changements de potentiel d'oxydoréduction à des échelles d'espace parfois inférieures au mm (De Wit, 1995 ; Meijer et Avnimelech, 1999) ou d'étudier la dynamique de processus redox-dépendant tels que la respiration ou la dénitrification (Christensen *et al.*, 1989 ; Jorgensen et Des Marais, 1990).

L'utilisation de mini-électrodes de taille intermédiaire (diamètre inférieur à 5 mm), si elle ne permet pas une échelle d'étude aussi fine, permet de pallier, au moins en partie, aux difficultés liées aux microélectrodes, tout en permettant de conserver une précision compatible à une approche *in situ* des processus associés au potentiel d'oxydoréduction.

L'objectif de ce texte est de présenter un système de mini-électrodes redox, adaptables sur un carottier étanche pour des applications de terrain ou sur des systèmes d'incubation pour des études de laboratoire. Les conditions de mise en œuvre sont précisées pour deux types d'applications : l'établissement de profils d'oxydoréduction (POR) verticaux sur des sédiments de retenue et la caractérisation de la dynamique de restructuration de sédiments après une séquence de mise en suspension/sédimentation .

2. Matériel et méthode

2.1. Électrodes redox

Les mini-électrodes sont des petites tiges de verre inerte (longueur 50 mm) fabriquées sur mesure, de diamètre 4 mm, possédant un anneau de platine à une extrémité (surface de l'anneau : $50,2 \text{ mm}^2$) relié à un câble permettant son raccordement à un ionomètre. Les mini-électrodes sont combinées à une électrode référence au calomel (Radiometer XR100, liquide de remplissage : solution saturée de KCl). La mesure du POR est effectuée avec un ionomètre Orion 407 (Orion Research Incorporated). Huit électrodes peuvent être utilisées simultanément.

Un pH/Eh mètre Ponselle standard est utilisé en complément avec une électrode combinée (Pt-AgCl, KCl saturé, de diamètre).

2.2. Mesure *in situ* (figure 1)

Le carottier lac [modèle Cemagref (brevet ANVAR, n°7528502, 1975), section 12 x 12 cm, h utile = 100 cm] est en acier inoxydable et utilisable en sédiments fins. Il est équipé d'une façade en PVC transparent et amovible permettant d'identifier et de prélever des couches de sédiments. Cette façade est pré-percée de trous à intervalles réguliers (1 cm), bouchés par de l'adhésif avant l'opération de carottage. Une fois le carottier remonté en surface, les micro-électrodes sont introduites aux endroits choisis, l'étanchéité autour de l'électrode étant assuré par du mastic à aquarium pour éviter toute perte d'eau interstitielle et un dessèchement du sédiment lors de la mesure. Pendant le suivi du potentiel redox, les contacts avec l'air ambiant et les risques d'oxydation sont réduits au minimum. Après mesure et retrait de l'électrode, les trous sont immédiatement rebouchés avec du mastic pour aquarium.

Pour prélever du sédiment en perturbant le moins possible sa structure et son POR, des cylindres en PVC (dont l'extrémité du bas est effilée pour en faciliter la pénétration) sont introduits dans le carottier de façon à échantillonner et conserver les sédiments à l'abri de l'air. Une fois en boîte à gants sous azote, il est alors possible de sous-échantillonner différentes couches de sédiments ou de préparer les échantillons pour analyse (analyses chimiques, études d'activités microbiennes par exemple). Tous les échantillons de sédiments doivent être mesurés en présence d'une couche d'eau superficielle (eau du milieu étudié) dans le carottier, pour éviter tout dessèchement ou toute introduction d'air dans la structure du sédiment.

2.3. Mesure en système d'incubation au laboratoire (figure 1)

Des cylindres en PVC ($h = 23$ cm, $d = 7.5$ cm) sont pré-perçés de trous au diamètre des mini-électrodes et bouchés à l'adhésif (8 trous par ligne, nombre de lignes adaptées à l'étude envisagée et séparées entre elles de 10 mm). Du sédiment est soigneusement brassé et homogénéisé, puis réparti dans 9 cylindres d'incubations. Ceux-ci sont immergés dans un aquarium rempli d'eau prélevé dans la retenue et incubés (20 °C, obscurité). À intervalle de temps régulier (T0, après le brassage et le dépôt en cylindre ; T3 et T5 après respectivement 3 semaines et 5 semaines de sédimentation) les mesures de POR sont effectuées sur 3 cylindres qui sont alors sacrifiés. Lors de la mesure du POR, l'étanchéité est assurée par du mastic à aquarium pour éviter toute perte d'eau interstitielle.

2.4. Contrôle des mesures

L'absence d'étalonnage interne rend nécessaire le contrôle périodique du bon état des mini-électrodes utilisées. Ce contrôle a été effectué en utilisant des solutions de Eh connue et stable. Chacune des électrodes est calibrée avant les séries de mesures avec des solutions de référence (Schott Geräte GmbH) :

- solution [190 mV (électrode au calomel)/230 mV (électrode Pt-Ag/agCl)],
- solution [430 mV (électrode au calomel)/475 mV (électrode Pt-Ag/agCl)].

Après recalibrage éventuel, les électrodes sont rincées à l'eau déminéralisée et essuyées, avant introduction dans le sédiment. Toute électrode dont la valeur diffère de plus de 10 mV par rapport à la valeur de l'étalon est à nouveau nettoyée et fait l'objet d'un nouveau contrôle.

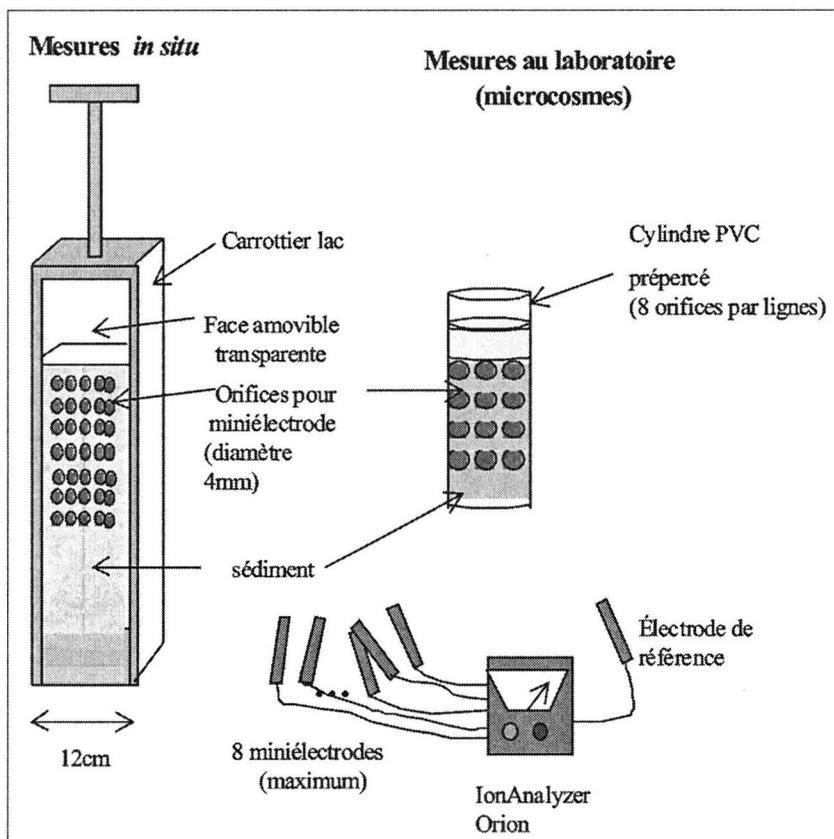


Figure 1 – Schéma de la méthode de mesure du potentiel redox en sédiment, au terrain ou en microcosme de laboratoire.

Cylindres : $h = 23$ cm, $d = 7.5$ cm ; électrode : $l = 5$ cm, $d = 0.4$ cm.

3. Résultats et discussion

Les électrodes Redox sont généralement constituées d'un capteur, en général un filament de platine ou un disque de platine, positionné sur l'extrémité de la sonde proprement dite (par exemple électrodes de type Ponselle, Radiometer,...). La surface de contact est faible et ne représente au mieux que quelques millimètres carrés. Si le milieu à étudier est homogène (colonne d'eau, par exemple) ceci ne pose pas de problème particulier, mais en cas d'hétérogénéités dans la structure du milieu (boues, sols, sédiments,...) la surface de contact et la taille de l'électrode a une grande importance. L'emploi d'une bague de platine cerclant le bout de l'électrode permet d'obtenir une plus grande surface de contact et donc *a priori* une meilleure représentativité de mesure en évitant de ne prendre en compte qu'un espace interstitiel particulier du sédiment.

3.1. Optimisation du protocole d'utilisation des mini-électrodes

3.1.1. Durée d'équilibration

Dans la littérature, peu d'auteurs précisent la position des électrodes dans un milieu à étudier (eau, sol, sédiment) et indiquent la durée de contact des électrodes avec ce milieu, avant la mesure. Or le temps d'équilibration des électrodes, nécessaire pour la fiabilité de la mesure, varie suivant le type de milieu dans lequel le potentiel redox est mesuré (Mueller *et al.*, 1985). Il doit donc être déterminé lors d'expériences préliminaires et seul son respect garantit des résultats reproductibles. Cette durée d'équilibration est courte (2-3 minutes) voire instantanée pour les milieux liquides (boues activées, milieu lacustre) (Burbank, 1982). Bailey et Beauchamp (1971) ont mesuré le potentiel redox de différents horizons d'un sol limoneux argileux saturé en eau et nitrate et ont obtenu la meilleure reproductibilité en 10 mn d'équilibration. Dans le projet de norme ISO/DIS 11271: 1996 (F), établi pour les sols, le potentiel redox est mesuré une heure après l'introduction des électrodes dans le sol. Cette durée peut être plus courte (mais pas inférieure à 30 minutes) et uniquement si la différence entre 2 mesures successives à des intervalles de 10 minutes est inférieure à 2 mV.

Compte tenu des contraintes spécifiques aux études de terrain, en particulier pour établir des profils d'oxydoréduction nécessitant de nombreuses mesures, il faut choisir une durée de mesure suffisamment longue pour que les électrodes soient en équilibre avec le milieu, mais suffisamment courte pour que les mesures puissent être enchaînées sur une même carotte de sédiment sans que celle-ci évolue dans le temps.

La réponse des mini-électrodes décroît en fonction du temps de contact avec le sédiment mais après 5 minutes d'équilibration dans le sédiment, le potentiel redox varie linéairement avec le temps et son taux de variation est faible ($- 0,35 \text{ mV/min}$) (figure 2). La durée d'équilibration doit donc être supérieure à 5 minutes. Par sécurité, nous avons retenu un temps de contact de 10 minutes pour la suite des essais. Cette durée courte permet de multiplier les mesures en différents endroits et donc de pouvoir effectuer différents essais : établissement de profil d'oxydoréduction, effet temporel de perturbation...

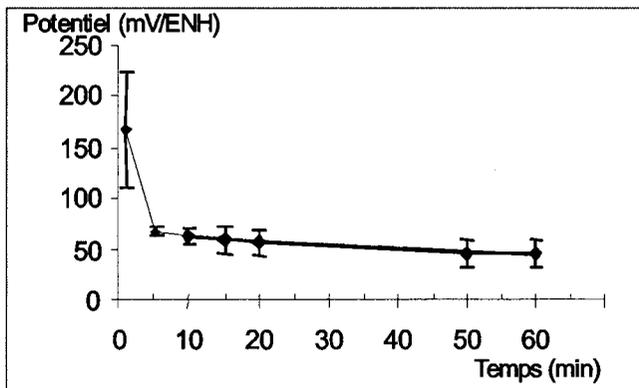


Figure 2 – Évolution temporelle du potentiel redox en sédiment (mesure à $- 5 \text{ cm}$ de la surface) mesuré par mini-électrodes. Dans la partie linéaire, l'équation de la droite est : $y = 64.7 - 0.35 \times t$, avec y en mV/ESH et t en minutes, ($R^2 = 0,9609$). Les barres d'erreurs représentent l'écart type ($n=4$).

3.1.2. Variabilité de la mesure du POR

Mesurer le POR avec un nombre maximum d'électrodes est toujours souhaitable mais n'est pas toujours réalisable. Pour Mueller *et al.* (1985), les environnements hétérogènes comme les sols ou les sédiments sont mieux caractérisés par la prise de plusieurs potentiels redox en des endroits différents plutôt qu'une seule, même mesurée avec précision. Pour un temps d'équilibration déterminé, et sur un sédiment parfaitement homogénéisé (mesure effectuée au laboratoire), la varia-

bilité de réponse des mini-électrodes est évaluée à l'aide de 2, 4 ou 8 électrodes (tableau 1). Les valeurs obtenues correspondent donc à la variabilité «intrinsèque» de notre système de mesure et l'emploi de 4 à 8 mini-électrodes permet une très bonne fiabilité de mesure du POR (écarts type respectivement de 7.2 et 4.9 % , pour une durée de mesure de 10 minutes).

Durées (min)	Coefficients de variation du POR en % avec		
	2 électrodes	4 électrodes	8 électrodes
5	9,0	6.4	4.6
10	9.2	7.2	4.9
15	10.4	8.5	5.5
20	11.5	9.4	6.2

Tableau 1 – Coefficients de variation maximum du potentiel redox (POR) pour un sédiment homogénéisé avec 2, 4 ou 8 électrodes, en fonction de leur temps de stabilisation.

Dans un sédiment en place, des écarts types se rapprochant de ces faibles valeurs de coefficients de variation prouveront l'homogénéité du milieu étudié (ainsi que le bon étalonnage des électrodes) et, à l'inverse, de plus grands coefficients de variation seront une indication de l'importance de l'hétérogénéité du sédiment et de l'existence de microzones de POR différent.

3.2. Application à la réalisation de profils de potentiel redox en fonction de la profondeur

Sur site, la mise en place de ce type de mesure est relativement lourde, liée à la nécessité de système de carottage et éventuellement de bateau. Il permet cependant une bonne évaluation des conditions redox de terrain, sur un plan vertical (profil de potentiel d'oxydoréduction, au moins pour les couches superficielles en sédiments fins, aux environs de 30-35 cm avec ce type de carottier) et sur un plan horizontal (variabilité locale), permettant ainsi d'identifier l'existence de zones réductrices ou oxydantes dans les dépôts sédimentaires (figure 3).

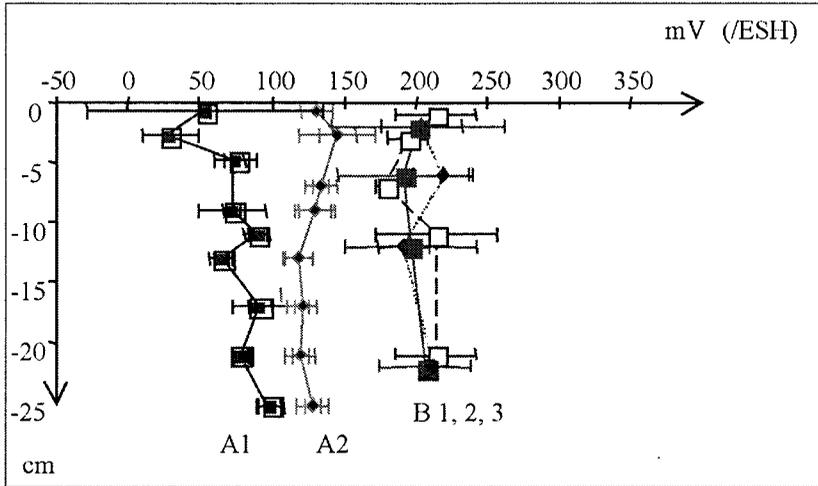


Figure 3 – Différents profils de potentiel d'oxydoréduction en sédiment de retenue.

Techniquement, la réalisation de ce type de profil redox sur une carotte de sédiment prend en moyenne entre 1 h 30 et 3 heures à raison de mesures effectuées sur 4 à 9 niveaux, avec 10 à 20 min de stabilisation. Pendant les mesures, le carottier était à température ambiante (environ 25 °C, lors du prélèvement), température nettement plus élevée qu'au fond de la retenue (température du sédiment : 10 °C). La carotte de sédiment se réchauffe donc progressivement (en moyenne 2 °C/heure, selon nos mesures). Si la mesure du redox est, en elle-même, peu influencée par la température (Héduit *et al.*, 1987), cette élévation de température peut, dans des cas extrêmes, stimuler la microflore des sédiments. L'activité microbienne résultante, par la production de substances réductrices, peut faire indirectement baisser le potentiel redox si la mesure dure trop longtemps.

La faisabilité technique des carottages et le temps disponible sur le terrain, nous ont conduit à utiliser, pour la réalisation des profils redox, 4 mini-électrodes par profondeur permettant de suivre 2 couches en parallèle, avec un temps d'équilibration des électrodes de 10 minutes.

Une des difficultés rencontrées lors de la mesure du potentiel redox dans les couches superficielles du sédiment est le risque de surestimation de celui-ci, provoquée par la perfusion de l'eau de colonne plus oxygénée que l'eau interstitielle, et présente au-dessus de la surface de la carotte de sédiment. Ceci se traduit par une incertitude de mesures important, pouvant atteindre 150 % (cf. figure 3, courbe A1, mesures en surface). Cependant les écarts types sur les

mesures de POR sont très souvent aux alentours de 10-20 % (figure 3) ceci étant satisfaisant pour une mesure en milieu aussi hétérogène que le sédiment. Les couches de sédiment sont de plus en plus homogènes avec la profondeur (> 10 cm), la variabilité des mesures se confondant alors pratiquement avec celle des électrodes.

Les POR moyens entre les 2 séries de carottes sont significativement différents entre A1 (84 ± 19 mV), A2 : 135 ± 8 mV et la série B (B1, B2, B3 : respectivement 203 ± 16 , 199 ± 6 et 207 ± 12 mV/ESH), et mettent en évidence l'hétérogénéité longitudinale du site étudié bien que les prélèvements aient été effectués dans une zone très restreinte de cette retenue.

Sur un plan biologique, ces valeurs de POR sont caractéristiques des zones de respiration anaérobie facultative permettant la réduction microbienne des nitrates (dénitrification) ou du manganèse (environ de + 100 à + 300 mV) ou la réduction du Fe (de - 100 à + 100 mV) (Salomons, 1995).

3.3. Remise en suspension/redéposition de sédiment et stabilisation du redox

La remise en suspension de sédiments entraîne une rupture brutale des équilibres physiques, chimiques et biologiques des sédiments (d'autant plus marquées si il y a une réoxygénation du sédiment par la colonne d'eau) qui se traduit en particulier par des modifications importantes du potentiel d'oxydoréduction...

Les conséquences sont multiples : changement de la spéciation chimique et relargage des contaminants métalliques (Montuelle *et al.*, 2001 ; Degtiareva et Elektorowicz, 2001 ; Zoumis *et al.*, 2001), changement dans les dynamiques des processus biogéochimiques (Fauvet *et al.*, 2001, Montuelle *et al.*, 1999). À une moindre échelle et avec une moindre intensité, les phénomènes de bioturbation modifient les flux d'interface eau/sédiment et les processus microbiens (Goni-Uribe *et al.*, 1999), mais aussi le POR dans les premiers centimètres de sédiment (selon les espèces de fouisseurs considérés) créant ainsi une mosaïque de microzones plus ou moins oxiques (Wang *et al.*, 2001). Ceci peut expliquer les variabilités spatiales mesurés par nos mini-électrodes (figure 3, profil A1, A2 et B1, 2, 3).

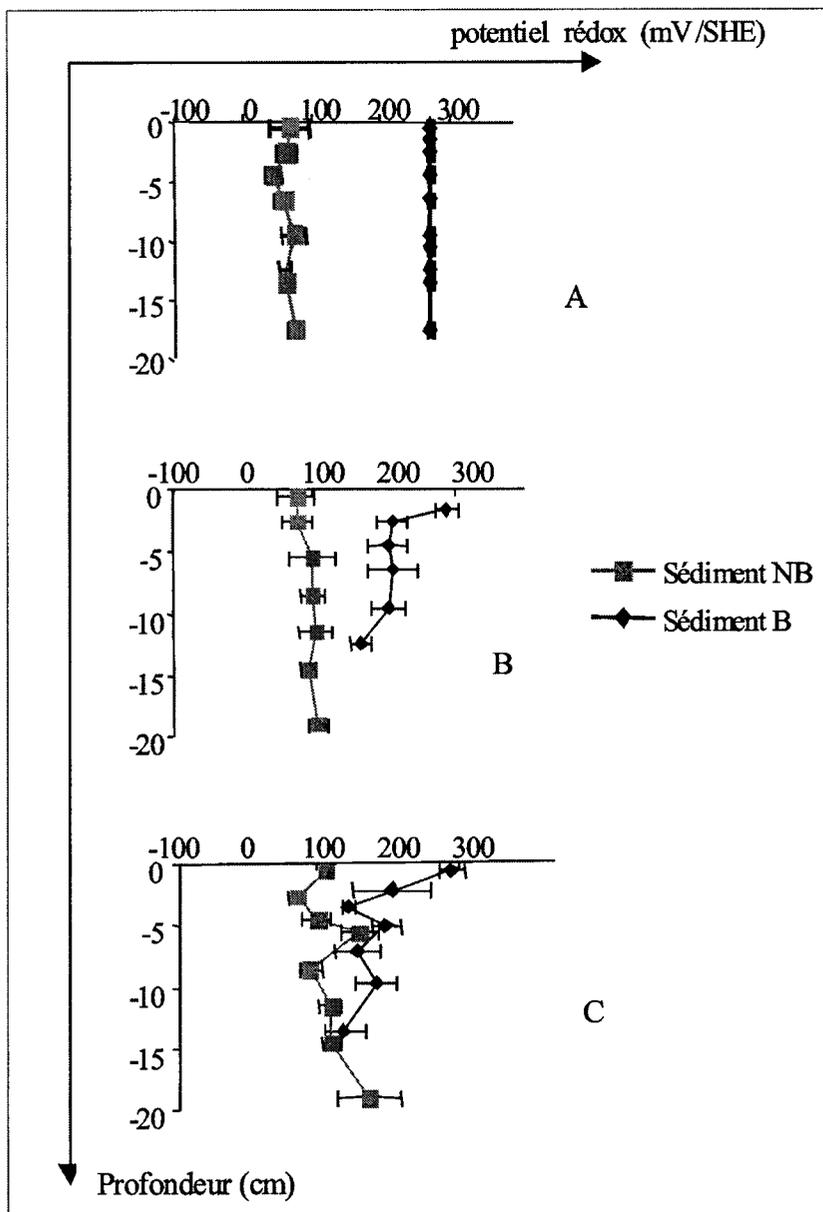


Figure 4 – Stabilisation de profil de potentiel d'oxydoréduction en fonction du temps.
 NB : sédiment non brassé (témoin) ; B : sédiment brassé puis redéposé.
 A, B, C = respectivement T₀, 3 semaines, 5 semaines de sédimentation.

Après redéposition du sédiment, et de façon progressive, de nouveaux équilibres chimiques et biologiques se réinstallent progressivement et de nouveaux gradients de concentrations sont créés. L'évolution du potentiel d'oxydoréduction traduit cette stabilisation graduelle des conditions environnementales au sein du sédiment (figure 4). Suite au brassage du sédiment, le POR passe de valeurs caractéristiques de l'oxydation des nitrates (et est en limite pour l'oxydation aérobie de la matière organique,...) à des valeurs décroissant progressivement et permettant la réinstallation de réactions d'oxydation du Fe (Salomons, 1995).

Dans ce cas d'étude, et en conditions de laboratoire, 5 semaines sont nécessaires pour revenir, pour les couches < 5 cm tout au moins, à des conditions sensiblement équivalentes à celles d'avant la remise en suspension. Les sédiments de surface (0-5 cm) restent à un POR plus élevé que le sédiment témoin non remobilisé et il n'y a pas de retour aux conditions d'équilibre antérieures. La remise en suspension d'un sédiment au sein d'une colonne d'eau oxygénée conduit donc, même après une phase de sédimentation et de stabilisation de plusieurs semaines, à des modifications notables et prolongées du POR. Potentiellement, ceci peut se traduire par des changements des processus biogéochimiques sédimentaires.

4. Conclusion

Bien que très couramment utilisé, le potentiel d'oxydoréduction reste une mesure relativement délicate à interpréter. Compte tenu de la variabilité inhérente à cette mesure et de la nécessité de perturber le moins possible le sédiment pour effectuer une mesure correcte, l'emploi de mini-électrodes ou de micro-électrodes semble très souhaitable. L'information obtenue doit cependant être considérée avec prudence compte tenu des nombreux facteurs susceptibles de modifier la valeur de ce potentiel. Ce paramètre permet de mettre en évidence la variabilité spatiale ou temporelle des micro-conditions environnementales sédimentaires, même au sein de sédiments que l'on pourrait *a priori* considérer comme homogènes (certaines retenues ou lacs, par exemple).

Les mini-électrodes semblent être ont un bon compromis entre électrode d'oxydoréduction classique et les micro-électrodes (coût, difficulté de mise en œuvre, sensibilité,...), en particulier pour une échelle d'étude ne nécessitant pas de caractérisation de profil redox inférieur au centimètre.

L'emploi complémentaire de systèmes de mesures en microcosmes permet d'aborder l'évolution des conditions de redox dans différentes conditions expérimentales : effet d'une séquence de remise en suspension et sédimentation par

exemple, pour appréhender le retour à des conditions d'équilibre (évolution en fonction du temps), ou pour étudier la structuration verticale avec la profondeur (hétérogénéité spatiale).

Références bibliographiques

Bourg A., Loch J.P.G., 1995, "Mobilization of heavy metals as affected by pH and redox conditions", in *Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments*, Salomons W. & Stigliani W.M. [Eds], Springer, Berlin, p.87-102.

Burbank N., 1982, ORP, a tool for process control ?, *Appl. On-line Anal. Instrum. Process Control*, Act. Sludge Process Control, 1st Meeting, Ann Arbor, Michigan.

Christensen P.B., Nielsen L.P., Revsbech N.P., Sorensen J., 1989, Microzonation of denitrification activity in stream sediments as studied with combined oxygen and nitrous oxide microsensor, *Appl. Environ. Microbiol.*, 55, 5, p.1234-1241.

Christensen T.H., Bjerg P.L., Bawart S.A., Jakobsen R., Heron G., Albrechtsen H.J., 2000, Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes, *J. Contam. Hydrol.*, 45, p.165-241.

Degtiareva A., Elektorowicz M., 2001, Change in the water quality of industrial channels due to resuspension of sediments contaminated with heavy metals, *Wat. Sci. Technol.*, 1, 2, p.27-35.

De Wit R., 1995, Measurements of sedimentary gradients of pore water species, by use of microelectrodes. Calculations of microbial metabolic processes in the sediments, *Oceanis*, 21, 1, p.287-297.

Fauvet G., Claret C., Marmonnier P., 2001, Influence of benthic and interstitial processes nutrient changes along a regulated reach of a large river (Rhône River, France), *Hydrobiologia*, 445, p.121-131.

Fosberg C., 1989, Importance of sediments in understanding nutrient cyclings in lakes, *Hydrobiologia*, 176/177, p.263-277.

Gaillard J-F., 1995, « Limnologie chimique : processus et principes », in *Limnologie général*, Pourriot R. et Meybeck M. [Eds], collection d'écologie, Masson, p.115-156.

Goni-Urriza M., de Montaudoin X., Guyonneaud R., Bachelet G., de Wit R., 1999, Effect of macrofaunal bioturbation on bacterial distribution in marine sandy sediments, with special reference to sulphur-oxidising bacteria *J. Sea Res.*, 41, p.269-279.

Hamilton-Taylor J., Davison W., 1995, "Redox-driven cycling of trace elements in lakes", in *Physics and chemistry of lakes*, Lerman, Imoden et Gat [Eds], Springer-Verlag, p.217-264.

Héduit A., Coquery M., Thevenot D., 1987, Potentiel d'oxydoréduction en épuration biologiques : méthode de mesure et applications, *Tech. Sci. Meth.*, 5, p.219-226.

Jorgensen B.B., Des Marais D.J., 1990, The diffusive boundary layer of sediments : oxygen microgradients over a microbial mats, *Limnol. Oceanogr.*, 35, 6, p.1343-1355.

Michard G., 1989, *Équilibres chimiques dans les eaux naturelles*, collection Sciences et Techniques, PubliSud, 357 p.

Meijer L.E., Avnimelech Y., 1999, On the use of microelectrodes in fish pond sediment, *Aquacult. Engineer.*, 21, p.71-83.

Montuelle B., Lensi R., Pidello A., 1999, Effects of remobilization on sediment structure and associated microbial activities, 8th International Symposium on the Interactions between sediment and water, Beijing, Oct. 1999, p.104.

Montuelle B., Garric J., Bonnet C., 2001, Évaluation de la qualité des sédiments : application à des sédiments de retenue, *La Houille Blanche*, 6/7, p. 67-71.

Mueller S.C., Stoltz L.H., Fick G., 1985, Constructing and screening platinum micro-electrodes for measuring soil redox potential, *Soil Sci.*, 139, 6, p.558-560.

Ramade F., 1998, *Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau, biogéochimie et écologie des eaux continentales et littorales*, Ediscience International, p.541.

Revsbech N.P., Jorgensen B.B., 1986, Micro-electrodes: their use in microbial ecology, *Adv. Microb. Ecol.*, 9, p.293-352.

Salomons W., 1995, Long-term strategies for handling contaminated sites and large-scale areas, in *Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments*, Salomons W. & Stigliani W.M. [Eds], Springer, Berlin, p.1-30.

Stumm W., 1992, *Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*, John Wiley & Sons, Inc, 428 p.

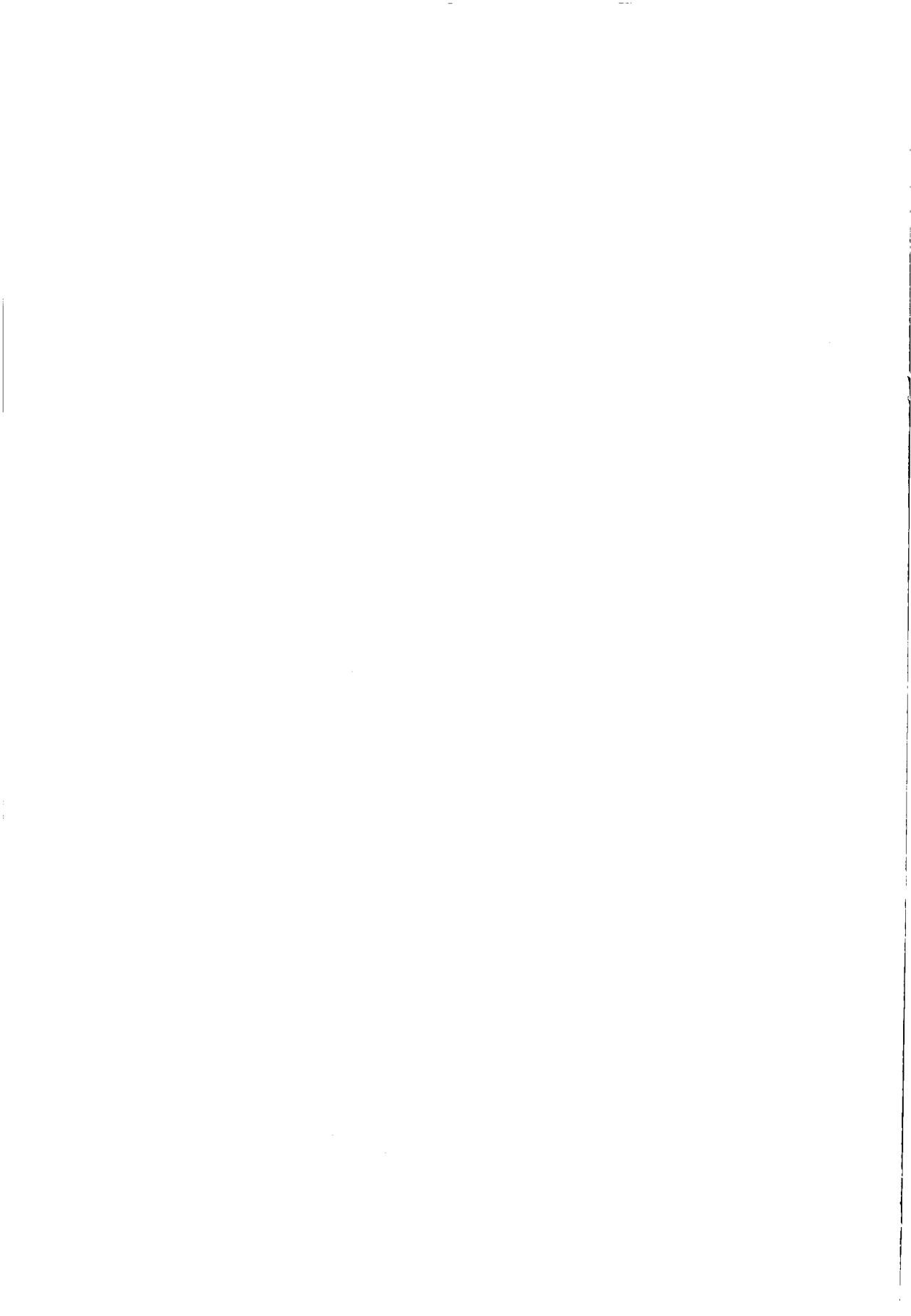
Stumm W., Morgan J.J., 1996, *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*, Wiley InterScience, 3^e dition, 1005 p.

Wang F., Tessier A., Hare L., 2001, Oxygen measurements in the burrows of freshwater insects, *Freshwat. Biol.*, 46,3, p.317-327.

Zoumis T., Schmidt A., Grigorova L., Calmano W., 2001, Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation, *Sci. Tot. Environ.*, 266, p.195-202.

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre du programme de recherche ECOSED (écotoxicité des sédiments), sur un cofinancement d'EDF et du Cemagref.



Chapitre VI

Comportement des métaux durant une remise en suspension de sédiment et après redéposition

Jean-Louis Roulier, Hélène Percherancier

*Unité de recherche Qualité des eaux et prévention des pollutions
Cemagref, groupement de Lyon
3 bis, quai Chauveau, CP 220 – 69336 LYON cedex 09*

1. Introduction	153
2. Associations géochimiques dans les sédiments.....	154
2.1. Phases sédimentaires de contrôle des métaux	154
2.2. Partage eau/sédiment	155
2.3. Spéciation.....	155
2.3.1. Spéciation de phases et d'espèces	155
2.3.2. Protocoles de spéciation de phases.....	157
3. Impacts de perturbations sur les sédiments et les métaux associés	159
3.1. Action du pH	161
3.2. Action du potentiel d'oxydoréduction	161
3.3. Action du pH et du potentiel d'oxydoréduction	161
4. Conséquences d'une remise en suspension de sédiments	162
4.1. Simulation de remise en suspension	162
4.2. Suivi de la restratification du sédiment après redéposition	163
4.3. Impacts du brassage à court terme	164
4.3.1. Évolution de la physico-chimie des sédiments	164
4.3.2. Comportement des éléments majeurs et des métaux-trace....	165
4.4. Impacts à moyen terme dans le sédiment redéposé	170
4.4.1. Évolution de la physico-chimie des sédiments	170
4.4.2. Comportement des éléments majeurs et des métaux-trace....	171

4.5. Étude expérimentale des conséquences d'une remise en suspension	
de sédiment.....	173
4.5.1. Introduction.....	173
4.5.2. Matériels et méthodes.....	173
4.5.2.1. Site d'étude, prélèvements et conditionnement	173
4.5.2.2. Protocole expérimental	174
4.5.2.3. Mesures et préparation des échantillons	174
4.5.2.4. Méthodes analytiques	175
4.5.2.5. Extractions séquentielles.....	175
4.5.3. Résultats.....	176
4.5.3.1. Caractéristiques générales du sédiment	176
4.5.3.2. Conséquences de la remobilisation	177
4.5.3.3. Changement de partage eau/sédiment des métaux....	178
4.5.3.4. Changement de spéciation particulaire de Fe	179
4.5.3.5. Changement de spéciation particulaire de As.....	181
4.5.3.6. Changement de spéciation particulaire de Pb.....	182
4.5.3.7. Changement de spéciation particulaire de Cd.....	183
4.5.4. Conclusion de l'étude expérimentale	185
5. Conclusions et perspectives	186
6. Références bibliographiques	187

Chapitre VI

Comportement des métaux durant une remise en suspension de sédiment et après redéposition

Jean-Louis Roulier, Hélène Percherancier

*Unité de recherche Qualité des eaux et prévention des pollutions
Cemagref, groupement de Lyon
3 bis, quai Chauveau, CP 220 – 69336 LYON cedex 09*

1. Introduction	153
2. Associations géochimiques dans les sédiments.....	154
2.1. Phases sédimentaires de contrôle des métaux	154
2.2. Partage eau/sédiment	155
2.3. Spéciation	155
2.3.1. Spéciation de phases et d'espèces	155
2.3.2. Protocoles de spéciation de phases	157
3. Impacts de perturbations sur les sédiments et les métaux associés	159
3.1. Action du pH	161
3.2. Action du potentiel d'oxydoréduction	161
3.3. Action du pH et du potentiel d'oxydoréduction	161
4. Conséquences d'une remise en suspension de sédiments	162
4.1. Simulation de remise en suspension	162
4.2. Suivi de la restratification du sédiment après redéposition	163
4.3. Impacts du brassage à court terme	164
4.3.1. Évolution de la physico-chimie des sédiments	164
4.3.2. Comportement des éléments majeurs et des métaux-trace....	165
4.4. Impacts à moyen terme dans le sédiment redéposé	170
4.4.1. Évolution de la physico-chimie des sédiments	170
4.4.2. Comportement des éléments majeurs et des métaux-trace....	171

4.5. Étude expérimentale des conséquences d'une remise en suspension	173
de sédiment.....	173
4.5.1. Introduction.....	173
4.5.2. Matériels et méthodes.....	173
4.5.2.1. Site d'étude, prélèvements et conditionnement	173
4.5.2.2. Protocole expérimental	174
4.5.2.3. Mesures et préparation des échantillons	174
4.5.2.4. Méthodes analytiques	175
4.5.2.5. Extractions séquentielles.....	175
4.5.3. Résultats.....	176
4.5.3.1. Caractéristiques générales du sédiment	176
4.5.3.2. Conséquences de la remobilisation	177
4.5.3.3. Changement de partage eau/sédiment des métaux....	178
4.5.3.4. Changement de spéciation particulaire de Fe	179
4.5.3.5. Changement de spéciation particulaire de As.....	181
4.5.3.6. Changement de spéciation particulaire de Pb.....	182
4.5.3.7. Changement de spéciation particulaire de Cd.....	183
4.5.4. Conclusion de l'étude expérimentale	185
5. Conclusions et perspectives	186
6. Références bibliographiques	187

1. Introduction

Dans les systèmes aquatiques, les sédiments sont très étudiés pour leur rôle d'indicateur de contamination du milieu, à cause de leur pouvoir de fixation des polluants. Plus de 90 % des métaux lourds rejetés dans ces écosystèmes sont piégés dans la matrice sédimentaire (Calmano *et al.*, 1993). Si les sédiments peuvent être considérés comme des pièges pour les métaux lourds, ils représentent également une source potentielle de pollution dont il est nécessaire de tenir compte pour la gestion des milieux aquatiques. Beaucoup d'informations sont disponibles sur le piégeage des métaux, mais les études sur les échanges métalliques entre eau et particules sont moins nombreuses et celles portant sur ces échanges lors de périodes de remise en suspension de sédiment sont encore plus rares (Saulnier et Mucci, 2000). Il est nécessaire de s'appuyer sur de bonnes connaissances des mécanismes impliqués dans les échanges si l'on veut apprécier les risques de relargage des métaux dans l'eau lors de ces événements (Brassard *et al.*, 1994 ; Simpson *et al.*, 1998).

Le comportement d'un métal-trace est sous la dépendance des associations qu'il contracte avec différentes phases piègeantes du sédiment : matière organique, hydroxydes amorphes de fer et de manganèse, sulfures, carbonates. Ces phases que l'on peut appeler facteurs de contrôle directs sont elles-mêmes sous la dépendance de facteurs de contrôle indirects qui orientent leurs formes chimiques, voire conditionnent leurs présences. Il s'agit de paramètres du milieu : pH, concentration en oxygène dissous, potentiel d'oxydoréduction, activité microbienne¹. Les variations saisonnières de qualité des milieux récepteurs, et plus encore les perturbations telles les remises en suspension de particules vont agir directement sur les paramètres précités et entraîner des évolutions de la matrice sédimentaire (particules et eau interstitielle) mais également du compartiment biotique (végétaux, animaux, micro-organismes). En effet, certains composés présents dans les phases sédimentaires peuvent être affectés par les perturbations : matières organiques dégradables, oxydes ou sulfures amorphes (Wainright et Hopkinson, 1997 ; Simpson *et al.*, 1998). Ces évolutions entraînent des variations d'associations géochimiques des métaux présents (Calmano *et al.*, 1994 ; Saulnier et Mucci, 2000). Il existe deux manières de mesurer les conséquences des perturbations : à partir d'échantillonnage de terrain avant et après l'événement étudié, mais également par simulations de laboratoire en conditions contrôlées (Hirst et Aston, 1983 ; Petersen *et al.*, 1996).

¹ Ces paramètres sont en forte interdépendance.

Dans cet article, nous présenterons d'abord les associations géochimiques dans le sédiment et les implications en termes de partage eau/particules et de spéciation des métaux. Nous verrons ensuite les conséquences de variations de facteurs de contrôle sur ces associations. Enfin, après l'exposé des processus impliqués lors de la remise en suspension de sédiment et des effets à court et à moyen terme, une fois le sédiment redéposé, nous présenterons les résultats d'une étude expérimentale de brassage-redéposition d'un sédiment de retenue hydroélectrique.

2. Associations géochimiques dans les sédiments

2.1. Phases sédimentaires de contrôle des métaux

Les métaux (et les métalloïdes²), une fois introduits dans le sédiment, se répartissent dans les différents compartiments de celui-ci, à savoir, dans l'eau interstitielle, dans la phase particulaire et, au sein de celle-ci, entre les fractions minérales et organiques et les organismes vivants. Le comportement de ces éléments est profondément affecté par la présence de surfaces solides (Honeyman et Santschi, 1988) et la teneur en contaminants dans l'eau interstitielle est, en général, inférieure de plusieurs ordres de grandeur à celle trouvée dans les particules (Warren, 1981).

Plusieurs mécanismes gouvernent leur accumulation dans la phase particulaire des sédiments.

Les contaminants peuvent être :

- adsorbés à la surface des particules minérales et de la matière organique particulaire (vivante ou morte),
- précipités sous la forme de composés purs (oxydes, sulfures) ou copécipités avec les oxydes et hydroxydes de fer et/ou de manganèse, les carbonates d'éléments majeurs, et les sulfures de fer et manganèse,
- absorbés par la matière organique vivante,
- incorporés dans les réseaux des minéraux cristallins.

D'autres mécanismes vont concurrencer le transfert vers les phases solides en stabilisant les contaminants en phase dissoute : la formation de complexes avec

² Corps simples qui ont des propriétés métalliques mais qui forment avec l'oxygène des composés acides ou neutres, ainsi que des composés amphotères. On les appelle également des non-métaux.

des ligands organiques ou inorganiques maintient, ainsi, en solution les métaux et les métalloïdes (Förstner, 1982 ; Tessier et Campbell, 1988).

Les mécanismes d'adsorption (sur les oxyhydroxydes métalliques, la matière organique) sont des phénomènes dominants en milieu oxygène tandis que les réactions de précipitation et la formation de sulfures métalliques prévalent en anoxie (Tessier et Campbell, 1988 ; Morse *et al.*, 1987).

2.2. Partage eau/sédiment

Le partage traduit la faculté d'un métal à être sorbé sur les particules ou à demeurer en solution. Le carbone organique, les oxydes de fer et ceux de manganèse ainsi que les sulfures sont les phases importantes de rétention par les particules, alors que le carbone organique dissous favorise le maintien en solution³.

2.3. Spéciation

2.3.1. Spéciation de phases et d'espèces

Bien que la détermination du partage métallique soit très utile, elle ne donne que peu d'indications sur la mobilité ou sur la biodisponibilité des métaux toxiques. La détermination de leur spéciation permet d'apporter des éléments de réponse supplémentaires. Encore faut-il la définir, sachant que cette notion a évolué au cours des années, d'ailleurs de façon assez parallèle au développement des sciences analytiques (Groupe Chimie et Écologie, 1997). L' IUPAC (2000) note que le terme « spéciation » a été employé dans différents sens et recommande qu'il ne soit utilisé que pour indiquer la distribution de formes chimiques spécifiques d'un élément dans un échantillon ou une matrice. Il faut alors employer le terme « analyse de spéciation » pour se référer à l'activité analytique d'identification et/ou de quantification d'une ou de plusieurs espèces chimiques dans un échantillon et « fractionnement » pour des processus de classification d'un analyte en fonction de propriétés physiques ou chimiques. En appliquant ces définitions, on peut aisément parler de spéciation d'espèces (de formes chimiques bien identifiées). La notion de spéciation de phases permettait de caractériser le métal par rapport aux phases du sol (ou du sédiment) auxquelles il était lié, par le biais de procédures d'extraction séquentielle. Elle a été largement utilisée à une époque où les moyens analytiques ne permettaient pas

³ Les facteurs déterminant le partage et les moyens de modélisation du coefficient de partage sont discutés en détail dans l'article « Partage eau/sédiment des polluants ».

d'identifier avec précision les espèces chimiques présentes (Groupe Chimie et Écologie, 1997). En toute rigueur, ce terme ne devrait donc plus être employé mais nous le conserverons dans ce texte pour des raisons pratiques car cette procédure analytique permet d'évaluer le comportement de métaux présents sous forme particulaire, dans différentes conditions physico-chimiques.

Les moyens mis en œuvre pour l'analyse de spéciation sont différents selon le type de milieu : solution (eau de surface, eau interstitielle extraite) ou phase solide (sédiment brut ou particules après élimination de l'eau interstitielle, matières en suspension,...) (tableau 1).

Analyse de spéciation de phases et fractionnement		Analyse de spéciation d'espèces	
Phases particulaires	Eaux de surface Eaux interstitielles	Phases particulaires	Eaux de surface Eaux interstitielles
<p>Méthodes chimiques :</p> <ul style="list-style-type: none"> – extractions solide-liquide séquentielles. Application directe ou après séparation par taille ou densité ; – détermination de métaux liés à des phases de piégeage : hydroxydes de fer, matière organique, sulfures volatils (AVS). 	<p>Méthodes physiques :</p> <ul style="list-style-type: none"> – séparation d'après la taille (filtration, ultrafiltration, dialyse) ; – technique par gradient de diffusion en couche mince et recueil sur résine échangeuse (DGT).⁴ 	<p>Méthodes physiques :</p> <ul style="list-style-type: none"> – rayons X, – microsondes électroniques, – EXAFS⁵. 	<p>Séparation basée sur la réactivité :</p> <ul style="list-style-type: none"> – méthodes électrochimiques : <ul style="list-style-type: none"> • potentiométrie (électrodes ioniques), • voltampérométrie (polarographie) ; – méthodes spectrophotométriques d'absorption moléculaire ; – résines échangeuses d'ions ou résines avec chélatants, couplées aux techniques spectrales ou électrochimiques ; – technique DGT.
Approche thermodynamique (logiciels de spéciation)			

Tableau 1 – Les méthodes de spéciation.

⁴ Cette méthode DGT (*Diffusive Gradient in Thin films*) permet de séparer les formes métalliques en fonction de leur taille (fractionnement). Seuls les ions métalliques « libres » ou liés à des complexes labiles sont piégés par la résine (spéciation d'espèces) (Davison et Zhang, 1994 ; Zhang et Davison, 1995).

⁵ EXAFS : *Extended X-ray Absorption Fine Structure*.

2.3.2. Protocoles de spéciation de phases

Ces méthodes sont basées sur des combinaisons d'attaques chimiques. La première extraction est la moins puissante, puis la force des réactifs suivants augmente progressivement. Les extractions sont successives ou effectuées en parallèle sur différentes aliquotes d'un même échantillon solide.

Différentes nomenclatures existent pour désigner les fractions extraites. La nomenclature la plus ancienne est basée sur la nature des phases extraites ; on distingue des phases métalliques associées aux oxydes de fer et manganèse, à la matière organique et aux sulfures... Actuellement, les noms des phases extraites sont dérivés selon le type de réactions mises en jeu pendant l'extraction et l'on distingue ainsi :

- la fraction « échangeable » qui regroupe les métaux adsorbés physiquement (adsorption non spécifique) facilement remobilisable par échange d'ions ;
- la fraction « acido-soluble » remobilisable lors d'une diminution du pH (métaux liés aux carbonates) ;
- la fraction « réductible » extraite par une diminution du potentiel redox (métaux liés aux oxydes métalliques : fer, manganèse, aluminium) ;
- la fraction « oxydable » contenant les métaux liés à la matière organique pour les sédiments oxiques, et à la matière organique et aux sulfures pour les sédiments anoxiques ;
- la fraction « résiduelle », obtenue par attaque chimique très puissante, comporte les métaux faisant partie intégrante de la matrice solide.

Les réactifs employés pour extraire les métaux liés aux fractions spécifiques du sédiment sont de natures diverses (électrolytes concentrés, acides faibles, oxydants, réducteurs, agents complexants, acides minéraux forts) et pour chaque étape, de nombreux réactifs peuvent être utilisés. Pickering (1986) les a comparés entre eux. Les différents extractants utilisés pour une même fraction ont, en général, une capacité d'extraction comparable.

Les protocoles ne sont pas aussi spécifiques qu'il est parfois annoncé (Förstner, 1982). Aucun réactif n'est sélectif dans l'absolu et les pourcentages de phases extraites reflètent l'ordre de réalisation des extractions du protocole (Pickering, 1986). L'efficacité de l'extraction dépend de la nature du sédiment et du métal étudié ; et les rendements d'extraction sont influencés par la durée des étapes d'extraction, la température, et par le ratio : solide/volume de réactif d'extraction (Tessier et Campbell, 1988). Des réadsorptions de métaux peuvent avoir

lieu après une extraction (Rendell *et al.*, 1980 in Förstner, 1982). Pour Wallmann *et al.* (1993), ces réadsorptions postextractions ne biaisent pas les résultats et sont moins importantes dans les sédiments naturels que dans les sédiments artificiels reconstitués (Belzile *et al.*, 1989).

Les schémas de spéciation ont d'abord été développés pour les sédiments oxiques, et leurs applications à des sédiments anoxiques sans adapter le mode opératoire conduit à des résultats surprenants (Harrington *et al.*, 1999). C'est ainsi que pour les sédiments anoxiques extraits d'un lac eutrophe, Horowitz *et al.* (1993) (in Harrington *et al.*, 1999) ont trouvé que la majorité des métaux étaient associés à la phase réductible en utilisant un protocole opératoire pour sédiments oxiques, alors que pour Harrington *et al.* (1998), les métaux de ce sédiment étaient associés essentiellement à la phase oxydable c'est-à-dire aux sulfures dont certains composés sont très facilement oxydables à l'air libre. De plus, Horowitz *et al.* (1993) avaient aussi remarqué que la majorité des métaux étaient contenus dans la fraction la plus fine du sédiment (la plus facilement oxydable), et qu'un anneau d'oxydes entouraient la plupart des grosses particules. Ces observations sont la preuve d'oxydations intervenues après les prélèvements du sédiment. La détermination de la spéciation des métaux de sédiments anoxiques doit être réalisée sous flux d'azote dans une boîte à gants avec des réactifs désoxygénés (Harrington *et al.*, 1999). L'aération des sédiments anoxiques pendant les extractions séquentielles peut augmenter la mobilité (donc l'extractibilité) de certains métaux comme Pb, Cu, Zn, Cd, Ni et diminuer celle de Cr, Fe, Mn (Pickering, 1986).

Les protocoles de spéciation de phases sont des outils qui permettent de déterminer les fractions de métaux susceptibles d'être mobilisés par les processus naturels ou artificiels. Même si les résultats fournis par ces méthodes opérationnelles sont difficiles à interpréter, Tessier et Campbell (1991) estiment que ce sont ces outils qui fournissent le plus d'informations sur la mobilité et la disponibilité potentielle des métaux particuliers.

Les méthodes physiques d'analyse de spéciation possèdent l'avantage d'être non destructives mais leurs médiocres limites de détection en limitent l'usage à l'heure actuelle. La nouvelle technique EXAFS apparaît prometteuse. Bien que peu sensible aux minéraux argileux, elle l'est aux composés non ou mal cristallisés et possède une limite de détection très basse (quelques dizaines de ppm). Couplée à des analyses à l'échelle du micron et à des fractionnements chimiques, elle permet de localiser et d'identifier les formes d'association des métaux. Elle pourra peut être à terme permettre de vérifier la sélectivité des réactifs des extractions séquentielles.

La modélisation thermodynamique pour prédire la spéciation d'espèces fait l'objet de développements importants depuis de nombreuses années. Le principe en est le suivant : un métal sous forme ionique est en équilibre chimique avec les complexes qu'il forme avec les différents ligands inorganiques et organiques présents. Il est à noter que ces derniers peuvent être en phase dissoute ou être des solides qui possèdent des capacités de complexation de par leurs sites de surface. Si l'on connaît les constantes de stabilité des complexes de l'élément et les concentrations des espèces libres (métaux, ligands et sites de surface), alors la répartition des formes chimiques peut être calculée en écrivant des balances de masse et en résolvant les systèmes d'équations. La validité de la méthode est fondée sur l'hypothèse que le système est à l'équilibre, ce qui n'est pas forcément le cas dans le milieu naturel. Des logiciels largement utilisés (par exemple MINEQL⁺, WHAM, MINTEQA2,...) diffèrent de par leur capacité à intégrer correctement les interactions avec les matières organiques (tout au moins les substances humiques), les phénomènes de précipitation et de réactions de surface. Il n'existe pas de « meilleur » code de spéciation, mais il est important d'utiliser celui pour l'usage particulier duquel il a été bâti.

L'utilisation de modèles géochimiques est de plus en plus fréquente pour prédire le comportement des métaux dans les sédiments oxiques mais ils nécessitent encore à l'heure actuelle des améliorations pour que leur emploi vienne concurrencer les protocoles de spéciation de phases pour les sédiments anoxiques (Chapman, 1998).

3. Impacts de perturbations sur les sédiments et les métaux associés

Les sédiments en place peuvent être soumis à des perturbations de type physique (crues, dragages, vidanges de barrage, remises en suspension dans les voies navigables) ou chimique lors de modifications anthropiques du milieu aquatique (drainages acides, apports d'agent complexant). Ces perturbations créent des déséquilibres et des modifications de la physico-chimie et de la biologie des sédiments avec comme conséquences des changements dans le partage, la spéciation et éventuellement la biodisponibilité des métaux.

Les perturbations vont engendrer des réactions acido-basiques (variation de pH), des réactions d'oxydoréduction (variation de la concentration en oxygène du milieu), des complexations (apport de substances complexantes d'origine naturelle ou de synthèse), se traduisant pour les métaux-trace par des précipitations, dissolutions, des adsorptions ou des désorptions. Ces réactions sont majoritairement réversibles et les paramètres du milieu (acidité, potentiel d'oxydo-

réduction,...) peuvent orienter le comportement des métaux dans le sens d'une rétention par le sédiment ou à l'inverse d'un relargage à partir de celui-ci vers l'eau (tableau 2).

Changements environnementaux	Phénomènes impliqués	Conséquences
Acidification	- Dissolution des carbonates, sulfures, oxydes - Désorption métallique	Relargage Relargage
Alcalinisation	- Formation de carbonates, oxydes - Adsorption métallique	Rétention Rétention
Conditions oxydantes	- Oxydation des matières organiques → acidification → désorption métallique - Oxydation des sulfures → acidification - Oxydation de Fe II - Oxydation de NH ₄ ⁺ → acidification	Relargage Relargage Rétention Relargage
Conditions réductrices	- Réduction de l'oxygène, des nitrates → acidification - Réduction des oxydes et hydroxydes de Fe et/ou de Mn - Réduction des sulfates en sulfures	Relargage Relargage Rétention
Apports de complexants	- Désorption métallique - Complexation dissoute	Relargage Relargage

Tableau 2 – Influence des conditions du milieu sur le comportement des métaux.

Le pH et le potentiel d'oxydoréduction sont les variables maîtresses qui contrôlent à court terme le relargage vers la phase aqueuse des polluants stockés dans les phases sédimentaires, ce qui provoque la dispersion dans l'environnement et augmente la biodisponibilité. Le changement de pH et de potentiel d'oxydo-réduction dans les sédiments dépend de trois facteurs principaux (Bourg et Loch, 1995) :

- la vulnérabilité du sédiment, que l'on peut définir comme la faculté à résister à des variations de pH et de Eh,
- les apports de polluants et de donneurs et accepteurs de protons et d'électrons,
- les pratiques environnementales pouvant induire des changements de solubilité des espèces chimiques stockées.

3.1. Action du pH

Les cations métalliques tendent à s'adsorber et à précipiter quand le pH augmente, à l'inverse des oxyanions (métaux de transition et métalloïdes) qui sont désorbés dans ce cas. Les précipitations proviennent principalement des ions hydroxydes ou carbonates présents dans le milieu. Cependant les cations de métaux lourds fortement complexés par la matière organique dissoute (par exemple : Cu et Pb) se comportent comme des anions quand la solubilité du métal est contrôlée par celle de la matière organique (Bourg et Schindler, 1985). Selon la nature du métal et les concentrations relatives de celui-ci, de la matière organique et de la phase adsorbante, la solubilité des cations métalliques peut varier depuis un contrôle strict par l'interaction directe avec une surface inorganique (comportement cationique) à une dépendance de la sorption et de la solubilité contrôlée par la matière organique (comportement anionique).

3.2. Action du potentiel d'oxydoréduction⁶

Les conditions d'oxydoréduction peuvent influencer directement le comportement des métaux et des métalloïdes en jouant sur la valence de l'élément [exemple de Fe (II) / Fe (III) ou de Cr (III) / Cr (VI)]. La mobilité de ces contaminants peut également dépendre du potentiel d'oxydoréduction d'une manière indirecte. L'interaction avec des phases piégeantes sensibles au potentiel d'oxydoréduction telles que les oxydes et les sulfures de fer et de manganèse a un rôle déterminant dans le contrôle du partage des métaux et des métalloïdes dans le sédiment.

3.3. Action du pH et du potentiel d'oxydoréduction

Beaucoup de couples d'oxydoréduction mettent en jeu non seulement des électrons, mais également des protons avec souvent un changement de forme chimique. Par exemple le chrome peut précipiter en $\text{Cr}(\text{OH})_3$ dans un environnement réducteur et en pH neutre à légèrement alcalin. Dans ces mêmes conditions de pH, un milieu plus oxydant entraîne une solubilisation sous forme de chromate (CrO_4^{2-}). L'action couplée du pH et du potentiel d'oxydoréduction selon les métaux et le type d'environnement peut être illustrée par Zn, Pb, Cu et Cd. Lors du passage de conditions réductrices à oxydantes, une baisse de pH consécutive à l'oxydation de sulfures peut rendre Pb et Cu mobiles, alors que Zn, Cd le sont déjà en milieu neutre (Förstner, 1995).

⁶ On se référera à l'article de A. Pidello dans ce même ouvrage.

4. Conséquences d'une remise en suspension de sédiments

Les sédiments pollués sont généralement riches en matière organique et ils deviennent anoxiques dès les premiers millimètres de profondeur du fait d'une intense activité microbienne. Ils peuvent être périodiquement sujets à des remises en suspension résultant de phénomènes naturels (crues, marées) ou provoquées par l'homme (chasses ou vidanges de barrages, curages ou dragages de canaux et de ports). Pour cette raison, les conséquences d'une remise en suspension sont essentiellement étudiées pour les sédiments anoxiques dans une colonne d'eau en général oxygénée (Hirst et Aston, 1983 ; Calmano *et al.*, 1994). Les remises en suspension de sédiments oxiques sont plus rarement étudiées car elles sont moins préjudiciables à l'environnement étant à l'origine de relargages moindres de métaux et autres éléments indésirables (matière organique, azote ammoniacal,...).

Il faut distinguer deux types de conséquences sur le sédiment : les effets à court terme constatés lors de la période de brassage, et ceux à plus long terme après redéposition des particules sédimentaires.

4.1. Simulation de remise en suspension

La cinétique des échanges eau-particules peut être suivie au laboratoire dans des réacteurs éventuellement munis de régulations. Les effets de la remise en suspension peuvent être appréciés de manière plus ou moins sophistiquée : par simple analyse d'eau à la suite du mélange solide-liquide (test d'éluvation standardisé), par mesures du coefficient de partage avant brassage, et de « pseudo-partage » (car non mesuré à l'équilibre) après brassage et comparaison des spéciations.

La simulation de brassage sédiment/eau peut être réalisée de plusieurs manières, soit avec un système d'agitation simple mécanique ou magnétique, soit en réacteurs de laboratoire, munis de sondes et de moyens de régulation du taux d'oxygène, du pH et de la température (Gambrell *et al.*, 1980 ; Hirst et Aston, 1983 ; Roulier *et al.*, 1998). Ce dispositif permet d'étudier les échanges en conditions contrôlées mais ne peut reproduire la réalité complexe du sédiment brassé en constante évolution granulométrique, dans de l'eau sans cesse renouvelée (figure 1).

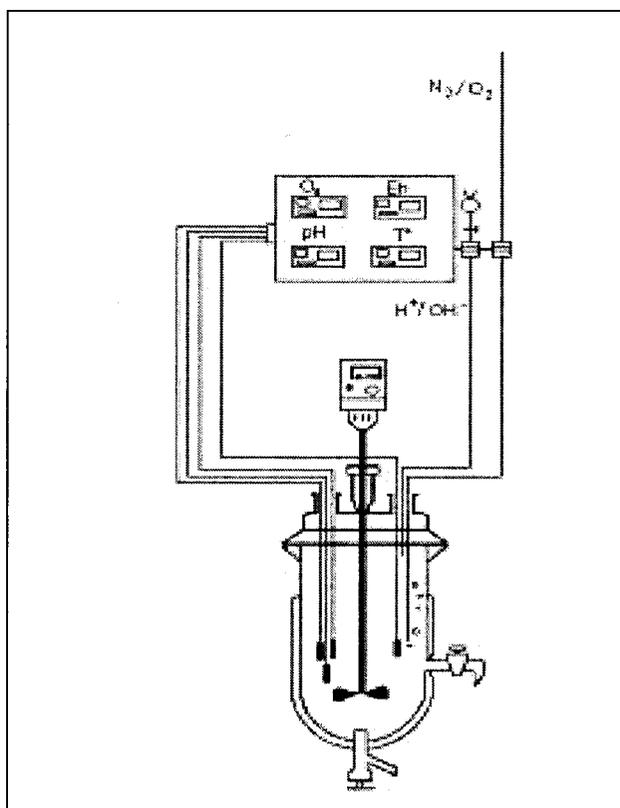


Figure 1 – Schéma d'un réacteur de brassage (Cemagref).

La fixation de paramètres permet de simuler des situations bien tranchées : par exemple la formation et la maturation d'un bouchon vaseux en fond de retenue hydroélectrique (brassage en anoxie) et la réoxygénation des particules rejetées à l'aval du barrage (réintroduction d'oxygène). L'étude de l'incidence de la température sur la dynamique des métaux peut être également un facteur à prendre en compte pour fixer la période de vidange de retenues.

4.2. Suivi de la restratification du sédiment après redéposition

Après la période de brassage, et si l'on veut en suivre les conséquences à plus long terme, il est nécessaire de récupérer le sédiment pour le déposer dans des systèmes particuliers conçus pour suivre sa restratification. Selon la quantité de particules sédimentaires à collecter, différents types de protocoles peuvent être employés pour concentrer ces particules : le volume de mélange particules/eau

peut être centrifugé (Petersen *et al.*, 1995 ; Bonnet *et al.*, 2000). Quand ce volume est trop important, le mélange peut être laissé décanter naturellement (Garric *et al.*, 1999). Aucun protocole ne peut simuler, cependant, les conditions permettant le tri granulométrique intervenant sur le terrain lors de la remise en suspension de sédiments.

Le sédiment recueilli est ensuite déposé dans différents systèmes expérimentaux : en couches, dans des microcosmes de type aquarium, dans des tubes qui permettent d'étudier une plus grande hauteur de sédiment (Petersen *et al.*, 1995 ; Percherancier *et al.*, 2000) ou dans des réacteurs dont les parois sont pourvues de « peepers » pour permettre le prélèvement direct d'eau interstitielle à différentes profondeurs du sédiment (Bussy, 1996). Tous ces systèmes sont dimensionnés pour permettre le prélèvement d'aliquotes de sédiments ou d'eau interstitielle, au cours du temps pendant quelques semaines. Les impacts de la remise en suspension sur le compartiment métallique du sédiment peuvent être suivis en comparant l'évolution de la répartition des métaux liés aux différentes phases piégeantes du sédiment redéposé avec celle d'un sédiment témoin n'ayant pas subi de brassage (Garric *et al.*, 1999).

L'emploi de biotests peut compléter l'évaluation des impacts de la remise en suspension. Ils peuvent être soit réalisés sur des aliquotes de mélanges eau/sédiment prélevées au cours du brassage, ou sur le sédiment redéposé (Garric *et al.*, 1999).

4.3. Impacts du brassage à court terme

4.3.1. Évolution de la physico-chimie des sédiments

La remise en suspension des sédiments, en bouleversant les conditions micro-environnementales sédimentaires, entraîne des changements dans les processus chimiques et microbiens au sein du sédiment remanié. L'apport massif d'eau (oxygénée ou non) entraîne une rupture des équilibres ou des pseudo-équilibres régnant dans le sédiment. Outre l'action physique du brassage, les variations de potentiels d'oxydoréduction et l'activité microbienne vont induire toute une série de phénomènes.

Les particules sédimentaires, selon l'intensité du brassage, se désagrègent ou s'agrègent. En général, plus le brassage est intense, plus les collisions inter-particules sont fréquentes et fortes, et plus la taille des particules décroît. Cependant, la présence de matière organique et la formation d'hydroxydes de fer colloïdaux (lors de brassages en conditions oxydantes), en participant à la stabilisation de floccs, peuvent être à l'origine, après brassage, de particules de

plus grande taille que celles du sédiment avant brassage et cela même pour des brassages très intenses (Brassard *et al.*, 1994).

La faculté de relargage de métaux en phase dissoute diminue quand le taux de M.E.S s'accroît, du fait de l'augmentation des surfaces de sorption et de la diminution de la distance entre les particules (Brassard *et al.*, 1994).

Lors de brassage en conditions oxydantes, le potentiel d'oxydoréduction augmente progressivement avec le niveau d'oxydation du sédiment. À l'inverse lors du brassage en anoxie de sédiment, il diminue suivant la production biotique ou abiotique de composés réducteurs et l'utilisation successive des différents accepteurs d'électrons présents (nitrates, oxydes de manganèse, de fer, sulfates,...) couplée à la minéralisation de la matière organique par les micro-organismes.

Le rôle du compartiment microbien dans les transformations que subissent les phases de piégeage a été mis en évidence par Petersen *et al.* (1996), en comparant des brassages conduits à différentes températures, et avec du sédiment stérilisé comme témoin (ajouts d'antibiotiques ou autoclavé). Dans les expériences de brassage de sédiment anoxique de l'Elbe où l'activité microbienne est supprimée ou ralentie, les processus d'oxydation sont plus lents à se mettre en place et plus faibles en intensité (formation des sulfates, des nitrates décalée dans le temps et plus faible,...). L'oxydation des sulfures en sulfates apparaît contrôlée par les micro-organismes et le sédiment stérile ne relargue pas de cadmium et de zinc, contrairement au sédiment non traité (Petersen *et al.*, 1996, 1997).

4.3.2. Comportement des éléments majeurs et des métaux-trace

L'utilisation de la technique de simulation de brassage a montré que, durant quelques heures ou quelques jours, des processus souvent antagonistes orientent le comportement des métaux, en agissant sur leurs phases de contrôle. La vitesse de disparition ou de formation de ces phases dépend des conditions dans lesquelles la remise en suspension est réalisée, c'est-à-dire de la durée du brassage, de la concentrations en particules remises en suspension, de la qualité de l'eau utilisée (teneur en oxygène, en carbone organique dissous,...) et du type de sédiment (teneur en fer, en manganèse, en matière organique, en sulfures,...). Ce sont les possibilités multiples de combinaison de ces différents paramètres qui rendent les brassages difficilement comparables entre eux (Chapman *et al.*, 1998).

Le tableau 3 met en rapport les principaux processus se produisant pendant les brassages et leurs conséquences sur la mobilité des éléments trace.

Phénomènes	Processus impliqués	Conséquences pour les métaux-trace
Apport d'eau	Changement des équilibres : – Apport de cations et anions – Désorption de métaux particulaires	Précipitations possibles Relargage
Dilution de l'eau interstitielle	– Apport de Fe, Mn – Apport de métaux-trace	Relargage Relargage
Présence de O ₂ dissous dans l'eau	– Oxydation des sulfures amorphes – Oxydation de Fe (II)	Relargage Adsorption
Désagrégation de particules	– Augmentation des surfaces spécifiques	Adsorption
Conditions anoxiques : baisse de Eh	– Réduction d'oxydes et hydroxydes de Fe et/ou de Mn	Relargage
Conditions oxiques : augmentation de Eh	– Oxydation du Fer puis du Mn	Piégeage (coprécipitation, adsorption)
Évolution de pH	– Milieu oxydant → diminution de pH – Milieu réducteur → augmentation de pH	Relargage Adsorption
Minéralisation et ou solubilisation de carbone organique particulaire	– Apports de ligands organiques en solution	Relargage/maintien en solution

Tableau 3 – Processus impliqués durant les brassages et conséquences sur la mobilité des métaux-trace.

Les brassages en conditions oxiques provoquent des changements majeurs pour certaines phases de piégeage des éléments, ce qui entraîne d'importantes conséquences sur la distribution des contaminants au sein de la matrice sédimentaire. Un relargage initial, pouvant être assez important, apparaît très rapidement. Quand le sédiment ne contient pas ou très peu de sulfures, un brassage de très courte durée (30 min) ne conduit qu'à la libération dans le milieu des contaminants contenus dans l'eau interstitielle et dans la fraction échangeable des sédiments (Arnold et Oldham, 1997). Quand des sulfures sont présents, les formes amorphes de Fe sont rapidement oxydées et, en quelques heures, leur dissolution conduit à une concentration élevée en fer dissous dans l'eau de brassage (Simpson *et al.*, 1998). Le Fe issu des sulfures peut représenter plus de 95 % de la concentration maximale du fer dissous atteinte au

début de la remise en suspension (Saulnier et Mucci, 2000). Le Mn étant plutôt adsorbé aux sulfures de fer amorphes que présent en tant que sulfure pur (Arakaki et Morse, 1993), son relargage est donc lié à celui du fer. La dissolution de carbonates de manganèse (suite à l'acidification due à l'oxydation des sulfures) peut aussi contribuer à l'augmentation de la teneur en Mn dissous (Saulnier et Mucci, 2000). Autant les sulfures de fer et de manganèse amorphes sont rapidement oxydés en présence d'oxygène, autant les sulfures métalliques tels CdS, ZnS, PbS, CuS sont stables en présence d'oxygène et peuvent subsister après des remises en suspension de quelques heures (Simpson *et al.*, 1998, 2000).

L'oxydation de la pyrite (FeS_2) est beaucoup plus lente. Un faible pourcentage (3 à 18 %) de pyrite peut néanmoins être oxydé dans les premières heures de brassage (Morse, 1991). L'oxydation des sulfures de Fe et de Mn s'accompagne du passage en solution des métaux et de métalloïdes coprécipités et/ou adsorbés à leur surfaces. Les éléments traces adsorbés à la surface de la pyrite peuvent aussi être libérés dans le milieu (du fait de l'acidification provoquée par l'oxydation des sulfures amorphes) sans pour autant que cette dernière soit oxydée (Simpson *et al.*, 1998). 20 à 90 % des métaux adsorbés sur la pyrite sont ainsi libérés pendant des oxydations de moins d'une journée (Morse, 1994).

Le Fe dissous est ensuite rapidement oxydé et la précipitation des oxydes de fer devient le phénomène prépondérant, avec décroissance rapide de la concentration en fer dissous dans l'eau de brassage (Hirst et Aston, 1983). Saulnier et Mucci (2000) ont observé que moins de 4 % du fer provenant des sulfures amorphes d'un sédiment anoxique remis en suspension en conditions oxiques restaient en solution, même dans un temps aussi court que 2 minutes de brassage. Tout le fer libéré ne précipite pas, une partie peut rester en phase dissoute, complexé à la matière organique colloïdale (Spagnoli et Bergamini, 1997). L'oxydation du Mn dissous en oxyhydroxydes est plus lente à s'établir car, à la différence de celle du fer, elle nécessite l'intervention de micro-organismes (Gounot, 1994). Ce métal très « mobile » peut alors subsister en solution à des concentrations appréciables pendant quelques dizaines d'heures, si le milieu est peu réduit ou peu oxydé.

Les relargages de métaux et de métalloïdes sont progressivement contrebalancés par le piégeage par adsorption et coprécipitation avec les hydroxydes de fer et/ou de manganèse formés pendant le brassage, qui sont des pièges très efficaces vis-à-vis des éléments traces du fait de leur grande surface développée (Calmano *et al.*, 1994 ; Nelson *et al.*, 1999).

Les remises en suspension de sédiments anoxiques, en exposant la matière organique sédimentaire à des conditions oxiques, stimulent la minéralisation de celle-ci. (Wainright et Hopkinson, 1997). Lors du brassage, des concentrations importantes de carbone organique dissous (COD) peuvent être relarguées, grâce aux phénomènes de biodégradation et de solubilisation d'une partie des matières organiques particulaires. Le relargage des éléments trace piégés par la matière organique est progressif et la minéralisation de celle-ci est responsable de l'augmentation lente de leur teneur en solution après quelques semaines de brassage (Saulnier et Mucci, 2000). La décomposition de la matière organique intervient pendant toute la durée du brassage et conduit à la libération d'ammonium, de phosphate, de sulfate (en plus de ceux provenant de l'oxydation des sulfures) dans l'eau de brassage (Calmano *et al.*, 1994). Le COD, a un pouvoir stabilisant en solution car les complexes métaux-COD sont très stables. Une autre possibilité de maintenir des métaux en solution provient du fort pouvoir complexant des particules colloïdales mêlant oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium, des argiles ainsi que des acides humiques.

Les principales phases de piégeage des métaux sont moins affectées lors de brassage en anoxie : Khalid *et al.* (1978), Roulier *et al.* (résultats non publiés) notent une solubilisation accrue de la matière organique, ainsi qu'une diminution des concentrations des oxydes de fer et de manganèse lors d'un brassage de plus de 7 jours.

En général, les remises en suspension de sédiments anoxiques dans une eau oxygénée ne conduisent pas à une augmentation notable de la concentration des éléments trace en phase dissoute par rapport à la teneur de l'eau avant le brassage, et le sédiment garde alors son rôle de « puits » à contaminants. (Hirst et Aston, 1983 ; Calmano *et al.*, 1994 ; Slotton et Reuter, 1995). Dans quelques cas, les concentrations en contaminants métalliques dans l'eau sont même inférieures à celles avant le brassage (Hirst et Aston, 1983 ; Förstner, 1995). Pour les longs brassages (plusieurs jours), le relargage des métaux dans la colonne d'eau suite à la remise en suspension est en général très faible. Par exemple, après 25 jours de brassage d'un sédiment de l'Elbe, les teneurs en métaux relargués dans l'eau correspondent à moins de 5 % des contaminants présents dans les phases particulaires (à savoir 0,45 % du Cu, 1,02 % du Zn, 3,5 % du Cd et 0,1 % du Pb) (Calmano *et al.*, 1994 ; Petersen *et al.*, 1996).

Même si les métaux restent très majoritairement associés aux particules, les remises en suspension peuvent néanmoins conduire à des teneurs élevées en éléments en phase dissoute qui peuvent être préjudiciables aux organismes vivants (Chapman *et al.*, 1998). Ainsi lors d'une remise en suspension d'un

sédiment très contaminé en cadmium, même si seulement 2 % de celui-ci passent en phase dissoute suite à l'oxydation du pool des sulfures amorphes et plus de 50 % du Cd changent de phases de piégeage suite au brassage, cela conduit à un doublement de la concentration en cet élément en phase dissoute (Zhuang *et al.*, 1994).

Calmano *et al.* (1994) ont proposé un modèle d'interaction à 4 étapes pour le devenir des métaux-trace présents dans les sédiments anoxiques subissant une réoxygénation. Ils distinguent :

- 1) une phase de relargage, dans les premiers temps du brassage ;
- 2) une phase de transition pendant laquelle des phénomènes de relargage continuent mais des processus de réadsorption s'amplifient ;
- 3) une phase de piégeage dominante, conduisant à la diminution des concentrations en contaminants dissous ;
- 4) une phase à l'équilibre où les taux de relargage et de piégeage sont égaux, conduisant à la stabilité de la concentration en solution. Le partage des contaminants et la répartition de ceux-ci au sein des phases de piégeage du sédiment est différente de celles du sédiment avant le brassage.

À partir d'expériences de remise en suspension de sédiments, les auteurs ont déterminé une « valeur caractéristique » pour chaque métal, correspondant au temps au bout duquel sa concentration dans l'eau est maximale. Quand la période d'oxydation est supérieure à cette valeur, le phénomène dominant correspond au piégeage des métaux (phase 3) ou à la phase d'équilibre (phase 4). Quand la période d'oxydation est plus courte, ce sont les processus de relargage de métaux qui l'emportent, et cette situation est la plus préjudiciable aux milieux aquatiques.

Le modèle proposé s'applique bien en milieu estuarien ou dans des zones portuaires car les particules sédimentaires peuvent être maintenues en suspension pendant de longues périodes dans des eaux relativement oxygénées. Dans le cas de remises en suspension plus ponctuelles, comme les crues où les vidanges de barrage, les processus décrits ne sont pas complets et la phase d'équilibre n'est pas atteinte.

4.4. Impacts à moyen terme dans le sédiment redéposé

4.4.1. Évolution de la physico-chimie des sédiments

La remise en suspension provoque un changement de composition du sédiment : les phases de piégeage contrôlant la distribution des contaminants métalliques et métalloïdiques sont différentes en quantité et en qualité au sein du sédiment redéposé. La remise à l'équilibre progressive de ce sédiment va conduire à une nouvelle distribution au sein du sédiment remanié, et donc à une bio-disponibilité différente, avec un changement éventuel de toxicité.

Les processus de diagenèse dans les sédiments qui viennent de se redéposer sont rarement étudiés (Petersen *et al.*, 1995). Leur caractérisation semble pourtant essentielle car les réactions de diagenèse dans le sédiment, en gouvernant la distribution des contaminants métalliques et métalloïdiques entre les phases solides et l'eau interstitielle, sont à l'origine des gradients de concentrations dans le sédiment de ces éléments trace, et par conséquent de leur flux vers la colonne d'eau. Les réactions de diagenèse apparaissent donc être impliquées dans le retour éventuel des métaux vers la colonne d'eau, et avoir ainsi une influence sur la qualité de l'eau des milieux récepteurs.

La remise en suspension dans de l'eau riche en oxygène provoque l'oxydation de tout ou d'une partie des composés réduits du sédiment (sulfures,...), et la hausse plus ou moins importante du potentiel d'oxydoréduction du sédiment à la suite du brassage traduit l'intensité de cette perturbation. Petersen *et al.* (1995) ont observé, après brassage et redéposition d'un sédiment de l'Elbe, qu'une zonation verticale du potentiel d'oxydoréduction apparaissait très rapidement dès le cinquième jour d'incubation, et à l'aide d'une micro-électrode à oxygène, ils ont déterminé que la pénétration de l'oxygène était réduite à 3 mm. Le potentiel d'oxydoréduction va peu à peu diminuer selon les réactions de diagenèse mises en place dans le sédiment remanié. Le gradient se réinstallera d'autant plus rapidement que le sédiment est fin et contient de la matière organique (Förstner, 1995). Toutefois, dans les sédiments à fortes teneurs en matière organique, la décomposition rapide de celle-ci rend difficile la distinction de la zonation verticale, c'est-à-dire la détermination des profondeurs à partir desquelles la réduction des différents accepteurs d'électrons commence, car dès les premiers millimètres sous la surface du sédiment, il n'y a déjà plus d'accepteurs d'électrons sous forme dissoute (oxygène, nitrates,...). La restratification du sédiment conduit, quelques semaines après la remise en suspension, à l'établissement de gradients de concentrations en métaux et en métalloïdes dissous, ce qui contraste avec la relative stabilité des phases solides. Ces

gradients qui sont différents selon les éléments traces, mettent en évidence les différents comportements des contaminants selon le potentiel d'oxydoréduction du sédiment (Petersen, 1995 ; Wallmann *et al.*, 1996).

4.4.2. Comportement des éléments majeurs et des métaux-traces

La remise à l'équilibre du sédiment et sa restratification sont régies par le choix de la réaction de minéralisation de la matière organique ayant le rendement énergétique le plus favorable, mais aussi par la disponibilité des oxydants, de celle de la matière organique biodégradable restante après le brassage, par la cinétique des différents processus et par la physiologie des bactéries impliquées (Meyer *et al.*, 1994).

Les réactions de diagenèse dans le sédiment, observées verticalement de façon théorique, interviennent, au sein du sédiment remanié, successivement dans le temps avec l'épuisement des différents accepteurs d'électrons (oxygène, nitrates, oxydes de manganèse, de fer, sulfates,...). Les couches superficielles pouvant être alimentées en oxygène et nitrates par diffusion de la colonne d'eau conservent un potentiel d'oxydoréduction plus élevé que les couches plus profondes où ces accepteurs apportés par l'eau de brassage sont rapidement utilisés (et non renouvelés). Dans les couches les plus profondes, les oxydes de manganèse et de fer deviennent rapidement les accepteurs d'électrons majoritaires (Lovley, 1991). Les oxydes amorphes formés pendant la remise en suspension sont préférentiellement réduits par les micro-organismes et cette réduction est intense : plus de 80 % du pool d'oxydes de fer issu du brassage peut être réduit en une vingtaine de jours (Wallmann, 1993).

L'eau interstitielle apparaît être un indicateur des réactions mettant en jeu les contaminants durant la diagenèse. Ainsi, l'évolution de la composition de l'eau interstitielle traduit rapidement et de façon sensible de petits changements de composition des phases particulaires (Förstner, 1995).

La minéralisation intense de la matière organique en milieu oxique a comme conséquence la remobilisation des métaux et métalloïdes associés vers l'eau interstitielle. Ceux-ci peuvent migrer vers les eaux de surface sous l'effet d'un gradient de concentration. L'eau interstitielle des couches superficielles oxiques des sédiments peut ainsi s'enrichir en métaux (par exemple en Cd et en Cu).

L'oxydation des sulfures contribue également à la recharge de l'eau interstitielle de ces couches. Le fer et le manganèse dissous précipitent à l'interface eau/sédiment. Les concentrations dissoutes de certains éléments (par exemple Co et As) diminuent dans les couches superficielles, du fait de leur grande affinité pour les oxydes de fer et de manganèse (Tessier *et al.*, 1985).

Dans les eaux interstitielles des couches plus profondes du sédiment où les oxydes de fer et de manganèse sont réduits et où la minéralisation de la matière organique est limitée par le couplage avec des accepteurs d'électrons moins efficaces, les concentrations des éléments traces peuvent être abaissées par la précipitation avec les sulfures. Celle-ci peut limiter la diffusion du fer et manganèse (Petersen *et al.*, 1995). L'arsenic précipite sous forme de sulfures ou s'associe à la pyrite dans les couches anoxiques et il est adsorbé par les oxydes dans les couches oxiques (Wallmann *et al.*, 1993). La recharge en As de l'eau interstitielle d'un sédiment ayant subi une remise en suspension sera d'autant plus rapide que le métalloïde a été transféré suite au brassage, sur des oxyhydroxydes amorphes et facilement réductibles.

Les flux extérieurs aux sédiments sont conditionnés par les gradients chimiques dans le sédiment (Sundby, 1994). Ils réagissent rapidement aux changements de teneur en oxygène de la colonne d'eau. Les couches oxiques des sédiments peuvent être à l'origine d'un relargage, dans la colonne d'eau, (Cu, Cd, Zn et Ni) tandis que la présence d'oxydes de fer et manganèse dans ces couches de surface, agit comme une barrière (As,Co) vis-à-vis des flux en limitant leur diffusion. Si la teneur en oxygène de la colonne d'eau diminue, du Mn, puis du Fe sont libérés suite à la réduction des oxydes de surface, quelques heures après le changement de statut de la colonne d'eau. Les éléments piégés sont alors libérés. Si l'anoxie s'installe dans la colonne d'eau, les sulfures les plus stables précipitent dans le sédiment et immobilisent le Cd, Pb, Zn, Ni, Cu tandis que la diffusion de l'As peut perdurer, son association avec les sulfures étant moins stables que celle des autres sulfures métalliques (Petersen *et al.*, 1995). Le plus souvent, ce sont lors de transition oxiques-anoxiques (ou inversement) que les relargages de métaux et de métalloïdes sont maximum. Ces relargages transitoires sont dus à la dissolution partielle d'une phase de piégeage phases avant la formation d'une autre (Hamilton-Taylor et Davison, 1995). Les transitions oxiques-anoxiques sont observées, en particulier, lors de la restratification des sédiments riches en matière organique après une remise en suspension. Parfois les relargages passent inaperçus du fait d'un rapide mélange des éléments issus du sédiment avec la colonne d'eau si bien qu'aucune hausse de concentration dans celle-ci n'est détectée (Hamilton-Taylor et Davison, 1995).

La restratification du sédiment remanié ne conduit pas à de grandes modifications de la spéciation de phase des métaux-trace après quelques semaines de remise à l'équilibre (Petersen *et al.*, 1995). Percherancier *et al.* (2000) montrent que, dans le cas d'un sédiment riche en sulfures de plomb, la restratification et le retour à des conditions plus réduites au sein du sédiment affectent peu la distribution du Pb au sein des phases particulières d'un sédiment redéposé : les teneurs en Pb lié aux oxydes de fer et/ou de manganèse diminuent de quelques % au profit de celles liés aux sulfures après 1 mois de dépôt.

4.5. Étude expérimentale des conséquences d'une remise en suspension de sédiment

4.5.1. Introduction

Les retenues hydroélectriques se remplissent progressivement de sédiments qu'il est nécessaire d'évacuer périodiquement. Nous avons évalué les effets d'une telle remise en suspension sur un sédiment contaminé et riche en sulfures par une expérimentation en laboratoire. Une phase de brassage eau-sédiment en milieu oxygéné de quelques heures, suivie d'une phase de redéposition des particules dans un bac avec de l'eau du site pendant un mois, a permis de simuler les conditions régnantes lors de la vidange de barrage et dans les particules décantées dans la rivière à l'aval.

L'évolution du sédiment brassé et redéposé a été comparée à celle du sédiment d'origine sur la même durée. Nous avons suivi les modifications de partage et de spéciation particulaire induites par le brassage et la redéposition pour Fe, As, Pb et Cd.

4.5.2. Matériel et méthodes

4.5.2.1. Site d'étude, prélèvements et conditionnement

Les sédiments proviennent d'une retenue hydroélectrique sur la Sioule, dans le Massif-Central, située à l'aval d'anciennes mines de plomb argentifères. Les prélèvements ont été effectués à l'aide d'un carottier à une cinquantaine de mètres du barrage. Les 15 premiers cm de 39 carottes du sédiment prévu pour le brassage ont été prélevés directement dans le carottier. Après répartition dans des containers scellés, il ont été stockés une nuit au laboratoire à 4 °C avant d'être tamisés à 2 mm puis homogénéisés brièvement avant le début de l'expérience. Le sédiment témoin non brassé a été prélevé à l'intérieur du carottier à l'aide de tubes en PVC de 25 cm de profondeur, bouchés ensuite hermétiquement et stockés au froid. Sous boîte à gants de laboratoire, les 22 tubes

prélevés ont été homogénéisés par hauteur pour éviter les variabilités spatiales puis les colonnes de sédiment ont été reconstituées couche par couche.

4.5.2.2. Protocole expérimental

Deux séries de manipulation ont été effectuées simultanément : une avec du sédiment fortement brassé (appelé sédiment B), puis redéposé durant un mois, l'autre comme contrôle, avec du sédiment non remanié (appelé sédiment NB), évoluant durant le même temps.

La resuspension a été effectuée dans un réacteur cylindrique de 740 litres, doté de piquages et relié à une pompe de recirculation (débit constant de 8 m³/h). Du sédiment a été mélangé dans de l'eau du terrain pour obtenir une concentration de 30 g/l (poids sec). Après une période de 3 h de brassage en conditions anoxiques (O₂ < 0,1 mg/l), de l'air a été injecté durant 3 x 5 heures pour obtenir un bon niveau d'oxygène (O₂ = 6,0 mg/l). Ces conditions prenaient en compte les conditions de terrain que l'on peut rencontrer durant les vidanges de barrage. Le sédiment B a ensuite décanté pendant 64 h, sous une faible aération permettant de maintenir le taux d'oxygénation au dessus de 3,0 mg/l, puis a été déposé dans des tubes en PVC de 25 cm de hauteur, placés ensuite dans 2 aquariums (20 cm x 40 cm x 40 cm) remplis d'eau du site, et aérés par un fort bullage d'air assurant une bonne homogénéisation de l'eau sans remise en suspension du sédiment. Une pompe péristaltique a assuré la circulation de l'eau entre les 2 aquariums (20 l/24 h). Les tubes remplis de sédiment NB ont été introduits dans un autre aquarium (20 cm x 40 cm x 40 cm) qui a été rempli d'eau du site préalablement désaérée, puis fermé par un couvercle étanche. La température des aquariums a été réglée à 21 ± 0.5 °C. Des prélèvements ont été collectés après brassage (T0) et en fin de redéposition (Tf), et ont permis de déterminer le partage et la spéciation de Fe, As, Pb, Cd, et ceci sur 2 couches sédimentaires : 0-5 cm et -9-14 cm.

4.5.2.3. Mesures et préparation des échantillons

Le pH et le potentiel redox (électrode Pt-Ag/AgCl) ont été mesurés avec un appareil Ponselle (PVRT-CE), après un temps d'équilibre de 10 mn, en triplicat. La valeur du redox a ensuite été calculée par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH).

Les eaux interstitielles ont été obtenues dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote, par pressage du sédiment puis filtration à travers un filtre Millipore GSWP 0,22 µm. Les extraits pour dosage des métaux et du métalloïde, acidifiés avec HNO₃ Suprapur (0,5 % V/V), ont été stockés à 4 °C dans des récipients

préalablement lavés à l'acide et rincés. Un stockage en flacon verre avec acidification par H_3PO_4 a été pratiqué en vue de la détermination du carbone organique dissous (COD). Pour les autres paramètres chimiques, les eaux interstitielles ont été recueillies par centrifugation puis filtration à $0,22 \mu m$.

Les particules sédimentaires ont été séchées à $60^\circ C$ puis broyées. Les métaux particulaires ont été extraits par un mélange $HNO_3/HCl/HF$ et As par H_2SO_4/HNO_3 en tubes scellés.

4.5.2.4. Méthodes analytiques

Le COD a été mesuré par un analyseur de gaz infra-rouge (Dohrman DC80), les sulfates par néphélométrie (norme NFT 90-040). Le carbone organique total (COT) ainsi que l'azote total ont été déterminés par un analyseur CHNS-O (Carlo Erba EA1108). Les sulfures volatils en milieu acide (AVS) ont été déterminés par attaque du sédiment par HCl $6M$ à froid et dosage de H_2S formé par colorimétrie (Cornwell et Morse, 1987). Les métaux dissous ont été dosés par spectrométrie d'absorption atomique en flamme ou en four et As uniquement en four. Les métaux particulaires obtenus après attaque chimique ont été dosés par spectrométrie d'émission (ICP).

4.5.2.5. Extractions séquentielles

Dans notre schéma de spéciation particulaire, nous avons considéré qu'il n'y avait pas de métaux liés aux carbonates qui sont très peu présents dans ce sédiment, et nous avons scindé la traditionnelle fraction matière organique et sulfures en deux pour déterminer les associations spécifiques des métaux et de l'arsenic avec le soufre. Les réactifs et les extractions ont été faits sous atmosphère inerte pour ne pas bouleverser les associations métalliques initiales de notre sédiment anoxique (Rapin *et al.*, 1986, Wallmann *et al.*, 1993).

5 fractions ont été extraites successivement :

- (a) fraction F1 : As et métaux échangeables par du chlorure de magnésium $1M$ à $pH7$;
- (b) fraction F2 : As et métaux liés à des oxydes de fer et/ou de manganèse, extraits par de l'oxalate d'ammonium $0,1 M$ tamponné à $pH3$ par de l'acide oxalique $0,1 M$ à l'abri de la lumière ;
- (c) fraction F3 : métalloïde et métaux liés à la matière organique, extraits par du pyrophosphate de sodium $0,1 M$;

- (d) fraction F4 : As et métaux associés aux sulfures, obtenus par une double extraction avec un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique concentré ;
- (e) fraction F5 : métaux résiduels extraits par digestion dans des acides fluorhydrique, chlorhydrique et nitrique, As par un mélange d'acides sulfurique et nitrique.

Les métaux totaux ont été déterminés par attaque des réactifs de la fraction F5 sur une autre portion de sédiment.

Les réactifs employés pour la fraction F2 extraient spécifiquement les oxydes de fer amorphes, mais ne dissolvent pas les formes cristallines quand l'attaque est faite à l'abri de la lumière. À l'inverse, de la matière organique peut être coextraite (Pickering, 1986). Il est difficile d'identifier clairement une phase majoritaire de recueil des oxydes cristallins, car une attaque spécifique se fait généralement à l'aide d'un mélange d'un réducteur et d'un chélatant (Pickering, 1986). Nous pensons que les sulfures amorphes sont peu extraits avant la fraction F4, car nous n'employons pas de réactifs oxydants pour la fraction F3 et de plus l'acidité est peu marquée, ce qui ne favorise pas la volatilisation de ces sulfures (Allen *et al.*, 1993). Les réactifs employés pour la fraction F4 dissolvent fortement les sulfures cristallisés (Chao et Sanzolone, 1977) : de 83 à 97 % pour la pyrite (FeS_2), l'orpiment (As_2S_3) et la galène (PbS).

4.5.3. Résultats

4.5.3.1. Caractéristiques générales du sédiment

Le sédiment, non carbonaté, est de texture fine avec 89 % de particules de la taille d'argiles et de limons fins ($< 50 \mu\text{m}$). Il est peu réducteur et assez peu riche en AVS ($9,3 \mu\text{MH}_2\text{S/g}$) (tableau 4). Les particules sont moyennement organiques (COT = 5,4 %), à l'inverse des eaux interstitielles qui sont riches en carbone organique (COD = 43,4 mg/l) et peu sulfatées.

pH	Eh (mV/ESH)	\varnothing part. $< 50 \mu\text{m}$ (%)	CaCO_3 (%)
7,0	67 ± 18	89	< 5
COT (%)	AVS ($\mu\text{MH}_2\text{S/g}$)	COD (mg/l)	SO_4 (mg/l)
5,4	9,3	43,4	10

Tableau 4 – Principales caractéristiques du sédiment non brassé (carotte de 14 cm de profondeur).

4.5.3.2. Conséquences de la remobilisation

Le sédiment initial NB à TO est réducteur ($Eh = 63 \pm 28$ mV/ESH). La remise en suspension avec oxygénation a provoqué d'importants bouleversements des paramètres du milieu. Le pH a chuté jusqu'à 5,7 et le potentiel redox a augmenté fortement pour s'établir à 272 ± 5 mV/ESH (figure 2). La disparition de 90 % des sulfures volatils, la forte augmentation de la concentration de SO_4^{2-} dans l'eau, couplées à l'augmentation de l'acidité, a mis en évidence l'oxydation d'une partie des sulfures (Förstner, 1995).

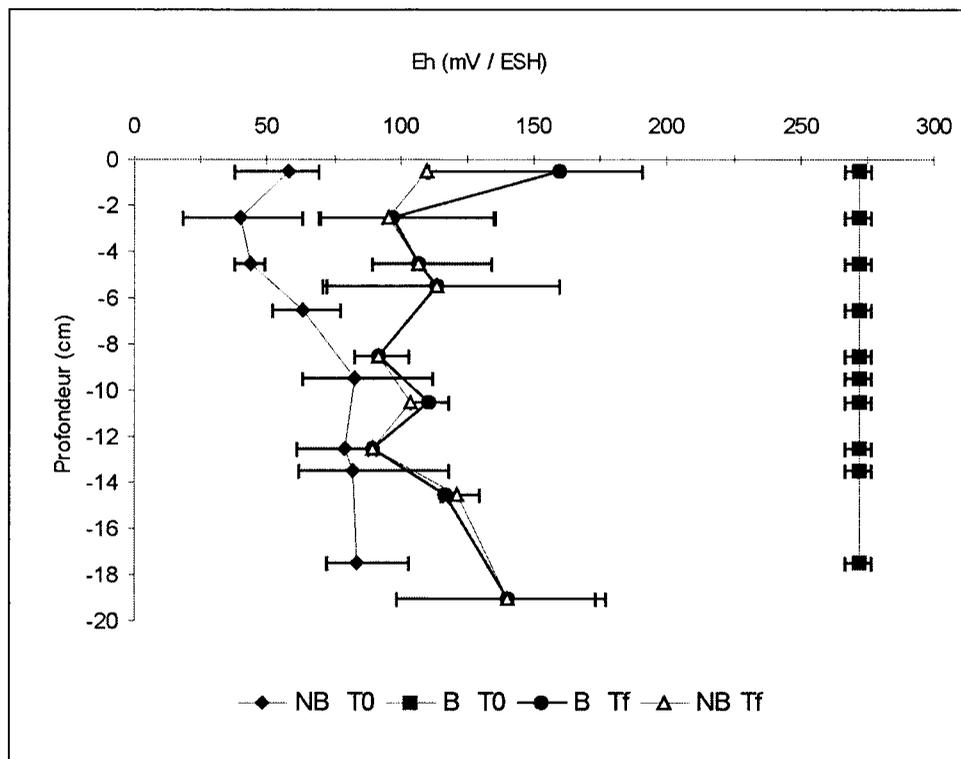


Figure 2 – Comparaison des potentiels redox du sédiment resuspendu B, après brassage (TO) et en fin de redéposition (Tf) et du sédiment non brassé NB à TO et Tf.

Les valeurs moyennes et les écarts-types sur échantillons ont été calculés à partir de 3 carottes sédimentaires.

Au bout de 4 semaines de redéposition, les valeurs de potentiel du sédiment B sont redescendues (114 ± 23 mV/ESH). Elles sont redevenues pratiquement identiques à celles du sédiment NB ayant évolué pendant cette période, mais

sont restées supérieures à celles du sédiment NB TO (figure 2). Les valeurs de pH et les concentrations en AVS et en sulfates n'ont guère évolué par rapport au début de la redéposition.

4.5.3.1. Changement de partage eau/sédiment des métaux

Les eaux interstitielles du sédiment NB TO étaient riches en fer : 100,2 mg/l dans la couche 0-5 cm et 79,9 mg/l dans la couche -9-14 cm. La réoxygénation intense a permis l'oxydation de ce fer (ferreux) et la précipitation des hydroxydes ferriques obtenus. La concentration de l'eau interstitielle du sédiment B TO est devenue faible (2,2 mg/l), grâce à ce phénomène d'oxydation et à l'effet de dilution par l'eau de brassage. Au bout de quatre semaines de redéposition, le potentiel redox du sédiment est redescendu et des oxydes de fer amorphes ont pu être facilement réduits durant la période. Dans le sédiment B Tf, la concentration de Fe dans l'eau interstitielle de la couche 0-5 cm est redevenue sensiblement identique à ce qu'elle était dans NB TO avant brassage (107,1 mg/l), contrairement à celle de la couche -9-14 cm, atteignant une valeur nettement supérieure (213,1 mg/l).

Le coefficient de partage K_d est un indicateur de l'affinité respective des métaux pour la phase solide et l'eau interstitielle ⁷.

$$K_d \text{ (ml/g)} = \text{concentration particulaire } (\mu\text{g/g}) / \text{concentration dissoute } (\mu\text{g/ml})$$

Les K_d de Fe et de As, calculés pour les sédiments NB TO, NB Tf, B TO et B Tf, sont présentés au tableau 5.

Sédiment	$K_{d_{Fe}}$ (ml/g)	$K_{d_{As}}$ (ml/g)
NB 0-5 cm TO	1 200	260
NB 9-14 cm TO	1 100	320
NB 0-5 cm Tf	850	340
NB 9-14 cm Tf	580	370
B TO	45 300	1 880
B 0-5 cm Tf	500	570
B 9-14 cm Tf	290	220

Tableau 5

Coefficients de partage de Fe et de As dans le sédiment non brassé et brassé, en début et en fin d'expérimentation.

⁷ En toute rigueur, le K_d se mesure en condition d'équilibre. Nous gardons cette dénomination bien qu'il serait plus juste de parler de « coefficient de partage instantané » K_{pi} .

Dans le sédiment NB TO, le K_d de chaque élément était faible et proche dans les 2 couches. Les valeurs ont augmenté fortement dans le sédiment B TO, surtout pour Fe grâce à une très forte diminution de la concentration du métal dans l'eau interstitielle (tableau 5). Dans B Tf, les $K_{d_{Fe}}$ ont retrouvé des valeurs légèrement inférieures à celles d'avant brassage et les $K_{d_{As}}$ des valeurs pratiquement identiques (plus ou moins hautes selon la couche considérée). Durant le temps d'expérimentation, les valeurs de $K_{d_{Fe}}$ dans le sédiment NB ont légèrement baissé, celles de $K_{d_{As}}$ n'ont pratiquement pas bougé.

Les variations des K_d sont apparues liées majoritairement à celles des concentrations dissoutes, et les conséquences de la resuspension suivie de la redéposition sur ces coefficients de partage se sont révélées assez peu différentes de celles dues à l'évolution naturelle des particules non remaniées.

4.5.3.4. *Changement de spéciation particulière de Fe*

Dans le sédiment non brassé, le fer a été extrait majoritairement dans la fraction oxydable-sulfures (F4) (environ 60 % du fer total pour les deux couches), le reste se répartissant d'une manière relativement identique entre fractions échangeable (F1), réductible (F2), oxydable-matière organique (F3) et résiduelle (F5) (figure 3). Le brassage a modifié, parfois fortement, les associations géochimiques du métal. Au démarrage du suivi de redéposition (TO), la teneur en Fer dans la fraction F4 du sédiment brassé est devenue significativement inférieure à celle trouvée dans le sédiment non brassé, avec une perte moyenne sur les deux couches d'environ 30 %. (figure 3). Lors de brassage à court terme, les sulfures les plus sensibles à l'oxydation sont les sulfures amorphes extractibles en milieu acide (AVS ou Acid-Volatile Sulfides). Ils sont oxydés en quelques heures (Simpson *et al.*, 1998), tandis que 3 à 18 % de la pyrite pourrait être oxydés pendant ce temps (Morse, 1991). On note également une décroissance, mais à un degré moindre, de la teneur de Fe dans la fraction F3. La teneur dans la fraction F5 n'a pas été affectée, mais celle dans la fraction F2 a augmenté fortement (figure 3). L'apport d'oxygène dans le milieu, permettant le relargage dans l'eau de brassage de fer en provenance principalement des sulfures, est également responsable de l'oxydation de ce métal entraînant sa précipitation sous forme d'hydroxyde extrait dans la fraction F2.

Après 4 semaines de redéposition (Tf), la restratification relativement peu marquée du sédiment (suivie par le potentiel redox) a entraîné une spéciation particulière proche dans les 2 couches. Les concentrations de fer lié au soufre sont tombées à un niveau bas (< 8 000 mg/kg dans chaque couche) ce qui représente environ 18 % de ce qu'elles étaient dans le brassé à TO (figure 3).

Cela montre que l'oxydation des sulfures s'est poursuivie dans l'eau de recirculation en contact avec l'oxygène de l'air. Environ 40 % de Fe a disparu également de la fraction F2, sans doute sous l'effet de dissolution d'oxydes de fer amorphes au cœur des carottes sédimentaires, réductibles à des potentiels redox d'environ 100 mV/ESH (Salomons, 1985). Une partie du métal a été transférée vers les phases F1 et F3, une autre s'est retrouvée dissoute dans les eaux interstitielles du sédiment.

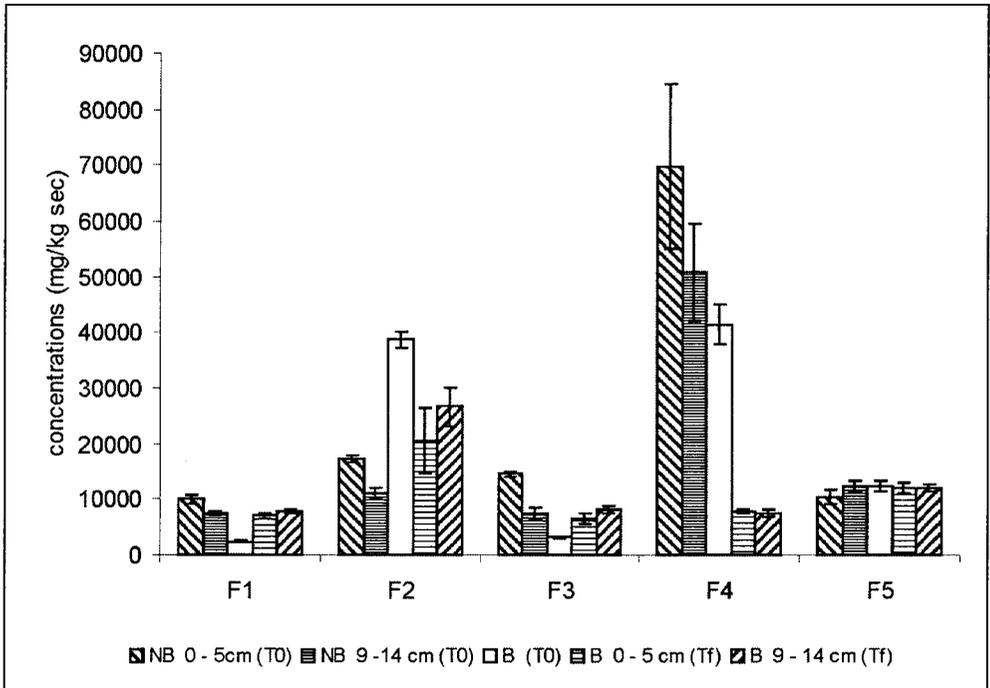


Figure 3 – Spéciation de Fe dans 2 couches (0-5 et -9-14 cm) d'un sédiment : non brassé (NB) au démarrage du suivi (TO), brassé (B) à TO et au bout de 4 semaines de redéposition (Tf). Cinq fractions extraites : échangeable (F1), réductible (F2), oxydable-matière organique (F3), oxydable-sulfures (F4), résiduelle (F5). Les valeurs moyennes et les écarts-types sur échantillons ont été calculés sur triplicats.

La redéposition n'a pas affecté la concentration dans la phase F5. Durant cette période, une décroissance importante du fer extrait de la fraction F4 a été observée dans le sédiment non resuspendu NB (42300 mg/kg en moyenne sur les 2 couches). Dans cette fraction, la « perte » totale en fer dans le sédiment B ayant subi la resuspension a cependant été plus forte (52 700 mg/kg). Le brassage a favorisé l'oxydation du fer lié aux sulfures.

4.5.3.5. *Changement de spéciation particulaire de As*

Dans le sédiment non brassé, As a été principalement extrait dans les fractions réductible (F2), oxydable-matière organique (F3) et oxydable-sulfures (F4). As dans la fraction échangeable (F1) et la fraction résiduelle (F5) n'a représenté que quelques pourcents de la teneur totale. Le brassage a induit une très forte diminution des teneurs particulières en As dans la fraction F3 (figure 4). Le sédiment est riche en biomasse phytoplanctonique qui a la faculté de concentrer l'arsenic (Ferguson et Gavis, 1972). Lors du brassage, il a été constaté un assez important relargage de carbone organique et nous faisons l'hypothèse que des composés organiques de As ont pu migrer dans l'eau, comme l'indiquent Korte et Fernando (1991). Dans F4 les teneurs ont également diminué, d'une manière concomitante avec celles de Fe, avec des pertes respectives de 31 et 29 %. Il est cependant difficile d'établir le type de relation existante entre As, Fe et les sulfures. Il peut y avoir libération d'As lors de l'oxydation de sulfures d'arsenic, bien que les conditions de Eh et de pH semblent peu favorables pour leur présence (Ferguson et Gavis, 1972), ou d'arsenopyrite ou bien encore désorption du métalloïde lors de l'oxydation de monosulfures de fer (Huerta-Diaz *et al.*, 1998).

À l'inverse, les teneurs ont augmenté fortement dans la fraction F2. L'accroissement covariant entre Fe et As dans celle-ci est en accord avec la capacité de fixation du métalloïde par les hydroxydes de fer (Belzile et Tessier, 1990).

La faible restratification observée durant les 4 semaines de redéposition a conduit à des teneurs en As peu différenciées entre couches. La concentration en métalloïde liée à la fraction F2 a diminué légèrement au cours du temps de redéposition, sans doute sous l'effet de la réduction partielle d'oxydes de Fe et/ou de Mn (Belzile et Tessier, 1990). La resuspension n'a pas eu d'effet sur la capacité de ces oxydes de Fe et/ou de Mn à relarguer As dans de l'eau en contact avec l'oxygène de l'air, puisque la baisse de concentration durant la redéposition a été sensiblement identique à celle du sédiment de contrôle NB. À la fin de l'expérience, la spéciation particulaire de As a été proche dans les 2 couches du sédiment B (figure 4).

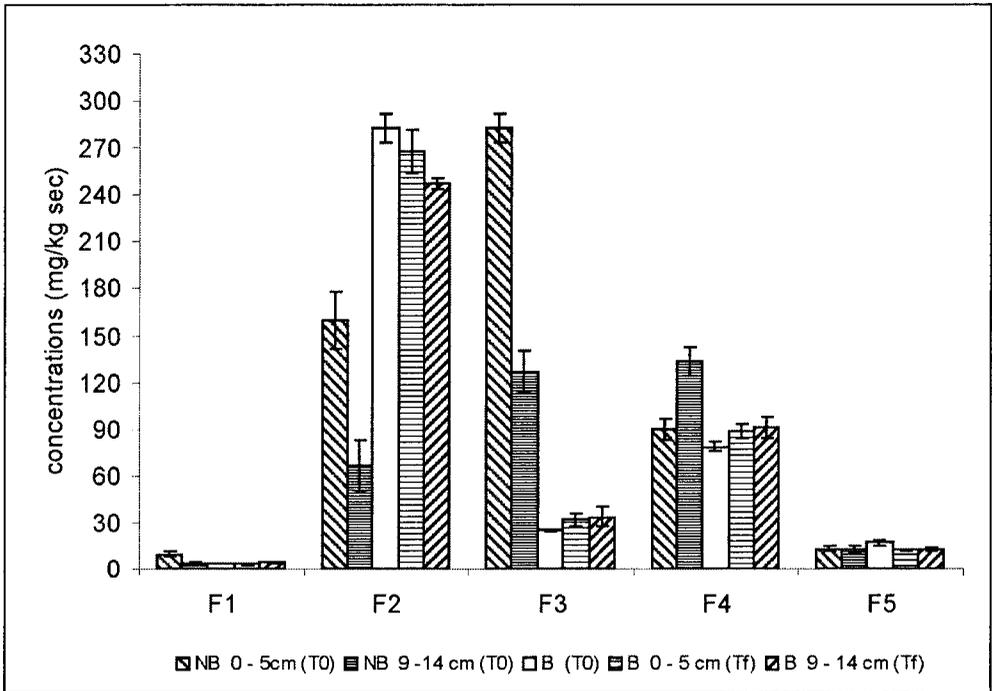


Figure 4 – Spéciation de As dans 2 couches (0-5 et -9-14 cm) d'un sédiment : non brassé (NB) au démarrage du suivi (T0), brassé (B) à T0 et au bout de 4 semaines de redéposition (Tf). Cinq fractions extraites : échangeable (F1), réductible (F2), oxydable-matière organique (F3), oxydable-sulfures (F4), résiduelle (F5). Valeurs moyennes et écarts-types calculés sur triplicats.

4.5.3.6. Changement de spéciation particulière de Pb

Dans le sédiment NB (T0), 63 et 29 % du Pb total ont été extraits respectivement dans les fractions oxydable-sulfures (F4) et oxydable-matière organique (F3). Le métal présent dans la fraction réductible (F2) et la fraction résiduelle (F5) ne représentait que quelques pourcents de l'ensemble, et moins de 1 % provenait de la fraction échangeable (F1) (figure 5).

La comparaison des couches 0-5 cm et -9-14 cm de NB (T0) et de la couche unique de B, a montré que le brassage a entraîné principalement une baisse des teneurs particulières en Pb dans la fraction F3 et dans une moindre mesure dans la fraction F4, ce qui est en accord avec l'assez faible cinétique de dissolution de PbS signalée par Simpson *et al.* (1998), ainsi qu'une légère augmentation dans la fraction F2 (figure 5). Des évolutions modérées se sont produites pendant la période de redéposition, avec une légère perte des teneurs dans la fraction

F2, sans doute liée à la réduction des hydroxydes de Fe et/ou de Mn et une augmentation significative dans la fraction F4. Morse et Luther (1999) ont signalé que Pb pouvait s'adsorber sur des sulfures minéraux comme la pyrite, et déplacer les sulfures de ses combinaisons avec Fe sous forme amorphe (Casas et Creselius, 1994). Ces changements de spéciation particulière ne sont pas apparus dans le sédiment de contrôle, ce qui laisse supposer qu'ils étaient reliés à des effets de la resuspension et non à des évolutions naturelles des particules déposées. Au bout de 4 semaines, les teneurs du métal dans les fractions F2 et F4 de B (Tf) sont redevenues finalement identiques ou assez peu différentes de celles de NB (TO). Les conséquences du remaniement du sédiment sont apparues assez limitées pour cet élément.

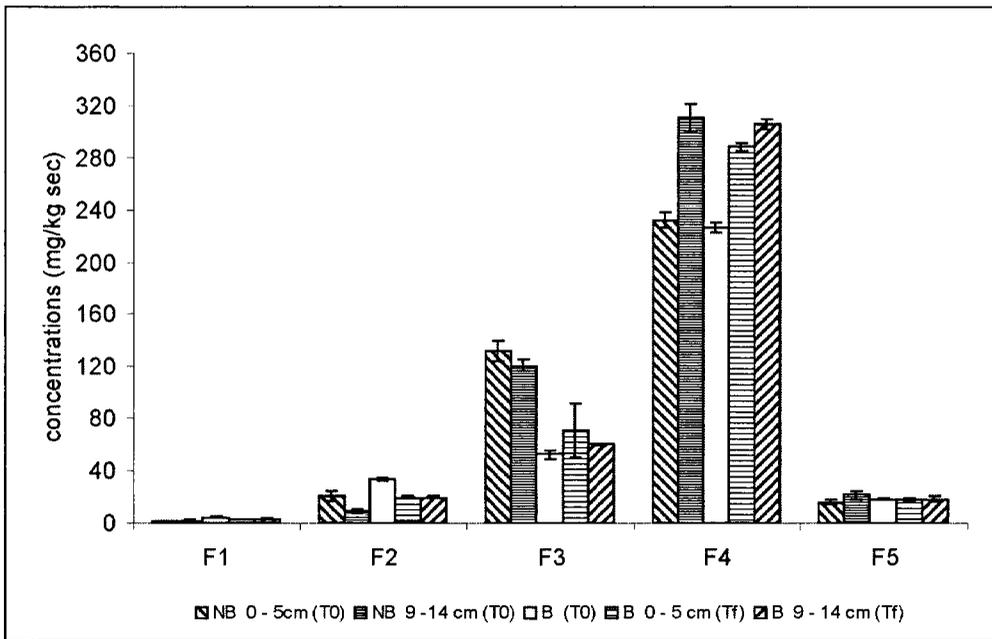


Figure 5 – Spéciation de Pb dans 2 couches (0-5 et -9-14 cm) d'un sédiment : non brassé (NB) au démarrage du suivi (TO), brassé (B) à TO et au bout de 4 semaines de redéposition (Tf). Cinq fractions extraites : échangeable (F1), réductible (F2), oxydable-matière organique (F3), oxydable-sulfures (F4), résiduelle (F5). Valeurs moyennes et écarts-types calculés sur triplicats.

4.5.3.7. *Changement de spéciation particulaire de Cd*

Avant le brassage du sédiment, la spéciation a montré que Cd était principalement présent dans la fraction oxydable-sulfures (F4) (57 %) et la fraction réductible (F2) (18 %). 13 % du métal extractible se trouvait dans la fraction oxydable-matière organique (F3) et 5-6 % dans les fractions échangeable (F1) et résiduelle (F5) (figure 6).

Le brassage a fait chuter la teneur en Cd de la fraction F3 (65 % en moyenne sur les 2 couches), celle de la fraction F5 n'apparaissant pas très significative. Il a induit un report du métal sur la fraction F2, mais n'a pratiquement pas eu d'effet sur les fractions F1 et F4 (figure 6). La matière organique et les oxydes sont les principales phases géochimiques contrôlant le devenir de Cd durant cette partie de l'expérimentation, à l'instar de Pb. Les sulfures apparaissent moins importants.

Après 4 semaines de redéposition du sédiment brassé, la teneur dans la fraction F3 dans la couche profonde a retrouvé le niveau présent dans le sédiment NB (T0), mais cela n'a pas été le cas pour la couche superficielle. Inversement, les teneurs des fractions F2 et F4 du sédiment B (Tf) sont devenues légèrement supérieures à ce qu'elles étaient dans NB (T0). De nouveau, comme pour le Pb, ces phénomènes semblent reliés aux effets du brassage et non pas à une évolution naturelle au cours du temps car la spéciation dans NB a très peu varié au cours de l'expérimentation.

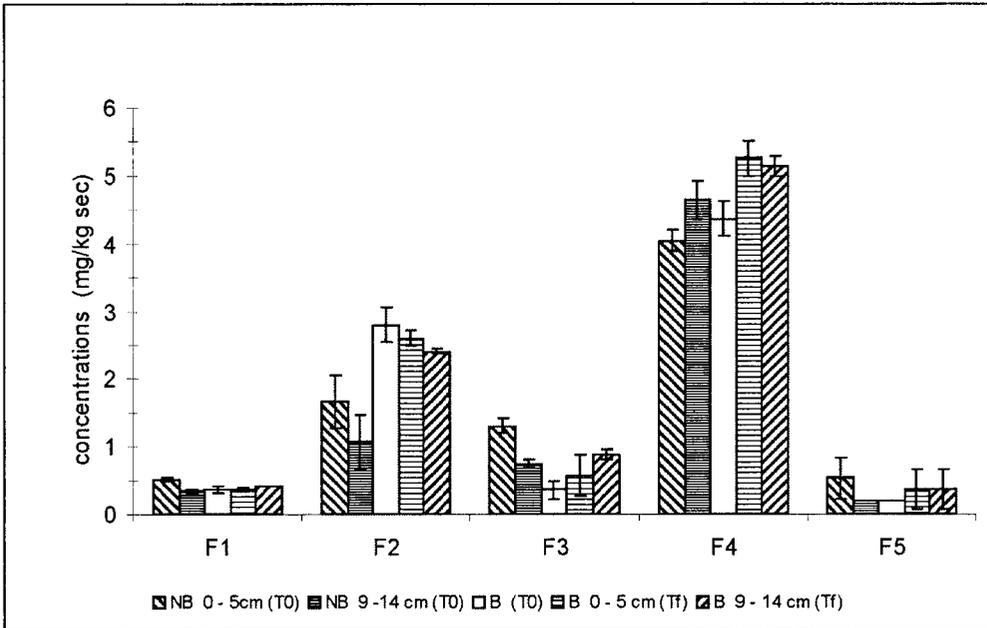


Figure 6 – Spéciation de Cd dans 2 couches (0-5 et -9-14 cm) d'un sédiment : non brassé (N.B) au démarrage du suivi (TO), brassé (B) à TO et au bout de 4 semaines de redéposition (Tf). Cinq fractions extraites : échangeable (F1), réductible (F2), oxydable-matière organique (F3), oxydable-sulfures (F4), résiduelle (F5). Valeurs moyennes et écarts-types calculés sur triplicats.

4.5.4. Conclusion de l'étude expérimentale

Le brassage a induit des effets significatifs sur le partage et la spéciation particulière de Fe et de As : oxydation des sulfures et de la matière organique et relargage des éléments évoluant vers de nouvelles associations géochimiques, en particulier avec les oxydes. À l'inverse, la remise en suspension a eu peu d'effets sur Pb et sur Cd. Lors de la redéposition, on a noté une chute importante de la teneur en sulfures pour Fe, et une légère décroissance de As lié aux oxydes dans la couche profonde, mais très peu d'évolution pour Pb et Cd. En définitive, à la fin de l'expérimentation, les seuls effets importants sur le sédiment ont été une perte importante de Fe liée aux sulfures, de As liée à la matière organique, et une augmentation de la teneur du métalloïde liée aux oxydes.

Dans le cas de sédiments anoxiques non carbonatés, les trois phases géochimiques principales contrôlant le devenir de Fe et de As sont la matière organique facilement biodégradable, le fer et les sulfures. L'oxydation de ces

derniers est un processus majeur agissant sur le relargage des éléments par le biais de la chute du potentiel redox et de l'acidification du milieu. Leur rôle est amoindri vis-à-vis de Pb et de Cd qui ont des sulfures moins facilement oxydables. Les phases de contrôle sont alors la matière organique et le fer.

Une partie des évolutions observées lors de cette expérimentation apparaît significative de sédiments anoxiques riches en sulfures (Calmano *et al.*, 1994 ; Saulnier et Mucci, 1999). Ce type de comportement n'est pas généralisable à d'autres types de matrices sédimentaires, par exemple les calcaires, dont la capacité de neutralisation de l'acidité produite par l'oxydation des sulfures amoindrit le relargage des métaux (Förstner, 1995).

La détermination du risque posé par les métaux durant le remaniement de sédiment devrait requérir une caractérisation générale du sédiment (pH, potentiel redox, granulométrie,...) mais aussi la détermination des principales phases de contrôle géochimique, avec leur capacité relative de liaison avec les métaux trace (Bendell Young et Harvey, 1992), induisant le comportement de ces derniers durant les variations saisonnières des systèmes aquatiques.

5. Conclusions et perspectives

Le rôle du sédiment vis-à-vis des métaux transitant dans le milieu aquatique apparaît comme central de par sa capacité de rétention, mais également de par sa faculté de remise à disposition de ces éléments dans l'eau. La compréhension de son fonctionnement et de son évolution, en particulier en termes de propriétés de piégeage métallique doit être intégrée dans les outils de gestion des milieux aquatiques.

Des efforts d'évaluation du risque lié aux sédiments contaminés sont actuellement basés sur des moyens d'étude telles les spéciations et les simulations de brassage qui sont assez simples dans leurs principes, mais qui ne représentent que très imparfaitement la réalité bien qu'ils soient de commodés outils de comparaison de la mobilité métallique potentielle à partir de divers sédiments.

L'analyse de spéciation par techniques chimiques n'atteindra sans doute jamais la perfection, bien qu'elle progresse avec des méthodologies appliquées au caractère oxydé ou réduit du sédiment. Celle employant des techniques physiques est prometteuse mais possède également ses limitations (coûts, difficulté d'effectuer des analyses quantitatives, limites de quantification).

Le développement de la modélisation du comportement des métaux lors de la remise en suspension des sédiments doit passer par une meilleure prise en compte :

- de la cinétique des phénomènes d'adsorption-désorption,
- des colloïdes dans les échanges eau-particules,
- des sulfures et des associations qu'ils forment avec les métaux et les métalloïdes au sein des sédiments anoxiques. La connaissance de la stoechiométrie des complexes sulfurés et des constantes de formation correspondantes doit être améliorée (Huerta-Diaz *et al.*, 1998),
- de la matière organique aussi bien dissoute que particulaire. En effet, la matière organique jouant un rôle prépondérant dans le cycle des polluants, des efforts doivent être faits pour ne plus la considérer comme une « boîte noire », mais comme un ensemble de différentes classes de molécules ayant des cinétiques de dégradation et des affinités spécifiques pour les métaux.

Une telle modélisation s'avère complexe mais pourrait être mise à profit dans diverses circonstances : étude de l'incidence de vidanges, de chasses de barrage sur la qualité du cours d'eau récepteur et de nappes en contact (problèmes de vulnérabilité des captages), détermination de zones sédimentaires à risque impliquant une décision de dragage et d'épandage de ces sédiments.

6. Références bibliographiques

- Arakaki T., Morse J.W., 1993, Coprecipitation and adsorption of Mn (II) with mackinawite (FeS) under conditions similar to those found in anoxic sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, p.9-14.
- Arnold T.N., Oldham C.E., 1997, Trace-element contamination of a shallow wetland in Western Australia, *Marine and Freshwater Research*, 48 (6), p.531-539.
- Belzilze N., Lecomte P., Tessier A., 1989, Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments, *Environmental Science and Technology*, 23, p.1015-1020.
- Bonnet C., Babut M., Ferard J.F., Martel L., Garric J., 2000, Assessing the potential toxicity of resuspended sediment, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19 (5), p.1290-1296.

Bourg A.C.M., Loch J.P.G., 1995, Mobilization of heavy metals as affected by pH and redox conditions, in *Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments : Risk Assessment of delayed and non-linear responses*, edited by Salomons W. and Stigliani W.M., Berlin, Allemagne : Springer, p.247-307.

Bourg A.C.M., Schindler P.W., 1985, Control of trace metals in natural aquatic systems by the adsorptive properties of organic matter, *International Conference, Heavy metals in the environment*, Athens, sept. 1985, vol.1, p.97-99.

Brassard P., Kramer J.R., Mc Andrew J., Mueller E., 1994, Metal-sediment interaction during resuspension, *Hydrobiologia*, 284, p.101-112.

Bussy A.L., 1996, *Mobilité des métaux dans un système fluvial urbain*, thèse de doctorat, université Paris XII, Paris, 221 p.

Calmano W., Förstner U., Hong J., 1994, *Mobilization and scavenging of heavy metals following resuspension of anoxic sediments from the Elbe River*, American Chemical Society, Washington D.C., ACS Symp. Ser., 550, p.298-321.

Calmano W., Hong J., Förstner U., 1993, Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential, *Water, Science and Technology*, 28 (8-9), p.223-235.

Chapman P.M., Wang F., Janssen C., Persoone G., Allen H.E., 1998, Ecotoxicology of metals in aquatic sediments : binding and release, bioavailability, risk assesment, and remediation, *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 55, p.2221-2243.

Davison W., Zhang H., 1994, *In situ* speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels, *Nature*, 367, p.546-548.

Ferguson J.F., Gavis J., 1972, A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water Research*, 6, p.1259-1274.

Förstner U., 1982, Accumulative phases for heavy metals in limnic sediments. *Hydrobiologia*, 91, p.269-284.

Förstner U., 1995, Non-linear release of metals from aquatic sediments, in *Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments : Risk Assessment of delayed and non-linear responses*, edited by Salomons W. et Stigliani W.M. Berlin, Allemagne, Springer, p.247-307.

Gambrell R.P., Khalid R.A., Patrick W.H., 1980, Chemical availability of mercury, lead, and Zinc in Mobile Bay sediment suspensions as affected by pH and oxidation-reduction conditions, *Environmental Science and Technology*, 14, (4), p.431-436.

Garric J., Montuelle B., Migeon B., Roulier J.L., Percherancier H., Bonnet C., Mons R., Bray M., Vollat B., Volat B., Motte B., 1999, *Time related evolution of chemical and toxicity parameters of contaminated sediment after a resuspension event (dam draining). Two case studies, The Interactions between Sediments and Water*, Congrès IASWS, Beijing, sept. 1999, 215 p.

Gounot A.M., 1994, Microbial oxidation and reduction of manganese : consequences in groundwater and applications, *FEMS Microbiological Reviews*, 14 , p.339-350.

Groupe Chimie et Écologie, 1997, *Impact des métaux sur l'homme et l'environnement : influence de la spéciation, synthèse et recommandations*, 24 p.

Groupe Chimie et Écologie, 1998, *Écologie, impact des métaux sur l'homme et l'environnement : influence de la spéciation : le cas du plomb*, 74 p.

Hamilton-Taylor J., Davison W., 1995, Redox cycling of trace elements in lakes, in *Physics and chemistry of lakes*, edited by Lerman A., Imboden D. and Gat J.R., Berlin, Heidelberg, New-York, Springer-Verlag, p.217-263.

Harrington I.M., Laforce M.I., Rember W.C., Fendorf S.E., Rosenzweig R.F., 1998, Phase associations and mobilization of iron and trace elements in Coeur d'Alene lake, Idaho, *Environmental Science and Technology*, 32 (5), p.650-656.

Harrington I.M., Fendorf S.E., Wielinga B.W., Rosenzweig R.F., 1999, Response to comment on "Phase associations and mobilization of iron and trace elements in Coeur d'Alène lake, Idaho", *Environmental Science and Technology*, 33 (1), p.203-204.

Hirst J.M., Aston S.R., 1983, Behaviour of copper, zinc, iron and manganese during experimental resuspension and reoxidation of polluted anoxic sediments, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 16, p.549-558.

Honeyman B.D., Santschi P.H., 1988, Metals in aquatic systems. Predicting their scavenging residence times from laboratory data remains a challenge, *Environmental Science and Technology*, 22 (8), p.862-871.

Huerta-Diaz M.A., Tessier A., Carignan R., 1998, Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments, *Applied Geochemistry*, 13, p.213-233.

International Union For Pure And Applied Chemistry (IUPAC), 2000, Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches, 72, 8, p.1453-1470.

Khalid R.A., Patrick W.H.J., Gambrell R.P., 1978, Effects of dissolved oxygen on chemical transformations of heavy metals, phosphorus, and nitrogen in an estuarine sediment, *Estuarine and Coastal Marine Science*, 6, p.21-35.

Lovley D.R., 1991, Dissimilatory Fe III and Mn IV reduction, *Microbiological Reviews*, 55 (2), p.259-287.

Meyer J.S., Davidson W., Sundby B., Oris J.T., Lauren D.J., Förstner U., Crosby D.G., 1994, The effects of variable redox potentials, pH and light on bioavailability in dynamic water-sediment environments, in *Bioavailability: physical, chemical and biological interactions*, edited by Hamelink J.L., Landrum P.F., Bergman H.L. and Benson W.H., Boca-Raton, Lewis Publishers, p.155-170.

Morse J.W., 1991, Oxidation kinetics of sedimentary pyrite in seawater, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, p.3636-3667.

Morse J.W., 1994, Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals : implications for their bioavailability, *Marine Chemistry*, 46, p.1-6.

Morse J.W., Millero F.J., Cornwell J.C., Rickard D., 1987, The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters, *Earth Science Reviews*, 24, p.1-42.

Nelson Y.M., Lion L.W., Ghiorse W.C., Shuler M.L., 1999, Production of biogenic Mn Oxides by *Leptothrix discophora* SS-1 in a chemically defined growth medium and evaluation of their Pb adsorption characteristics, *Applied and Environmental Microbiology*, 65 (1), p.175-180.

Percherancier H., Roulier J.L., Kosmala A., Garric J., Montuelle B., 2000, *Effect of remobilization on contaminant behaviour and toxicity in sediment layers*, Third SETAC World Congress, Brighton, United Kingdom, 21-25 mai 2000, p.221.

Petersen W., Hong J., Willamoski C., Wallmann K., 1996, Release of trace contaminants during reoxydation of anoxic sediment slurries in oxic water, *Archiv für Hydrobiologie*, 47, p.295-305.

Petersen W., Wallmann K., Li P., Schroeder F., Knauth H.D., 1995, Exchange of trace elements at the sediment water interface during early diagenesis processes, *Marine and Freshwater Research*, 46, p.19-26.

Pickering W.F., 1986, Metal ion speciation soils and sediments (a review), *Ore Geology Reviews*, 1, p.83-146.

Roulier J.L., Goutagnieux A., Motte B., 1998, Behaviour of some metals during resuspension of contaminated sediment. XXVII^e Congrès de la S.I.L, Dublin, août 1998, *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, p.3922-3925.

Saulnier I., Mucci A., 2000, Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments : Saguenay Fjord, Canada, *Applied Geochemistry*, 15 (2), p.191-210.

Simpson S.L., Apte S.C., Batley G.E., 1998, Effect of short-term resuspension events on trace metal speciation in polluted anoxic sediments, *Environmental Science and Technology*, 32 (5), p.620-625.

Simpson S.L., Apte S.C., Batley G.E., 2000, Effect of short-term resuspension events on the oxidation of cadmium, lead, and zinc sulfide phases in anoxic estuarine sediments, *Environmental Science and Technology*, 34 (21), p.4533-4537.

Slotton D.G, Reuter J.E., 1995, Heavy metals in intact and resuspended sediments of a California reservoir, with emphasis on potential bioavailability of copper and zinc, *Marine and Freshwater Research*, 46, p.257-265.

Spagnoli F., Bergamini M.C., 1997, Water-sediment exchange of nutrients during early diagenesis and resuspension of anoxic sediments from the northern Adriatic sea shelf, *Water, Air and Soil Pollution*, 99, p.541-556.

Sundby B., 1994, Sediment-water exchange processes, in *Bioavailability, physical, chemical and biological interactions*, edited by Hamelink J.L., Landrum P.F., Bergman H.L. and Benson W.H., Pellston, Michigan : SETAC, special publications series CRC Press, Inc., p.143-153.

Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical chemistry*, 51, p.844-851.

Tessier A., Campbell P.G.C., 1991, Comment on "Pitfalls of sequential extractions" by P.M.V. Nirel and F.M.M. Morel, *Water Research*, 24, p.1055-1056 (1990), *Water Research*, 25 (1), p.15-117.

- Tessier A., Campbell P.G.C., 1988, Partitioning of trace metals in sediments, in *Theory, Analysis and Application*, edited by Kramer A.H.E., p.183-199.
- Tessier A., Carignan R., Belzile N., 1994, Processes occurring at the sediment-water interface: emphasis on trace elements, in *Chemical and biological regulation of aquatic systems*, edited by Buffle J. and DeVitre R., CRC Press, Inc.
- Tessier A., Rapin F., Carignan R., 1985, Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, p.183-194.
- Wainright S.C., Hopkinson C.S.J., 1997, Effects of sediment resuspension on organic matter processing in coastal environments: a simulation model, *Journal of Marine Systems*, 11, p.353-368.
- Wallmann K., Petersen W., Reiners C., Gramm H., 1996, Trace element diagenesis in polluted sediments of the river Elbe Estuary, in *Sediments and toxic substances, Environmental Effects and Ecotoxicity*, edited by Calmano W. and Förstner U., Berlin, Springer, p.196-213.
- Wallmann K., Kersten M., Gruber J., Förstner U., 1993, Artifacts in the determination of trace metal binding forms in anoxic sediments by sequential extraction, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51, p.187-200.
- Warren L.J., 1981, Contamination of sediments by lead, zinc and cadmium: a review, *Environmental Pollution (Series B)*, 2, p.401-436.
- Zhang H., Davison W., 1995, Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution, *Analytical Chemistry*, 67, 19, p.3391-3400.
- Zhuang Y., Allen H.E., Fu G., 1994, Effect of aeration of sediment on cadmium binding, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13 (5), p.717-724.

Chapitre VII

Partage eau/sédiment des micropolluants

Véronique Gouy, Jean-Louis Roulier

Unité de recherche Qualité des eaux et prévention des pollutions

Cemagref, groupement de Lyon

3 bis, quai Chauveau, CP 220 – 69336 LYON cedex 09

1. La distribution des micropolluants dans les milieux aquatiques	194
2. Le partage eau/sédiment des métaux et composés organiques	198
2.1. Cas des métaux	198
2.1.1. Facteurs déterminant le partage métallique eau/sédiment ...	198
2.1.2. Détermination et variabilité du coefficient de partage	200
2.1.3. Modélisation du coefficient de partage	204
2.1.4. Modélisation du partage et calcul de l'activité de l'ion libre	205
2.1.4.1. Sédiments oxiques	206
2.1.4.2. Sédiments anoxiques	207
2.1.5. Difficultés de détermination du partage, de l'estimation de l'activité de l'ion libre, et voies d'amélioration	209
2.2. Cas des composés organiques de synthèse	210
2.2.1. Facteurs déterminant le partage eaux/sédiment des micropolluants organiques	210
2.2.2. Dépendance de l'adsorption vis-à-vis de la nature de la matière organique	212
2.2.3. Méthodes d'évaluation du coefficient de partage	215
2.2.3.1. Mesure du coefficient de partage	215
2.2.3.2. Modèle de calcul des coefficients de partage	215
2.2.4. Critique des modèles et voies de recherche	216
3. Références bibliographiques	217

Dans les systèmes aquatiques naturels, les polluants sont distribués entre la phase dissoute et les particules solides constitutives du substrat (alluvions, végétation,...) qui possèdent un grand nombre de sites réactifs de par leur surface spécifique (surface développée du solide ramenée à son poids) considérable (Bourg, 1983). Dans une démarche de meilleure connaissance des processus de transport et des flux de ces éléments vers l'aval, l'enjeu est alors de prédire leur partage entre les particules et la solution les entourant. Plus spécifiquement se pose la question du rôle des sédiments sur le long terme, puits ou source de polluants ?

De plus, une des étapes fondamentales dans l'évaluation de l'impact des polluants sur les écosystèmes aquatiques réside dans l'estimation du degré d'exposition auquel le milieu est soumis, c'est-à-dire dans l'estimation des concentrations susceptibles d'être observées dans les différents compartiments que sont l'eau et les sédiments pour enfin aboutir à la biodisponibilité vis-à-vis des organismes vivants. Dans cette optique, il est essentiel d'évaluer les facteurs de modification spatio-temporelle de ces concentrations.

Le partage dépend à la fois de la capacité des particules à retenir les contaminants par interactions électrostatiques, physiques ou chimiques et de la susceptibilité de la solution à les complexer par les ligands dissous présents. Ces affinités respectives peuvent évoluer en fonction de la qualité du milieu (variations de pH, de potentiel redox, de caractéristiques de la matière organique, de salinité,...). Dans cet article, nous présenterons d'abord les principaux phénomènes d'interaction des polluants avec le milieu aquatique, puis nous décrirons plus en détail les spécificités liées aux métaux et aux composés organiques de synthèse, en évoquant en particulier les modèles de partage actuels.

1. La distribution des micropolluants dans les milieux aquatiques

Une molécule de polluant introduite dans le milieu aquatique interagit avec les différents constituants en présence à savoir la phase aqueuse et la matrice organo-minérale. Selon son affinité propre pour chacun de ces composants et leur accessibilité, la molécule va être attirée ou repoussée et se distribuer dans le milieu. La substance chimique se présente alors sous différents états physiques et chimiques selon les conditions environnementales : elle peut être précipitée sous forme de cristaux, ou bien dissoute dans la solution de la colonne d'eau ou du sédiment (sous forme libre ou complexée), ou encore interagir avec la matrice

solide. Ces différents états sont soumis à des équilibres plus ou moins fragiles en fonction de la nature de la liaison qui lie le produit et son solvant ou son substrat.

Les types d'association possible entre les molécules de soluté et le milieu sont les suivantes :

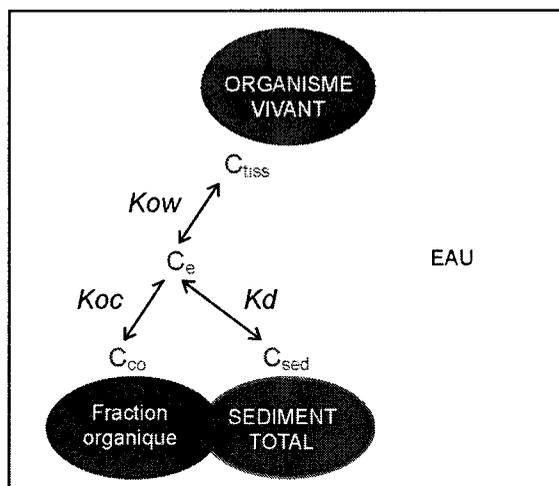
- (1) des liaisons covalentes, les plus solides et difficilement réversibles,
- (2) des liaisons ioniques relativement fortes,
- (3) des liaisons plus faibles du type liaisons hydrogène,
- (4) des liaisons de Van der Waals,
- (5) des liaisons d'orientation entre les molécules polarisées.

Ces interactions sont bien sûr dépendantes des propriétés intrinsèques de la molécule de polluant mais elles sont aussi fortement contrôlées par les facteurs du milieu : structure et nature du substrat (notamment teneur et caractéristiques de la matière organique), présence d'autres éléments en solution ou en suspension, potentiel d'oxydoréduction, pH, température en sont les principaux. Ils vont jouer un rôle à la fois sur les propriétés de fixation et de transformation du polluant.

Les équilibres de partage mis en jeu sont donc éminemment dépendants des perturbations possibles du milieu qui peuvent déplacer les conditions physico-chimiques dans le sens du relargage ou au contraire d'une rétention accrue. La fragilité de ces équilibres est d'autant plus grande que les liaisons mises en jeu sont faibles et réversibles. Par ailleurs, les phénomènes cinétiques seront plus ou moins importants à considérer en fonction de la stabilité du milieu et des interactions mises en jeu.

L'évaluation de la biodisponibilité des polluants vis-à-vis des organismes vivants passe par la quantification et la prévision des concentrations en solution, soit dans la colonne d'eau, soit dans l'eau interstitielle du sédiment ou encore fixées sur les sédiments susceptibles d'être ingérés par les organismes benthiques. La connaissance de la concentration totale de produit dans la solution n'est pas forcément suffisante puisque les différentes formes ne présentent pas la même biodisponibilité ; en particulier, la forme libre serait plus disponible par opposition aux formes complexées piégées par des ligands dissous organiques ou inorganiques.

Étant donné la complexité des processus mis en jeu, on a souvent recours à la modélisation pour tenter de décrire, et même de prévoir le partage des polluants. La figure 1 schématise les différents compartiments concernés ainsi que les équilibres classiquement considérés entre chacun (Weber *et al.*, 1991).



K_d, K_{oc}, K_{ow} : coefficients de partage.
 $C_e, C_{sed}, C_{co}, C_{tiss}$: concentration du polluant dans chaque compartiment.

Figure 1 – Schématisation du partage des polluants entre les différents compartiments du milieu aquatique.

Ainsi, afin d'évaluer le partage des produits entre les fractions liquide et solide, on a recours à des modèles de partage entre les différentes fractions solide et liquide en présence.

- Le K_d représente le coefficient de partage de l'équilibre eau/sédiment selon l'équation suivante :

$$K_d = \frac{C_s}{C_e}$$

avec :

K_d : coefficient de partage du produit entre les fractions dissoute et particulaire ml/g¹,

C_s : concentration du produit sur la fraction solide µg/g,

C_e : concentration en produit dans la fraction liquide µg/ml.

¹ En toute rigueur, le K_d se définit comme un rapport de concentrations massiques, en phase particulaire et en solution (Valenta *et al.*, 1986 ; Balls, 1988). Cependant, on peut assimiler sans problème 1 litre d'eau et 1kg (Turner *et al.*, 1992).

- Comme dans le cas général, la matière organique semble souvent jouer un rôle important dans l'adsorption des produits organiques de synthèse, on utilise aussi le K_{oc} qui résulte de la normalisation du K_d par rapport à la teneur en carbone organique du sédiment.

$$K_{oc} = \frac{K_d}{\%CO} \times 100$$

K_{oc} : coefficient de partage eau/carbone organique ml/g CO,
 CO : taux de carbone organique des sédiments %.

Il existe aussi des modèles non linéaires qui prennent en compte l'effet de la diminution de l'énergie d'adsorption avec le remplissage des sites de fixation comme le modèle de Langmuir ou, celui plus empirique de Freundlich présenté ci-dessous (Gouy, 1993).

Selon Freundlich, C_s et C_e sont liées de façon non linéaire selon la formule :

$$C_s = K_f \times C_e^{1/n}$$

avec :

K_f : coefficient de Freundlich,
 $1/n$: constante.

Cette équation présente l'intérêt de simuler la saturation des sites d'adsorption pour les fortes concentrations en produits (figure2). Elle est équivalente à l'adsorption linéaire pour les valeurs de $1/n$ proches de 1.

Exemple de relation d'adsorption non linéaire

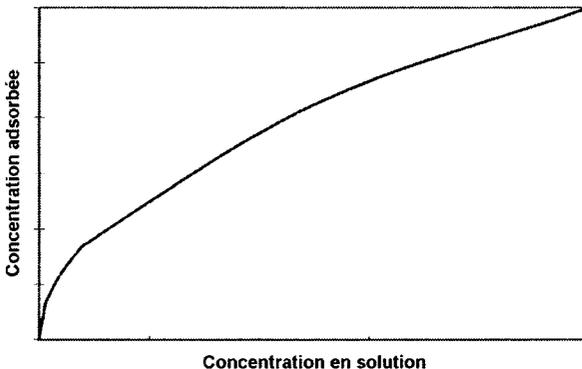


Figure 2 – Exemple théorique de relation d'adsorption non linéaire (cas du modèle de Freundlich).

On admet classiquement que se succèdent deux cinétiques, l'une rapide et l'autre lente, correspondant à la mise en jeu de processus différents.

- Le coefficient de partage n-octanol/eau, K_{ow} , est une mesure de la distribution à l'équilibre d'une substance entre une phase lipophile et une phase hydrophile :

$$K_{ow} = \frac{C_{oct.}}{C_e}$$

avec :

$C_{oct.}$: concentration du produit dans l'octanol,

C_e : concentration en produit dans la fraction liquide.

Ce paramètre caractérise la lipophilie d'une substance : c'est un indicateur de sa tendance à s'accumuler dans les membranes biologiques, donc dans les organismes vivants.

2. Le partage eau/sédiment des métaux et composés organiques

2.1. Cas des métaux

2.1.1. Facteurs déterminant le partage métallique eau/sédiment

Le partage et l'évolution des métaux sont gouvernés par des facteurs de contrôle eux-mêmes sous la dépendance de divers cycles biogéochimiques : carbone, calcium, fer, manganèse, soufre.

Les métaux peuvent être associés à différentes phases solides du sédiment, sous différentes formes chimiques : (1) adsorbés sur des composés de surfaces particulières (argiles, acides humiques, oxyhydroxydes de fer et/ou de manganèse), (2) liés à des carbonates (carbonates métalliques discrets ou co-précipités avec des carbonates d'éléments majeurs), (3) occlus dans des oxyhydroxydes de fer et/ou de manganèse, (4) liés à de la matière organique sous forme vivante ou détritique, (5) liés à des sulfures (amorphes ou plus cristallisés) ou (6) inclus fortement dans la matrice (aluminosilicates, oxydes et sulfures résistants). Il est à remarquer que les métaux de cette dernière fraction ne sont pas échangeables et biodisponibles. Des réactions de maintien en solution des métaux sont liés à la capacité de complexation de ligands inorganiques et organiques présents (chlorures, hydroxydes, acides humiques,...).

Les composés les plus « réactifs » sont ceux possédant les plus fortes capacités de liaison. Dans les sols et sédiments oxiques, les oxydes de fer et ceux de

manganèse et le carbone organique particulaire sont des phases importantes de rétention, de par leurs fortes capacités de piégeage et leurs larges distributions sous forme de « pellicules » sur les particules ou leurs occlusions dans d'autres composés minéraux (US EPA, 1989). Cela peut réduire l'importance relative des argiles et des autres composés minéraux (silice et carbonate de calcium).

Dans les sédiments anoxiques, les sulfures jouent un rôle très important en induisant la précipitation de métaux sous forme de sulfures divalents (Di Toro *et al.*, 1990, 1991).

Certains facteurs favorisent la sorption des métaux : augmentation de pH, complexation métal-ligands organiques possédant un groupe fonctionnel sorbé à la surface du solide. À l'inverse, la désorption des métaux est favorisée par une baisse de pH, la complexation par des ligands organiques ou inorganiques dissous (autres que les hydroxydes), la présence de cations ou d'anions compétiteurs ainsi que l'augmentation de la force ionique.

Le potentiel d'oxydoréduction du sédiment peut, en outre, modifier l'adsorption de certains métaux en changeant leur spéciation (chrome, arsenic,...) et en intervenant sur leur cycle biogéochimique (Hamilton-Taylor et Davison, 1995). Par exemple, dans un sol de zone humide, avec des potentiels redox positifs (+ 500 à + 200 mV) Cr (VI) est adsorbé puis en partie réduit en Cr (III). Dans des conditions plus réductrices (< 0 mV), Cr (VI) n'est pas adsorbé mais est réduit très rapidement en Cr (III) par Fe^{2+} (Masscheleyn *et al.*, 1992).

Le potentiel redox joue également un rôle direct sur la formation des AVS (sulfures métalliques amorphes)...

Diverses études montrent que les particules de diamètre inférieur à 200 μm (mais surtout à 50 μm) concentrent l'essentiel des contaminations métalliques (Förstner, 1982 ; Robbe, 1984). Au sein de cette dernière fraction granulométrique, ce sont les argiles (diamètre < 2 μm) qui ont le meilleur pouvoir de rétention. La taille des particules ne semble cependant guère intervenir dans la répartition des composés au sein du sédiment pour des valeurs de carbone organique supérieures à environ 0,5 %. Cela montre que ce sont les phases de rétention, dont la matière organique, qui jouent un rôle important vis-à-vis des métaux et que les particules servent plutôt de substrat.

Des sédiments sableux, très pauvres en argiles et en matière organique ont une faible capacité d'adsorption, le mécanisme de sorption le plus probable est alors l'interaction du cation métallique avec les oxydes et hydroxydes de surface (Hassan *et al.*, 1996).

2.1.2. Détermination et variabilité du coefficient de partage

L'équilibre de partage (figure 1) est défini, on le rappelle, par une constante K_d qui est le rapport entre la concentration du métal sorbé sur la phase solide (C_s) et celle du métal dissous dans l'eau (C_e). Si C_s est exprimé en $\mu\text{g/g}$ et C_e en $\mu\text{g/ml}$, K_d sera en ml/g . En théorie, cette constante se calcule à l'équilibre. Cette condition apparaît souvent assez hypothétique dans le milieu naturel, où le temps de résidence des particules en suspension est souvent plus faible que celui d'adsorption du contaminant sur la phase solide. Dans ce cas, il faudrait avoir une approche cinétique de la distribution particulaire/liquide (Nyffeler *et al.*, 1984). Pour le sédiment en place, l'équilibre complet n'est guère atteignable non plus si l'on considère les réactions de diagenèse avec les gradients chimiques et les flux divers.

D'autres problèmes compliquent encore la détermination du K_d . En effet, il n'est pas facile d'extraire l'eau interstitielle d'un sédiment sans en modifier les propriétés, de plus la fraction « dissoute » obtenue peut contenir un certain nombre de colloïdes. En effet, fixer la limite de cette phase à 0,45 ou 0,22 μm n'est qu'une définition « opérationnelle ». Le pouvoir de coupure des filtres n'est pas relié strictement à la porosité indiquée et, selon la coupure choisie, une partie des colloïdes plus ou moins importante est recueillie dans la fraction dite « dissoute ». Cela influence fortement la concentration quand on connaît leur fort pouvoir de liaison des métaux (Pham et Garnier, 1998). Si l'on voulait être très rigoureux, il faudrait déterminer le métal dans la phase dissoute « vraie », ce qui pose d'ailleurs le problème de la taille des particules à exclure et le moyen d'y arriver. La fraction de métal particulaire à prendre en compte constitue un autre problème. Avec l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique, le métal doit pouvoir participer à des réactions de sorption et de désorption (Valenta *et al.*, 1986). La mesure du métal après attaque totale apparaît donc inappropriée, mais il n'y a pas consensus sur la méthode adéquate. Les protocoles d'extractions séquentielles ont leurs limites (sélectivité des extractants, réadsorption du métal extrait sur d'autres phases,...) et il est difficile de décider quelles fractions vont effectivement pouvoir participer aux réactions d'échange particules/eau. L'emploi d'un réactif ou d'un mélange de réactifs pour extraire une fraction unique, par exemple les hydroxydes de fer et/ou de manganèse (Turner *et al.*, 1992) ou un « pool » extractible n'apparaît pas plus scientifiquement rigoureux, mais a le mérite de la facilité de mise en œuvre. L'emploi de tel ou tel protocole influencera évidemment la valeur du K_d .

Si l'on veut s'affranchir des possibilités d'artefacts induites par l'échantillonnage et le traitement des sédiments, on peut effectuer des isothermes d'adsorption et

calculer la pente dans la partie linéaire (s'il y en a), qui représente le K_d . Toutefois on n'est pas toujours sûr d'avoir atteint l'équilibre entre phases. D'autre part, il est à noter que le K_d diminue lorsque la charge en particules augmente (O'Connor et Connolly, 1980). Ceci peut s'expliquer par une augmentation des interactions entre particules conduisant à une diminution de leurs capacités d'adsorption ainsi que par une augmentation des concentrations colloïdales. Il résulte de ces considérations qu'il est délicat d'extrapoler des résultats expérimentaux obtenus avec des concentrations particulières faibles, à des systèmes sédimentaires dont le rapport solide/solution est fortement différent.

À ces problèmes méthodologiques s'ajoute une forte variabilité spatio-temporelle dans la composition physico-chimique des sédiments (principalement en rivière) conduisant naturellement à celle des K_d .

Une autre source de variabilité provient, comme nous l'avons vu, de la méthodologie employée pour déterminer le coefficient. Dans une étude de systèmes particules/eau de rivières côtières et d'estuaires, Turner *et al.* (1992) montrent que les K_d , pour un métal donné, peuvent varier d'un ordre de grandeur. Ceci est cependant à relativiser, car les valeurs des coefficients sont assez élevées dans l'étude citée (environ 10^4 - 10^5 ml/g pour Cu et Zn, 10^5 - 10^6 pour Pb). Il est à noter que pour ces valeurs, les concentrations dissoutes sont très faibles et une incertitude d'un facteur 2 n'a pas d'importance pratique. La variabilité des valeurs de K_d a été montrée dans une étude bibliographique portant sur 4 métaux (zinc, cadmium, plomb et chrome), présents dans divers milieux sédimentaires (tableau 1, Garric *et al.*, 1998). À titre de comparaison, les K_d de systèmes estuariens et de rivières côtières sont également reportés dans le tableau 1 (Valenta *et al.*, 1986 ; Turner *et al.*, 1992).

Métal	K_d (ml/g) sédiments	K_d (ml/g) M.E.S
Zn	80 – 462 000	12 022 – 144 500
Cd	690 – 80 500	26 000 – 127 000
Pb	6 800 – 398 000	199 500 – 3 400 000
Cr	4 800 – 432 000	-

Tableau 1 – Gamme de valeurs de K_d en sédiment (Garric *et al.*, 1998) et en M.E.S (Valenta *et al.*, 1986 ; Turner *et al.*, 1992).

Un exemple d'influence de la composition du sédiment et des conditions environnementales sur la valeur de K_d est donné pour le Zn dans cette étude bibliographique. Une mise en relation des K_d de 17 échantillons « oxiques » provenant de 9 systèmes aquatiques, avec le pH et le taux de Fe (total) des sédiments a permis de montrer une tendance à la covariance entre le $\log K_d$ et le pH (figure 3). À l'intérieur d'une gamme plus restreinte de pH, le $\log K_d$ semble augmenter avec la teneur en Fe (figure 4), ce que l'on peut constater pour les quatre échantillons dont le pH est situé entre 7,5 et 7,7.

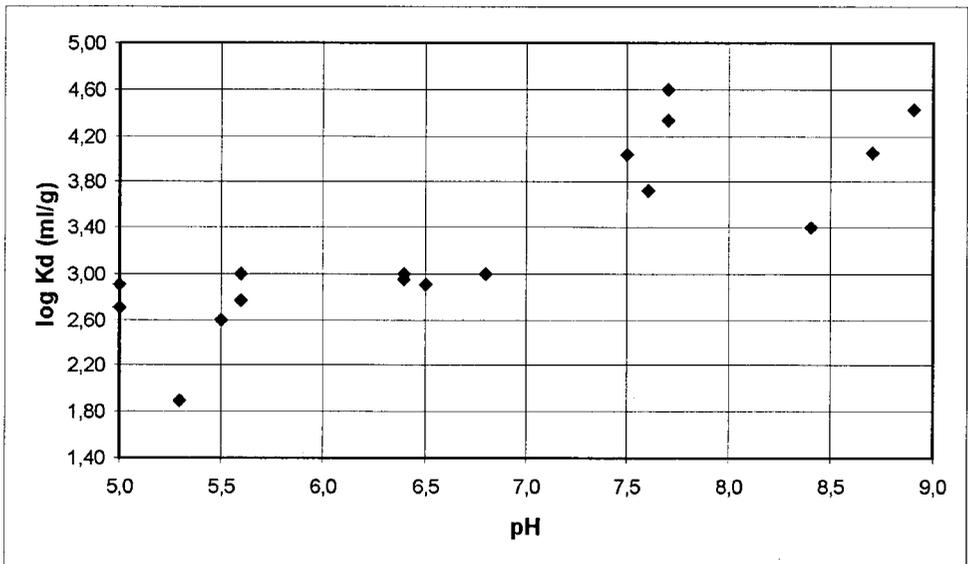


Figure 3 – Évolution du \log de K_d du Zn en fonction du pH des échantillons de sédiment (Garric *et al.*, 1998)

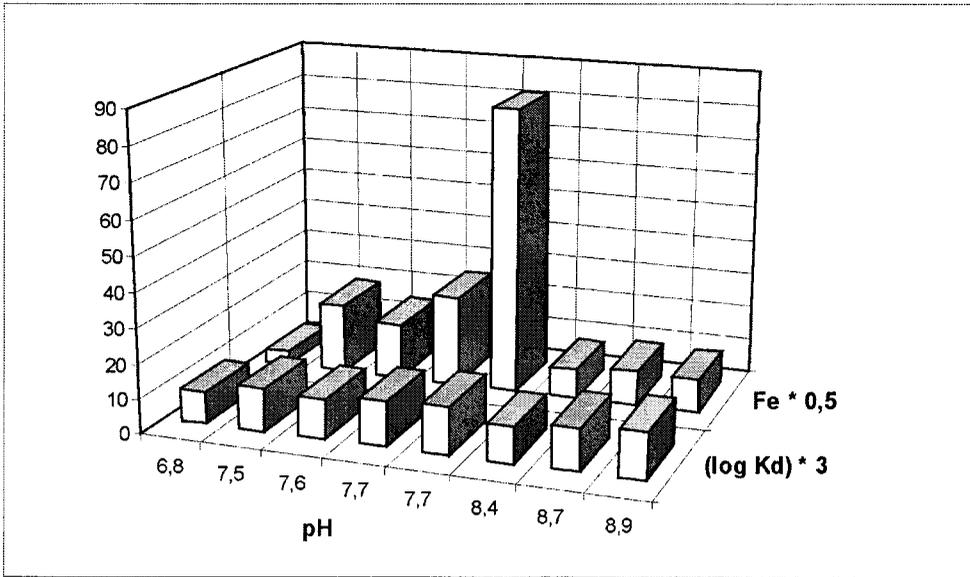


Figure 4 – Influence conjointe du pH et du taux de fer sur le log de Kd du Zn de divers échantillons. Les concentrations en fer multipliées par 0,5 (en g/kg) et les logs de Kd multipliés par 3 sont représentés en ordonnées (Garric *et al.*, 1998).

Dans des milieux complexes, il n'est donc pas possible de déterminer une phase unique de piégeage, et la normalisation par le taux de carbone organique ou la teneur en hydroxydes de fer ne réduit pas complètement la variabilité des Kd (Al Shukry R., 1993 ; Koelmans et Radovanovic, 1997). La dépendance de l'adsorption vis-à-vis de la matière organique est largement développée dans le chapitre consacré aux produits organiques de synthèse. Il y est rappelé que l'adsorption de polluants (dont les métaux) dépend de nombreux facteurs dont la nature, l'état d'évolution et la teneur en matière organique, mais aussi le pH. D'autres normalisations comme celles au taux d'argile, à la capacité d'échange cationique ou à l'aluminium ne semblent pas être meilleures.

L'intérêt de la mesure du Kd réside malgré tout dans le fait que l'on peut comparer l'affinité des métaux pour différents milieux sédimentaires ou différentes phases des sédiments. Cependant, elle ne nous renseigne guère sur la biodisponibilité des contaminants métalliques, car il a été montré que celle-ci est mieux corrélée avec la mesure de l'activité des métaux (concentration de la forme ionique « libre » c'est-à-dire non complexée), plutôt qu'avec la concentration dissoute totale (Shea, 1988). La théorie dite de l'ion libre suggère que l'interaction d'un métal « libre » ou d'un complexe métallique réactif (« labile ») avec la

surface d'une cellule peut être représentée comme une complexation à la surface de la cellule. Un lien possible entre ce mécanisme et l'initiation d'effets biologiques a été suggéré (Chapman *et al.*, 1998, Campbell, 1999). Cependant il y a des exemples où la toxicité métallique n'est pas bien corrélée à l'activité du métal libre. Par exemple, le mercure est plus toxique sous forme méthylée que ionique, (maladie de Minamata au Japon). Il est difficile de mesurer cette forme « libre » présente en très faible concentration, aussi a-t-on souvent recours à des modèles pour pouvoir l'estimer.

2.1.3. Modélisation du coefficient de partage

Dans la mesure du K_d , le métal sorbé est souvent considéré comme du métal extractible chimiquement, lié à des phases inorganiques (oxyhydroxydes de fer : $FeOOH$, de manganèse : $MnOOH$, carbonates,...) et à du carbone organique particulaire (COP) du sédiment (Bendell-Young et Harvey, 1992). Par ailleurs, ces auteurs indiquent que le coefficient de partage est souvent dépendant du pH.

Le modèle de partage semi-empirique SWAMP (*Sediment Water Algorithm for Metal Partitioning*) considère la sorption des espèces cationiques (métaux, majeurs) et la complexation des métaux trace en phase dissoute avec des constantes tirées de la littérature mais corrigées par la charge de surface des sédiments (phase solide) ou la force ionique du milieu (phase dissoute).

Une calibration du modèle SWAMP a été faite pour un système lacustre hollandais avec des eaux douces à modérément salines (Koelmans et Radovanovic, 1997). Les coefficients de partage du cadmium, cuivre, plomb, nickel et zinc ont été approximés par une régression linéaire multiple du type :

$$\log K_d = A. \log \text{VAR } 1 + B. \log \text{VAR } 2 + C. \log \text{VAR } 3 \dots$$

A, B, C,... sont des constantes empiriques,
VAR 1, 2, 3 sont, soit des phases absorbantes du sédiment, soit des ligands dissous ou des facteurs influençant la sorption (pH, force ionique).

Les résultats ne peuvent être prédictifs que pour le système étudié, mais ont le mérite de mettre en lumière les variables importantes régissant le partage de chaque métal étudié.

Ce modèle nécessite toutefois l'acquisition d'un grand nombre de paramètres de l'eau et du sédiment : pH, force ionique, concentrations des cations et anions de l'eau, carbone organique dissous, capacité d'échange cationique du sédiment, taux de carbone organique particulaire.

2.1.4. Modélisation du partage et calcul de l'activité de l'ion libre

Bâtir un modèle de partage non empirique nécessite des efforts de modélisation des réactions d'adsorption. La nature complexe des sédiments rend la tâche compliquée : le nombre élevé de substrats d'adsorption (argiles, matière organique, oxydes hydratés de fer, de manganèse, aluminium, silice, carbonates) peut entraîner des propriétés de surface fort variables. Les charges de surface des sédiments proviennent en partie des sites amphotères des liaisons hydroxyle, carboxyle et ammonium des différents substrats (oxydes, matière organique, ...).

Il a été remarqué que l'adsorption des métaux trace sur les sédiments et sur les oxydes hydratés était semblable et que l'on pouvait appliquer aux sédiments les modèles établis pour les oxydes (Bourg, 1983 ; Wang *et al.*, 1996). En retenant cette hypothèse, l'adsorption sur les sédiments peut être considérée comme une compétition entre les métaux et les protons dissous pour les sites de surface.

Un dosage acide-base du sédiment permet d'obtenir une estimation de la concentration totale en sites de surface. Il faut connaître par ailleurs les constantes d'adsorption. Elles peuvent être mesurées ou estimées. En effet, il a été montré que la constante (globale) de complexation de surface d'un métal lourd pouvait être reliée à sa constante d'hydrolyse en solution, ce qui évite une mesure directe (Bourg, 1983 ; Tessier *et al.*, 1996). Dans des sédiments échantillonnés dans 11 des principales rivières de Chine, Wang *et al.* (1996) ont effectivement trouvé une régression linéaire entre les logs des constantes de complexation de surface de Cu, Zn, Pb et Cd et ceux de leur constante d'hydrolyse.

Les valeurs des constantes de complexation de surface peuvent être utilisées dans des logiciels de spéciation (par exemple ADSORP, Mouvet *et al.*, 1982 ; Bourg, 1983) qui donnent la répartition des formes métalliques, aussi bien en forme dissoute que particulaire.

Les modèles « mécanistes », présentés ci-après, partent de l'analyse des principales phases sédimentaires qui contrôlent le comportement des métaux (Bendell-Young et Harvey, 1992). Celles-ci varient selon l'état d'oxydoréduction du sédiment et sont donc fortement associées à l'état d'oxie du système.

2.1.4.1. Sédiments oxiques

En milieu oxique, les teneurs en métaux dans les eaux interstitielles ne semblent pas dépendre de l'équilibre de solubilité des phases métalliques connues (Tessier *et al.*, 1985 ; Bendell Young *et al.*, 1992). Il a été suggéré en revanche que l'adsorption sur des surfaces solides est un mécanisme important de contrôle des teneurs dissoutes (Tessier *et al.*, 1985 ; Shea, 1988).

Un modèle à 3 phases a été développé (Shea, 1988 ; USEPA, 1989), permettant de prédire la teneur en métal « libre » (Me^{n+}) dans l'eau en équilibre avec la phase solide. Ces phases adsorbantes sont les oxydes de fer, les oxydes de manganèse et la matière organique.

$$\{Me^{n+}\} = \frac{\{Me\ ads.\}}{K_{Fe} \{FeOx\} + K_{Mn} \{MnOx\} + K_{MO} \{MO\}}$$

Me^{n+} : métal libre,

$\{Me\ ads.\}$ = concentration de métal adsorbé sur les phases solides,

$\{ \}$ = concentration de chaque espèce,

K_x = constante d'équilibre d'adsorption du métal étudié sur la phase adsorbante correspondante.

Le pH influence fortement la teneur en Me^{n+} car il agit sur la présence des oxydes de fer et de manganèse, et les constantes K_x dépendent de l'acidité.

Pour déterminer les constantes d'adsorption, des études basées sur un effort important d'échantillonnage ont été effectuées au Québec (Tessier *et al.*, 1993). En voici brièvement le principe : pour chaque site, on détermine les concentrations des 3 phases adsorbantes et celles des métaux adsorbés sur celles-ci, on mesure la concentration en métal dissous et on calcule par modélisation thermodynamique celle en métal « libre ». Muni de ces informations, on peut alors calculer les valeurs des constantes relatives à ces 3 phases. À partir des constantes de plusieurs sites de pH différents, on peut établir les relations entre les 3 constantes et le pH. On obtient alors une estimation générale de $\{Me^{n+}\}$ en fonction des teneurs des 3 substrats, de celle du métal adsorbé et du pH.

Le modèle décrit est assez simplificateur car il ne prend pas en compte la nature variable des différents substrats (par exemple des matières organiques), le niveau de pollution du milieu et l'effet des polycontaminations (compétition pour les sites d'adsorption).

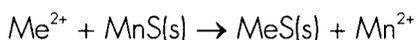
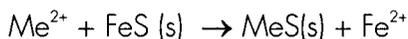
Pour échapper à la variabilité des conditions environnementales associées au terrain, des travaux ont été menés, comme nous l'avons vu, pour relier les constantes de complexation de surface des métaux sur les oxydes avec les constantes d'hydrolyse de ces métaux. En conditions de terrain, la prédiction de l'adsorption semble meilleure quand le milieu est proche de la neutralité (Tessier *et al.*, 1996).

2.1.4.2. Sédiments anoxiques

L'importance des « sulfures volatils »² comme phase piégeante des sédiments a été démontrée (Di Toro *et al.*, 1991), mais quand la capacité de complexation de ces composés est atteinte, d'autres peuvent fournir une capacité de liaison supplémentaire.

Plusieurs travaux ont montré que la matière organique est alors le ligand principal (Mahony *et al.*, 1996). Il est postulé que les oxyhydroxydes de fer et de manganèse sont en partie dissous.

La réduction des sulfates dans les sédiments en anaérobiose libère des sulfures S²⁻ que l'on retrouve principalement sous forme de sulfures amorphes de fer ou de manganèse. On trouve également des sulfures organiques et des pyrites (bisulfures de fer). Dans la mesure où les produits de solubilité de FeS et de MnS sont supérieurs à ceux d'autres sulfures de métaux cationiques divalents (MeS), ces derniers peuvent déplacer le Fe et le Mn de leurs sulfures.



Si tout le métal est sous forme MeS(s), c'est à dire sous forme solide, l'activité du métal libre sera contrôlée par la dissolution de ce composé.

La réaction AVS/métal est une réaction mole à mole. Si le nombre de moles d'AVS est supérieur à celui des métaux trace, les activités de ces derniers seront très faibles en solution. Dans le cas contraire (ou s'il y a peu d'AVS), la matière organique particulaire (fréquemment décrite par sa teneur en carbone organique) complète la capacité de piégeage des particules du sédiment. Cette

² Ils sont définis comme la fraction des sulfures du sédiment extractible en milieu acide désoxygéné (en anglais AVS : acid volatile sulfides).

dernière semble faible pour le cadmium mais significative pour le plomb et surtout le cuivre (Mahony *et al.*, 1996).



L'interaction avec le carbone organique particulaire (POC) peut être décrite par un modèle d'adsorption de Langmuir, linéaire pour de faibles concentrations de métal dissous.

$$\{\text{Me}^{2+}\} = \{\text{POC} - \text{Me}\} / K_{\text{OC}} - \text{Me}$$

$\{\text{POC} - \text{Me}\}$ = concentration de métal adsorbé, normalisée par le taux de carbone organique,

$K_{\text{OC}} - \text{Me}$ = coefficient de partage, normalisé au taux de carbone organique.

La quantité de métaux libérée lors de l'attaque du sédiment en milieu acide désoxygéné est appelée SEM (simultaneously extracted metals : métaux libérés simultanément).

Une mole d'AVS piégeant une mole de SEM, si $\{\text{SEM}\} > \{\text{AVS}\}$, les métaux en excès sont piégés par la matière organique et on peut accéder à une estimation générale de l'activité en Me^{2+} :

$$\{\text{Me}^{2+}\} = \frac{1}{K_{\text{OC}} - \text{Me}} \times \frac{\{\text{SEM}\} - \{\text{AVS}\}}{f_{\text{oc}}}$$

$(\{\text{SEM}\} - \{\text{AVS}\}) / f_{\text{oc}}$ = quantité de métal adsorbé, normalisée par le taux de carbone organique (f_{oc}),

$K_{\text{OC}} - \text{Me}$ est dépendant du pH.

Il faut déterminer les concentrations en SEM, AVS, le taux de carbone organique et le pH. Les constantes ont été déterminées pour Pb, Cu et Cd (Mahony *et al.*, 1996) mais il faudrait en évaluer la validité pour chaque type de site.

2.1.5. Difficultés de détermination du partage, de l'estimation de l'activité de l'ion libre, et voies d'amélioration

Le partage métallique pour un sédiment donné est fortement dépendant des caractéristiques physico-chimiques de celui-ci, de son pH et de son potentiel redox, qui peut également influencer la spéciation du métal et donc son comportement. Il s'avère de ce fait difficile à déterminer et à prédire de façon fiable.

La mesure du coefficient de partage est délicate pour des raisons méthodologiques, en particulier à cause de la difficulté d'obtention de la concentration dissoute dans l'eau interstitielle. Les modèles de partage proposés se heurtent à de fastidieuses acquisitions de données et sont basés sur un certain nombre d'hypothèses simplificatrices quant à la nature des substrats actifs et à la détermination de certaines constantes thermodynamiques. Il faudrait en particulier mieux caractériser les types de matières organiques présentes en fonction de leur capacité de sorption des métaux. Il faudrait également améliorer la connaissance des ligands dissous et leur faculté de complexation. Elle est en effet encore parcellaire, surtout pour les composés dérivés du soufre que l'on peut trouver en milieu anoxique.

La mesure de la fraction métallique « libre » présente plus d'intérêt que celle de la fraction dissoute car elle est présentée comme biodisponible. Nous avons vu que des modèles conduisent à son évaluation. Cependant, les techniques analytiques donnent des résultats de plus en plus pertinents. Aux techniques généralement employées (voltampérométrie, compétition chimique,...), s'est ajoutée, depuis quelques années, la technique dite DGT (*Diffusive Gradient in Thin films*) qui permet de déterminer assez sélectivement le métal « libre » et les complexes « labiles » (Davison et Zhang, 1994, Zhang *et al.*, 1995). En définitive, les notions de métal particulaire pouvant être mobilisé par d'autres compartiments du milieu, ainsi que de métal dissous « libre » et « labile » devraient être substituées, dans les normes de qualité du milieu, à celles employées actuellement qui prennent en compte l'élément dans sa totalité.

2.2. Cas des composés organiques de synthèse

2.2.1. Facteurs déterminant le partage eau/sédiment des micropolluants organiques

La plupart des travaux réalisés pour l'étude du partage de polluants organiques et notamment des produits phytosanitaires entre les constituants du milieu sont relatifs aux sols et non aux sédiments. Or, les sédiments, du fait de leur transport de surface dans le ruissellement puis dans les cours d'eau sont l'objet de tris granulométriques et de remaniements qui font qu'ils sont souvent caractérisés par un enrichissement en éléments fins et une répartition différente en matière organique dans les diverses fractions granulométriques.

Aussi, la première constatation que l'on peut faire, est que l'on observe souvent des écarts significatifs entre les coefficients de partage mesurés sur un sol ou des particules érodées en suspension (tableau 2), ou même encore des particules de sédiment remobilisées (Pereira et Rostad, 1990 ; Gouy *et al.*, 1998).

Hoyoux-Roche et Jamet (1988), O'Connor et Connolly (1980) observent quant à eux une tendance générale à la diminution du coefficient d'adsorption avec l'augmentation de la teneur en solide adsorbant. Ils ont même mis en évidence une diminution du coefficient d'adsorption entre des sédiments en suspension et les mêmes sédiments déposés sur le lit du cours d'eau. Une étude reporte que le coefficient d'adsorption mesuré en pot (particules agitées) peut être plus de 15 fois supérieur à celui mesuré sur un sédiment déposé au fond d'un bécher (Charnay, 1998).

Des études menées par le Cemagref sur un bassin versant du Beaujolais ont permis d'analyser le partage eau/sédiment de divers produits phytosanitaires en période d'orage et dans différents affluents (ISMAP, 1997). Les résultats indiquent que la fraction de produits en solution est directement corrélée avec la solubilité des produits. Cependant, cette relation varie en fonction des sites de mesure. Ainsi, selon que les prélèvements sont réalisés dans les cours d'eau des sous-bassins (notés AMONT) ou dans le cours d'eau récepteur du bassin principal (noté AVAL), on identifie deux corrélations distinctes (figure 5).

	Mesuré en pots	Simulation de pluie	Échantillons de MES récoltés après orages
Matière active	Coefficient Kd sur le sol ml/g	Kd moyen des MES ml/g laboratoire/ <i>terrain</i>	Kd moyen sur les MES < 50 µm pour 5 rivières ml/g
Lindane	38,4	275	-
Méthidathion	3,3	133/159	187
Fénitrothion	13 (!)	1 455	3 214
Tétradifon	-	-	3 318
Bromopropylate	24 (!)	687	676
Atrazine	2,9 (!)	100	-
Simazine	2,4 (!)	460	259
Diuron	5,4 (!)	721	380

(!) données de la littérature

Tableau 2 – Comparaison du coefficient de partage pour un même type de sol (sablo-imoneux) selon différents protocoles de mesure (Gouy *et al.*, 1998).

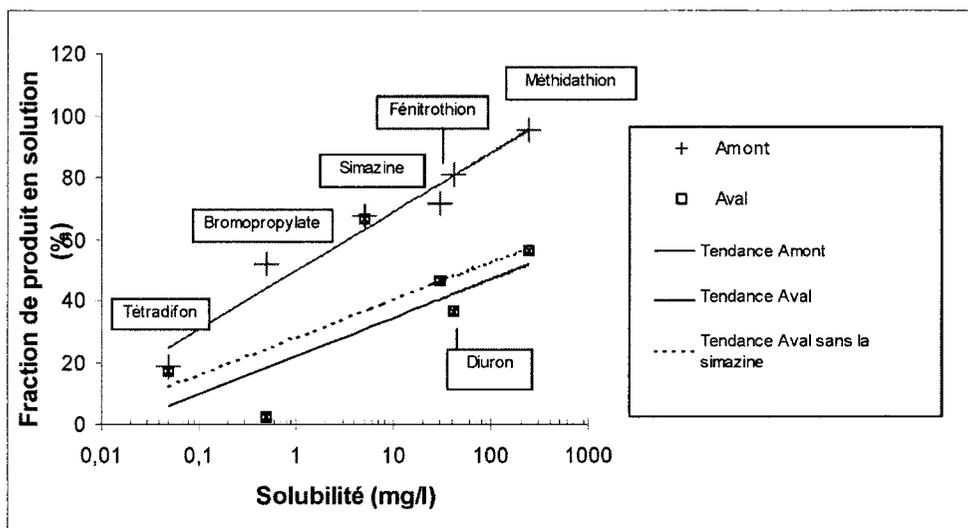


Figure 5 – Corrélations entre les fractions en produit phytosanitaire dissous et la solubilité pour l'ensemble des prélèvements sur les cours d'eau en période d'orage.

Karickhoff et Brown, cités par Rao et Davidson (1980) ont mené des expériences pour évaluer au laboratoire l'adsorption de différents produits sur différentes fractions granulométriques d'un sédiment. Ils reportent que les concentrations adsorbées varient de plusieurs ordres de grandeur selon les classes de tailles de particules avec une plus forte affinité, semble-t-il, pour les fractions fines d'argile et de limon. Les différences dans les taux adsorbés pouvaient être directement mises en relation avec les teneurs en carbone organique des différentes fractions. De même, Reddy et Gambrell, (1987), constatent une augmentation de l'adsorption du méthyl parathion et du 2,4-D avec la teneur en carbone organique du sédiment ainsi qu'avec la capacité d'échange en cations (figures 5 et 6). Cependant, Cornelissen *et al.* (1997) observent que la connaissance de la teneur en matière organique du sédiment ne suffit pas à décrire l'adsorption et qu'il faut faire intervenir la nature de cette dernière.

2.2.2. Dépendance de l'adsorption vis-à-vis de la nature de la matière organique

Là encore, ce sont essentiellement des résultats relatifs à des sols qui sont présentés. L'équivalent en sédiment reste à faire, mais on peut, avec prudence, extrapoler le rôle de la MO du sol au sédiment.

Différents travaux ont abordé le problème du rôle de la nature de la matière organique dans le pouvoir adsorbant d'un sol. Ils sont relatifs soit à des constituants organiques endogènes à différents stades de minéralisation, soit à des constituants organiques exogènes liés à des apports de boues de station d'épuration ou de résidus organiques agricoles. Dès 1983, Gaillardon *et al.* montrent que la lignine peut adsorber dix fois plus que la cellulose. Rebhun *et al.*, 1992, observent que l'ajout d'acides humiques (AH) à un complexe argileux augmente l'adsorption de façon linéaire mais pour une teneur en AH inférieure à 0.5 %, c'est l'argile qui influence l'adsorption. D'autre part, l'adsorption sur les AH est surtout pertinente pour les polluants à caractère hydrophile. Chiou *et al.*, 1988, observent que les AH adsorbent deux fois moins les produits hydrophobes que la matière organique totale. Saint-Fort et Visser, 1988, montrent que l'adsorption sur les AH est favorisée par un pH faible (qui permet l'apparition de formes protonées des polluants) et par une plus petite taille d'AH (< 300 000 Da), l'encombrement moléculaire pouvant gêner l'interaction.

La présence de matières organiques dissoutes en solution (MOD) peut augmenter la solubilité apparente des produits dans l'eau (Wershaw *et al.*, 1969 ; Chiou *et al.*, 1986). C'est surtout vrai pour les molécules hydrophobes et peut être la conséquence de la formation de complexes herbicides-MOD (Madhum *et al.*,

1986 ; Kaluskova, 1987 ; Saint-Fort *et al.*, 1988 ; Lee et Farmer, 1989). C'est le cas des fractions hydrosolubles de boues de stations d'épuration solides ou liquides qui diminuent l'adsorption et favorisent la désorption (cet effet semble lié aux faibles pH générés et à l'établissement d'interactions MOD-produit en solution) (Lee *et al.*, 1990 ; Barriuso *et al.*, 1991). Mais c'est beaucoup moins clair dans le cas de constituants organiques hydrosolubles issus de fermentation de pailles, qui, lorsqu'on les laisse interagir avec le sol avant ajout de polluant, favorisent l'adsorption et diminuent la désorption.

Ainsi les constituants organiques endogènes et exogènes du sol jouent un rôle spécifique sur l'adsorption des polluants, qui peut être très différenciée, voire contradictoire, selon leur nature propre et le caractère hydrophile ou hydrophobe des produits adsorbés. L'état de la recherche ne permet encore d'aboutir qu'à des résultats fragmentaires qui ne permettent pas de déboucher sur des modèles.

D'une part, il apparaît difficile de décrire le pouvoir adsorbant des matières organiques non décomposées à partir du pouvoir adsorbant de leurs constituants (les propriétés adsorbantes ne sont pas additives). D'autre part, la minéralisation, en modifiant la composition des substrats, pourrait expliquer au moins partiellement les variations du pouvoir adsorbant des résidus carbonés provenant de la décomposition des substrats dans le sol (Gaillardon *et al.*, 1983). Enfin, la formation de résidus liés (non extractibles) sur des matières organiques incomplètement décomposées semble en relation forte avec le processus d'humification (donc d'origine biologique) selon deux voies possibles : (1) la polycondensation aboutissant à des polymères humiques piégeant les polluants dans leur structure, (2) l'incorporation des polluants dans la biomasse microbienne. Dans un cas comme dans l'autre, les conditions de relargage ne sont pas bien connues (Benoit, 1994).

Comme évoqué plus haut, la dépendance de l'adsorption vis-à-vis de la matière organique peut s'avérer beaucoup moins évidente d'une part pour les produits ioniques ou facilement polarisables, et d'autre part dans le cas des matériaux présentant de faibles taux de matières organiques (< 1 %). Dans ce cas, c'est plutôt la combinaison teneurs en argile et en cation (Ca^{++} , Mn^{++} , ...) qui semble influencer le plus l'adsorption (Reddy *et al.*, 1987).

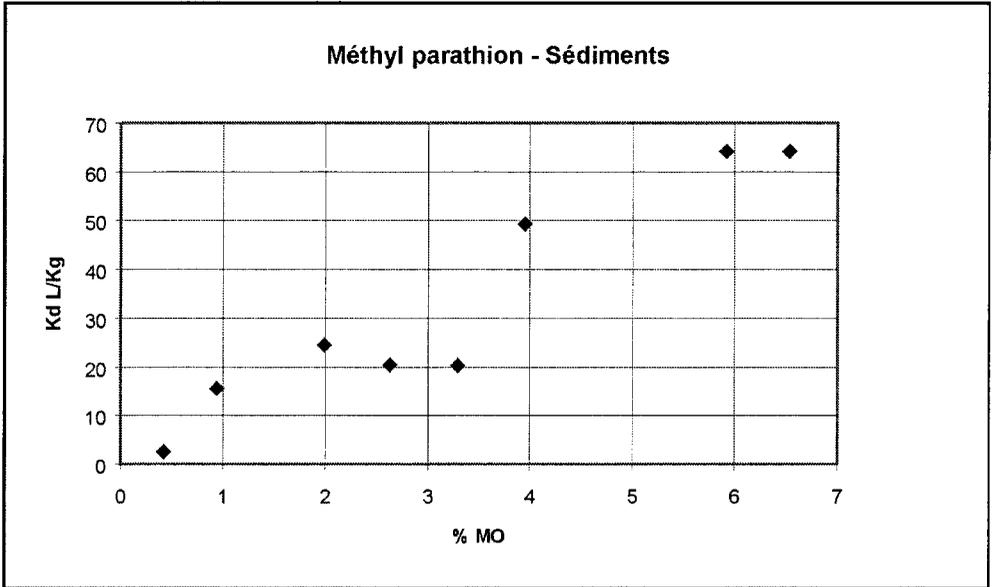


Figure 6 – Évolution du Kd du méthyl parathion, mesuré en pot, avec le taux de matière organique pour des échantillons de sédiments (Reddy et Gambrell, 1987).

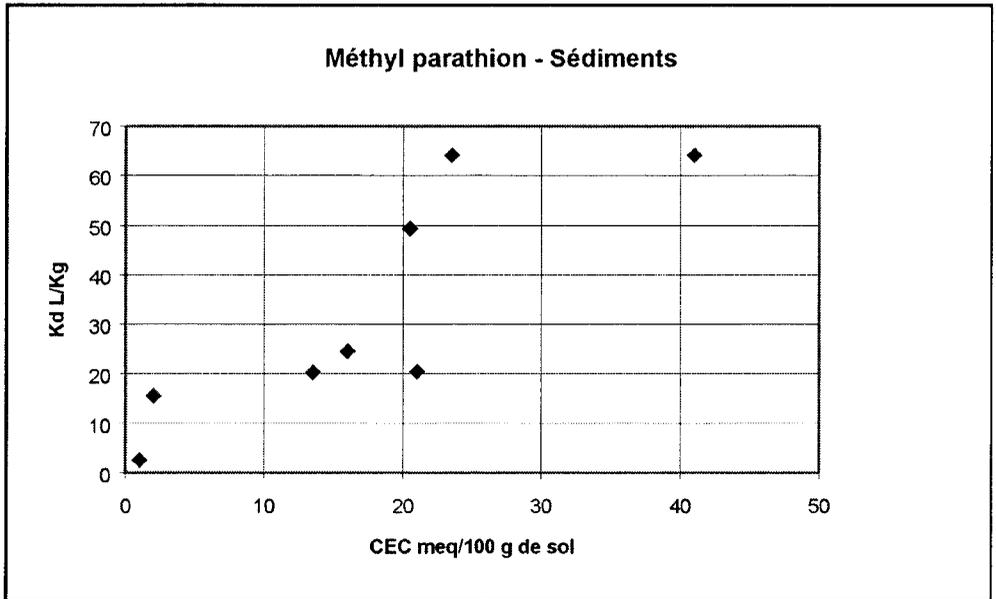


Figure 7 – Évolution du Kd du méthyl parathion, mesuré en pot avec la capacité d'échange en cation (CEC) pour des échantillons de sédiments (Reddy et Gambrell, 1987).

2.2.3. Méthodes d'évaluation du coefficient de partage

2.2.3.1. Mesure du coefficient de partage

Ce coefficient est facilement mesuré au laboratoire selon des méthodes standard pour différentes combinaisons de produits et de sédiments. Par contre, comme pour les métaux, il est plus difficile de l'évaluer dans les conditions naturelles du fait de la grande variabilité des facteurs environnementaux et des faibles concentrations rencontrées.

Etudié au laboratoire en conditions contrôlées, ce paramètre permet d'accéder à la capacité d'adsorption du produit sur un sédiment donné. Mesuré en milieu naturel, comme par exemple dans le lit d'un cours d'eau, il n'a plus la même signification puisque les conditions d'équilibre (statique ou dynamique) ne sont plus maîtrisées et le coefficient de partage peut recouvrir un ensemble de processus simultanés tels que l'adsorption, la désorption, l'absorption, la précipitation, la dégradation (Calvet *et al.*, 1997). Par ailleurs, les conditions de prélèvement sont fondamentales puisqu'elles risquent de perturber le milieu et donc de modifier le partage.

2.2.3.2. Modèles de calcul des coefficients de partage

Plusieurs modèles ont été proposés pour évaluer K_{oc} à partir de K_{ow} , coefficient de partage n-octanol/eau des molécules, souvent plus accessible que K_{oc} à la mesure (Crin, 2002). Les différentes équations s'inspirent le plus souvent du modèle de Karickhoff (Karickhoff *et al.*, 1979). Il existe des modèles définis pour une molécule donnée (US EPA, 1993; Lau *et al.*, 1989; Cousins *et al.*, 1995), mais des mêmes équations ont aussi été testées pour plusieurs produits (Karickhoff *et al.*, 1979; US EPA, 1986; Rao et Davidson, 1980). Par exemple, Karickhoff *et al.*, 1981, proposent la formule suivante « calibrée » pour une gamme de composés hydrophobes :

$$\log K_{oc} = 0.989 \log K_{ow} - 0.346 \quad r^2 = 0.99$$

Parfois, on a aussi estimé K_d à partir de la solubilité (Karickhoff *et al.*, 1981) ou de la surface spécifique du sédiment (Goldberg, 1982).

2.2.4. Critique des modèles et voies de recherche

Une limite cruciale réside dans la grande dispersion des valeurs mesurées du coefficient de partage pour un produit donné et dans le fait qu'il est souvent très délicat de rattacher cette variabilité aux facteurs du milieu comme la texture, le taux de carbone organique ou la capacité d'échange en cations (CEC) du sédiment, le pH, la température, etc.

Le choix de la normalisation de K_d par le carbone organique du sédiment ne semble pas apporter d'amélioration systématique, probablement en raison du fait que le K_{oc} n'est pas un coefficient « absolu » et que d'autres facteurs interviennent sur l'adsorption dans les sédiments comme la nature de la matière organique, le taux d'argile, la combinaison argile/MO et la concentration du produit.

Les limites rencontrées peuvent aussi être rattachées au fait qu'argile et matière organique (MO) peuvent interagir simultanément dans la relation d'adsorption. De plus, les produits à caractère ionique ou facilement polarisables peuvent préférentiellement interagir avec les argiles. D'autre part, dans le cas de sédiments pauvres en MO ce critère n'est plus déterminant, et les interactions argile et cations semblent alors davantage influencer l'adsorption.

En ce qui concerne les modèles proposés pour calculer K_{oc} à partir du K_{ow} , il est difficile d'établir leur domaine de validité vis-à-vis des produits pour lesquels ils s'appliquent ou des conditions du milieu concernées car ils sont plus ou moins empiriques et basés sur des ajustements statistiques. En fait, il semble cohérent que K_{oc} et K_{ow} soient liés car ils reposent tous les deux sur le caractère hydrophobe de la molécule. Cependant le milieu et les conditions environnementales vont fortement influencer l'expression de la relation qui les unit. Ainsi, il n'est pas forcément plus aisé de vouloir exprimer K_{oc} en fonction de K_{ow} que de rechercher directement l'influence du milieu et des conditions environnementales sur la valeur du K_{oc} .

De ces résultats apparaît la grande difficulté de choisir la valeur de K_d ou K_{oc} adaptée à la situation étudiée. Par ailleurs, il semblerait que le modèle de partage linéaire, qui est le plus souvent employé, ne soit plus applicable au-delà d'une certaine concentration en produit. Ainsi, on observe que le K_{oc} diminue lorsque les concentrations en produits augmentent et des modèles du type Freundlich par exemple pourraient être mieux adaptés (figure 7). Il est évident que cette observation ne doit pas minimiser l'influence des autres facteurs du milieu sur les différentes valeurs de K_{oc} .

3. Références bibliographiques

Al Shukry R., 1993, *Détermination de la pollution des sédiments d'un cours d'eau par des métaux lourds (Cu, Zn, Cd, Pb, Ni). Étude de leur accumulation et de leur relargage : rôle du pH, de la température et de la composition des sédiments*, thèse de l'université de Limoges, 119 p.

Balls P.W., 1988, The control of trace metal concentrations in coastal seawater through partition onto suspended particulate matter, *Netherland Journal of Sea Research*, 22 (3), p.213-218.

Barriuso E., Baer U. et Calvet R., 1991, Effets de matières organiques solubles sur la rétention d'herbicides par les sols, *Actes du XXI Congrès du Groupe Français des Pesticides*, Vandoeuvre-Lès-Nancy, 22-23 Mai 1991, p.110-120.

Bendell-Young L. and Harvey H.H., 1992, The relative importance of manganese and iron oxides and organic matter in the sorption of trace metals by surficial lake sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, p.1175-1186.

Benoit P., 1994, *Rôle de la nature de la matière organique dans la stabilisation des résidus de polluants organiques dans les sols*, thèse INRA-INA Paris Grignon, 194 p. + annexes.

Bourg A., 1983, *Modélisation du comportement des métaux traces à l'interface solide-liquide dans les systèmes aquatiques*, document BRGM, 62, 171 p.

CRIN, 2002, « Modélisation des phénomènes puits et sources », in *Modélisation des transferts de pesticides dans l'environnement*, Cahiers des clubs CRIN, Association ECRIN, 32 bd de Vaugirard, 75015 Paris, ISBN 2-912154-07-3, p.31-40.

Calvet R, Gouy V., Gaillardon P., Belamie R., 1997, Distribution des molécules pesticides entre les phases solides et liquides du sol. Signification du coefficient de distribution, *Actes du Séminaire national Hydrosystèmes-Groupe Français des Pesticides : produits phytosanitaires processus de transfert et modélisation dans les bassins versants*, Nancy, 22-23 mai 1996, Cemagref Éditions, Antony, p.104-115.

Campbell P.G.C., 1999, Interactions between trace metals and aquatic organisms : a critique of the free-ion activity model, in *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*, Eds.Tessier A., Turner D.R. (John Wiley and sons), p.45-102.

Chapman P.M., Wang F., Janssen C., Persoone G., Allen H.E., 1998, Ecotoxicology of metals in aquatic sediments : binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation, *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 55, p.2221-2243.

Charnay L., 1998, *Étude de la capacité de rétention des produits phytosanitaires par les fossés : rôle des sédiments*, mémoire de DEA Analyse Physico-chimique, Chimie Analytique, université Claude Bernard de Lyon-École supérieure de chimie physique électronique de Lyon-Cemagref, juin 1998, 54 p.

Chiou C. T., Malcolm R. L., Brinton T. I. and Kile D. E., 1986, Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids, *Environmental Science and Technology*, 20, p.502-508.

Chiou C. T., Kile D. E. and Malcolm R. L., 1988, Sorption of vapors of some organic liquids on soil humic acid and its relation to partitioning of organic compounds in soil organic matter, *Environmental Science and Technology*, 22, p.298-303.

Cornelissen G., Rigterink H., Vrind B. A., ten Hulscher D. Th. E. M., Ferdinandy M. M. A. and van Noort P. C. M., 1997, Two stage desorption kinetics and in situ partitioning of hexachlorobenzene and dichlorobenzenes in a contaminated sediment, *Chemosphere*, 35, (10), p.2405-2416.

Cousins I. T., Watts Ch. D. and Freestone R., 1995, Field measurement and modelling the fate of aniline and lindane in a UK lowland river, *Environmental Technology*, 16, p.515-526.

Davison W., Zhang H., 1994, In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels, *Nature*, 367, p.546-548.

Di Toro D.M., Mahony J.D., Hansen D.J., Scott K.J., Hicks M.B., Mayr S.M., Redmond M.S., 1990, Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9, p.1487-1502.

Di Toro D.M., Mahony J.D., Hansen D.J., Scott K.J., Carlson A.R. and Ankley G.T., 1991, Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26, p.96-01.

Förstner U., 1982, Accumulative phases for heavy metals in limnic sediments, *Hydrobiologia*, 91, p.269-284.

Gaillardon P., Gaudry J. C. et Calvet R., 1983, Effet des matières organiques ajoutées au sol sur l'adsorption des herbicides. Influence de la composition des matières organiques, *Weed Research*, 23, p.333-338.

Garric J., Baligand M.P., Flammarion P., Gouy V., Montuelle B., Roulier J.L., 1998, *Étude d'établissement de seuils de qualité pour les sédiments*, Cemagref, 83 p.

Goldberg M. C., 1982, A method of calculating the pesticide partition between sediment and water for environmental systems, *The Science of the Total Environment*, 24, p.73-84.

Gouy V., 1993, *Contribution de la modélisation à la simulation du transfert des produits phytosanitaires de la parcelle agricole vers les eaux superficielles*, thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur/ENITRTS, Strasbourg et Cemagref, Lyon, 350 p.

Gouy V., Gril J.J., Laillet B., Garon-Boucher C., Dubernet F. et Cann C., 1998, Suivi du transfert des produits phytosanitaires sur les bassins versants et exemple de modélisation globale, *Ingénieries-EAT*, 13, p.3-14.

Hamilton-Taylor J., Davison W., 1995, Redox cycling of trace elements in lakes, in *Physics and chemistry of lakes*, second Edition, (Lerman, Imboden & Gat, Eds), p.217-263.

Hassan S.M., Garrison A.W., Allen H.E., Di Toro D.M. and Ankley G.T., 1996, Estimation of partition coefficients for five trace metals in sandy sediments and application to sediment quality criteria, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15 (12), p.2198-2208.

Hoyoux-Roche D. et Jamet P., 1988, « Rôle des conditions expérimentales sur l'équilibre d'adsorption d'un pesticide », in *Aspects méthodologiques de l'étude du comportement des pesticides dans le sol*, INRA de Versailles, 16-17 juin 88, Ed. P. JAMET, p.185-189.

ISMAP (CGEaux, LHF, Ciba Geigy, Grande Paroisse, Rhône-Poulenc, ITCF, Cemagref), 1997, *Rapport final du Groupe de Travail Sites Tests : Site de l'Ardières*, 58 p.

Kaluskova N., 1987, Interaction of humic acids with atrazine, *Journal of Environmental Science and Health*, B22, p.113-123.

Karickhoff S.W., Brown D.S. and Scott T.A., 1979, Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, *Water Research*, vol. 13, p.241-248.

Karickhoff S.W., 1981, Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils, *Chemosphere*, 10, p.833-846.

Koelmans A.A. and Radovanovic H.R., 1997, Prediction of trace metal Kd's for aerobic sediments, *International Conference on contaminated sediments*, Rotterdam, 7-11 septembre 1997, p.575-582.

Lau Y. L., Oliver B. G. and Krishnappan B. G., 1989, Transport of some chlorinated contaminants by the water, suspended sediments, and bed sediments in the St Clair and Detroit rivers, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 8, p.293-301.

Lee D. Y. and Farmer W. J., 1989, Dissolved organic matter interaction with napropamide and four other non-ionic pesticides, *Journal of Environmental Quality*, 18, p.468-474.

Lee D. Y., Farmer W. J. and Aochi Y., 1990, Sorption of napropamide on clay and soil in the presence of dissolved organic matter, *Journal of Environmental Quality*, 19, p.567-573.

Madhum Y. A., Freed V. H. and Young J. L., 1986, Binding of ionic and neutral herbicides by soil humic acid, *Soil Science Society of America Journal*, 50, p.319-322.

Mahony J.D., Di Toro D.M., Gonzales A.M., Curto M., Dilg M., De Rosa L.D. and Sparrow L.A., 1996, Partitioning of metals to sediment organic carbon, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15 (12), p.2187-2197.

Masscheleyn P.H., Pardue J.H., Delaune R.D., Patrick W.H., 1992, Chromium redox chemistry in a lower Mississippi Valley Bottomland Hardwood Wetland, *Environmental Science and Technology*, 26 (6), p.1217-1226.

Mouvet C., Cordebar P., Bourg A., 1982, Répartition du Cu, Pb et Zn entre les fractions dissoute et particulaire dans l'Orne, rivière recevant d'importants rejets sidérurgiques ; comparaison entre les valeurs expérimentales et celles calculées par un modèle mathématique, *Journal Français d'Hydrologie*, 13, 3, p.299-309.

Nyffeler U.P., Yuan-Hui L., Santchi P.H., 1984, A kinetic approach to describe trace-element distribution between particles and solution in natural aquatic systems, *Geochimica et Cosmochimica*, 48, p.1513-1522.

O'Connor D.J. and Connolly J.P., 1980, The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient, *Water Research*, 14, p.1517-1523.

Pereira W.E. and Rostad C.E., 1990, Occurrence, distribution and transport of herbicides and their degradation products in the Lower Mississippi River and its tributaries, *Environmental Science and Technology*, vol. 24, 9, p.1400-1406.

Pham M.K. and Garnier J.M., 1998, Distribution of trace elements associated with dissolved compounds (< 0.45 μ m – 1 nm) in freshwater using coupled (frontal cascade) ultrafiltration and chromatographic separations, *Environmental Science and Technology*, 32, 4, p.440-449.

Rao P. S. C. and Davidson J. M., 1980, Estimation of pesticide retention and transformation parameters required in nonpoint source pollution models, in *Environmental impact of nonpoint source pollution*, Ed. M. R. Overcash and J. M. Davidson, Ann Arbor Science Publishers, p.23-67.

Rebhun M., Kalabo R., Grossman L., Manka J. and Rav-Acha Ch., 1992, Sorption of organics on clay and synthetic humic-clay complexes simulating aquifer processes, *Water Research*, 26 (1), p.79-84.

Reddy K. S., Gambrell R. P., 1987, Factors affecting the adsorption of 2,4-D and methyl parathion in soils and sediments, *Agricultural, Ecosystems and Environment*, 18, p. 231-241.

Robbe D., 1984, *Interprétation des teneurs en éléments métalliques associés aux sédiments, rapport des laboratoires, série Environnement et génie urbain EG-1, Laboratoire Central des Ponts et chaussées*, 149p.

Saint Fort R. and Visser S. A., 1988, Study of the interaction between atrazine, diazinon and lindane with humic acids of various molecular weights, *Journal of Environmental Science and Health*, A23 (6), p.613-624.

Shea D., 1988, Developing national sediment quality criteria, *Environmental Science and Technology*, 22 (11), p.1256-1261.

Tessier A., Rapin F., Carignan R., 1985, Trace metals in oxic lake sediments : possible adsorption onto iron oxyhydroxides, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, p.183-194.

Tessier A., Couillard Y., Campbell P.G.C. and Auclair J.C., 1993, Modeling Cd partitioning in oxic lake sediments and Cd concentrations in the freshwater bivalve *Anodonta grandis*, *Limnology and Oceanography*, 38 (1), p.1-17.

Tessier A., Fortin D., Belzile N., De Vitre R.R. and Leppard G.G., 1996, Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxydes and associated organic matter : narrowing the gap between field and laboratory measurements, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 3, p.387-404.

Turner A., Millward G.E., Schuchardt B., Schrimmer M., Prange A., 1992, Trace metal distribution coefficients in the Weser estuary (Germany), *Continental Shelf Research*, 12, 11, p.1277-1292.

US EPA, 1986, *Permit guidance manual on hazardous waste land treatment demonstrations*, EPA-530/SW86-032, Office of Solid Waste, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC.

US EPA, 1989, *Briefing report to the EPA science advisory board on the equilibrium partitioning approach to generating sediment quality criteria*, EPA 440/5-89-002, April 1989, Washington DC 20460.

US EPA, 1993, *Sediment quality criteria for the protection of benthic organisms : dieldrin*, USEPA, EPA-822-R-93-015, September 1993, Washington DC 20460.

Valenta P., Duursma E.K., Merks A.G.A., Rützel H., Nürnberg H.W., 1986, Distribution of Cd, Pb, and Cu between the dissolved and particulate phase in the eastern Scheldt and western Scheldt estuary, *The Science of the total environment*, 53, p.41-76.

Wang F., Chen J., Forsling W., 1996, *Modeling sorption of heavy metals on natural sediments by the surface complexation model*, 7^e symposium international, Interactions entre sédiment et eau, 22-25 septembre 1996, Baveno (Italie), p.201.

Wershaw R. L., Burcar P. J. and Goldberg M. C., 1969, Interaction of pesticides with natural organic material, *Environmental Science and Technology*, 3, p.271-273.

Zhang H., Davison W., Miller S., Tych W., 1995, In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (20), p.4181-4192.

Chapitre VIII

Évaluation de la toxicité de sédiments d'eau douce par des biotests de laboratoire

Corinne BONNET, Jeanne GARRIC

*Unité de recherche Biologie des systèmes aquatiques
Cemagref, groupement de Lyon
3 bis, quai Chauveau, CP 220 – 69336 Lyon cedex 09*

1. Introduction	225
2. Les méthodes de mesure de la toxicité du sédiment	226
2.1. Les biotests sur la phase aqueuse	226
2.2. Les biotests sur le sédiment entier	227
3. Les caractéristiques des sédiments pouvant influencer la réponse biologique.....	227
3.1. Les caractéristiques géochimiques des sédiments.....	228
3.2. L'oxygène dissous et l'ammoniac	228
3.3. Les caractéristiques biologiques des sédiments.....	229
4. Les facteurs de perturbation des équilibres des sédiments	229
4.1. Le prélèvement des sédiments.....	229
4.2. La conservation des sédiments.....	230
4.3. La préparation des sédiments	230

5. Les conditions d'essais influençant la réponse des organismes	230
5.1. Le taux de renouvellement de l'eau surnageante.....	231
5.2. La durée d'exposition	231
5.3. L'âge des organismes	231
5.4. La nourriture.....	232
5.5. Le sédiment contrôle	232
6. Les principaux biotests.....	233
6.1 Les microbiotests	237
6.2 Les macrobiotests	239
6.3 Les batteries de biotest	244
7. Perspectives	246
8. Références bibliographiques	247

1. Introduction

Les activités anthropogéniques sont sources de pollution, et si des dispositions sont prises depuis plusieurs années pour minimiser l'introduction de contaminants dans le milieu, il n'en reste pas moins que des quantités importantes ont déjà été déversées et que l'accumulation d'apports faibles peut aussi conduire à terme à une charge non négligeable. Le sédiment est le récepteur naturel final des contaminants et il joue, en place, un rôle de piège important (Jain *et al.*, 1997). De ce fait, sa remise en suspension (dragages, crues) peut entraîner une remobilisation de contaminants sous forme dissoute (molécules libres ou liées à la matière organique dissoute) dans le milieu environnant (Carvalho *et al.*, 1998).

Ces considérations ont conduit les scientifiques à intensifier les travaux visant à une meilleure compréhension des interactions complexes entre sédiment et colonne d'eau, et sédiment et biocénose¹, ainsi qu'à l'évaluation de la contamination du sédiment et des perturbations biologiques associées. Cette évaluation peut être effectuée *in situ* ou au laboratoire.

Les approches *in situ* permettent de décrire l'état des biocénoses du sédiment et de rendre compte, *a posteriori*, de la réalité des impacts toxiques dans un écosystème, en intégrant également l'ensemble des caractéristiques écologiques, géomorphologiques, hydrodynamiques et trophiques du milieu.

Les biotests de laboratoire vont apporter des compléments d'informations : d'une part en permettant de s'affranchir des contraintes physiques et biologiques du milieu susceptibles d'interférer avec la réponse toxique, d'autre part en rendant possible la comparaison de la toxicité de différents échantillons de sédiments naturels sur les mêmes espèces biologiques. De plus, les biotests de laboratoire permettent de tester la toxicité de molécules vis-à-vis de différents organismes et d'évaluer *a priori* l'impact de perturbations sur l'écosystème sédimentaire (accumulation de molécules polluantes, remise en suspension, modification des conditions redox,...).

Dans les biotests, la voie d'exposition des organismes, les caractéristiques intrinsèques et les manipulations du sédiment qui ont pour effet de modifier l'équilibre et la biodisponibilité des contaminants ainsi que les conditions d'essais, sont autant de paramètres qui influencent la réponse biologique.

¹ Biocénose : groupement d'êtres vivants, vivant dans des conditions de milieu déterminées et unis par des liens d'interdépendances (Fischesser *et al.*, 1996).

2. Les méthodes de mesure de la toxicité du sédiment

En fonction des caractéristiques physico-chimiques du sédiment et des propriétés des molécules, les contaminants organiques et inorganiques se répartissent entre des formes dissoutes dans l'eau interstitielle (liés ou non à la matière organique dissoute) ou adsorbées aux particules. De ce fait, l'intoxication des organismes peut être due à une exposition directe à la phase liquide (*via* les surfaces branchiales ou corporelles) mais également à l'absorption de particules contaminées (avec désorption des contaminants dans le tractus gastro-intestinal).

Ainsi, les biotests actuellement utilisés pour mesurer les effets toxiques dus à la présence de contaminants dans les sédiments peuvent être effectués soit sur phase solide (sédiment brut) soit sur phase liquide (eau interstitielle).

Dans les sédiments, les contaminants hydrophobes présents sont plus ou moins liés aux particules et leur toxicité potentielle peut être évaluée, après un traitement du sédiment de type élutriation ou lixiviation, en phase liquide.

2.1. Les biotests sur la phase aqueuse

Les biotests sur lixiviats (extraction par solvants) permettent de réaliser un balayage rapide des différentes fractions potentiellement toxiques (y compris les composés organiques hydrophobes). Les biotests réalisés sur l'eau interstitielle ou les éluviats (extraction par lavage à l'eau) permettent de déterminer le potentiel toxique des contaminants hydrosolubles et facilement biodisponibles, en conditions aérobies.

L'exposition à ces fractions aqueuses permet l'obtention d'une relation dose-réponse, et offre l'avantage d'utiliser des méthodologies bien décrites, parfois standardisées. De plus ces protocoles permettent d'évaluer rapidement et à moindre coût la qualité du milieu, ce qui est intéressant dans des études préliminaires d'évaluation de zones contaminées.

Bien que la collecte de l'eau interstitielle soit parfois difficile (volume réduit), il peut être intéressant d'évaluer sa toxicité car elle peut être une voie d'exposition majeure pour certains organismes benthiques et épibenthiques.

Cependant, les microbiotests réalisés sur la phase aqueuse ne sont pas toujours représentatifs de la toxicité globale du sédiment (Giesy *et al.*, 1990 ; Ankley *et al.*, 1991 ; Harkey *et al.*, 1994 b). L'extraction, la manipulation et la conservation de la phase aqueuse peuvent induire des modifications des caractéristiques physiques et chimiques de l'eau et des contaminants, des coagulations et des précipi-

tations de la matière humique (Landrum *et al.*, 1987 ; Ho et Quinn, 1993 ; Liss et Ahlf, 1997). Par exemple, le pH de l'eau interstitielle du sédiment augmente après extraction et la concentration en ammoniac peut devenir la cause principale de la toxicité mesurée (Ankley *et al.*, 1991). De plus, l'exposition d'organismes benthiques à une phase aqueuse est délicate car ils peuvent être stressés par l'absence de substrat (Harkey *et al.*, 1994b).

2.2. Les biotests sur le sédiment entier

Bien que l'exposition au sédiment brut ne permette pas d'établir des liens de cause à effet entre les contaminants et la réponse biologique, cette approche est la plus représentative de l'exposition réelle. Elle permet de mesurer l'impact chronique des sédiments sur des organismes benthiques dont la manipulation est aisée et les caractéristiques bien connues (biologie, sensibilité, représentativité,...). Le nombre de macrobiotests disponibles pour tester le sédiment brut est encore limité et peu de protocoles sont standardisés (voir paragraphe 6). Les systèmes expérimentaux utilisés pour la réalisation des biotests sont plus ou moins complexes (entretien et contrôle manuels ou systèmes automatisés) (Leppanen et Maier, 1998 ; Wall *et al.*, 1998). Le sédiment à étudier est réparti dans 4 à 8 réplicats et recouvert d'eau. Les organismes benthiques sont ajoutés à sa surface, et s'y enfouissent pour la durée de l'essai. À l'arrêt du biotest, les organismes vivants sont généralement extraits du sédiment par tamisage, à moins qu'ils n'aient quitté, à la fin du test, le compartiment sédimentaire (cas du test émergence de *Chironomus* spp. où les adultes sont récupérés dans des chambres pièges aériennes). Les taux de survie moyens des organismes exposés sont estimés et des paramètres sublétaux peuvent être mesurés (croissance, reproduction, bioaccumulation,...).

3. Les caractéristiques des sédiments pouvant influencer la réponse biologique

En plus des contaminants toxiques proprement dits, dans un sédiment, la granulométrie, la teneur en matière organique, en oxydes de fer et de manganèse et en sulfures, la demande en oxygène, les concentrations en ammoniac et en nitrite, le pH, la dureté, le potentiel d'oxydoréduction, sont autant de paramètres qui influencent la réponse des organismes (Whiteman *et al.*, 1996; Lacey *et al.*, 1999).

3.1. Les caractéristiques géochimiques des sédiments

Si l'on ne travaille pas avec des organismes ayant un large spectre de tolérance vis-à-vis de la granulométrie du sédiment comme *C. tentans* ou *H. azteca* (Suedel *et al.*, 1994), de la teneur en matière organique ou de composés comme les sulfures, il faut connaître les seuils de tolérance de ces organismes afin de discriminer avec certitude les effets résultant des contaminants de ceux liés aux caractéristiques naturelles du sédiment (Ankley *et al.*, 1994 ; Day *et al.*, 1994). De plus, même si les paramètres géochimiques n'affectent pas directement les organismes, ils peuvent contrôler la biodisponibilité des contaminants (Schubauer-Berigan *et al.*, 1993). Ainsi la réponse biologique mesurée dans certains sédiments, peut être contrôlée indirectement par la présence de constituants tels que le carbone organique pour les composés organiques non polaires ou les sulfures et les oxyhydroxydes de fer et de manganèse pour certains éléments métalliques (cadmium, zinc, arsenic,...) (Nebeker *et al.*, 1989 ; Di Toro *et al.*, 1990 ; De Witt *et al.*, 1992 ; Ankley *et al.*, 1993 b ; Hansen *et al.*, 1996 ; Liber *et al.*, 1996 ; Chapman *et al.*, 1998 ; Lacey *et al.*, 1999).

L'eau utilisée dans les biotests (généralement une eau standardisée de qualité constante) peut avoir des caractéristiques très différentes des conditions de milieu dans lesquelles se trouvait le sédiment à tester. Lors de la réalisation des tests, certains équilibres chimiques peuvent être perturbés au sein du sédiment et entraîner une modification de la toxicité du sédiment et de la qualité de l'eau surnageante. Ainsi, la dissolution de composés carbonatés, peut entraîner une augmentation de la dureté de l'eau et une modification de la biodisponibilité de métaux (plomb, cadmium et cuivre) (Ingersoll et Nelson, 1990).

3.2. L'oxygène dissous et l'ammoniac

Dans les sédiments riches en nutriments ou en substances réductrices, on peut observer une forte demande chimique ou biologique en oxygène nécessitant une aération ou un renouvellement de l'eau surnageante. Cependant, cette aération peut entraîner une oxydation du sédiment, une diminution de la teneur en AVS, une augmentation de la biodégradation de la matière organique et un relargage d'éléments dissous (métaux) ou complexés (micropolluants organiques) (Di Toro *et al.*, 1990).

Dans les sédiments très riches en matière organique et en ammoniac, l'ammoniac peut être le toxique principal. Selon les organismes, c'est la forme ionisée ou la forme totale qui est plus ou moins toxique. Ainsi *H. azteca* semble

assez sensible à l'ion ammonium NH_4^+ (CL50 13 mg N/l) (Ankley *et al.*, 1996) alors que *C. tentans* est plus sensible à l'ammoniac total (CL50 368 mg N/l à pH 6,5 et 8,24 mg N/l à pH 8,24) (Schubauer-Berigan *et al.*, 1995).

3.3. Les caractéristiques biologiques des sédiments

Outre les caractéristiques physiques et chimiques, les caractéristiques biologiques du sédiment influencent la réponse des organismes d'essais. En effet, le sédiment n'est jamais axénique, et il a clairement été démontré que la présence de prédateurs (Macchiusi et Baker, 1992 ; Wellborn, 1994), de congénères (Navlor et Howcroft, 1997) ou de compétiteurs (Reynoldson *et al.*, 1994 ; Day *et al.*, 1995) affecte la réponse biologique des organismes testés. Ainsi, la présence de sangsues peut réduire le taux de survie des organismes d'essais (Macchiusi et Baker, 1992 ; Wellborn, 1994), la présence d'espèces proches sur le plan taxonomique des espèces étudiées peut rendre l'interprétation difficile (Navlor *et al.*, 1997) et la présence d'oligochètes à des densités proches de celles trouvées dans des sédiments contaminés peut réduire la croissance de *C. riparius* et *H. azteca* (Reynoldson *et al.*, 1994 ; Day *et al.*, 1995).

4. Les facteurs de perturbation des équilibres des sédiments

Le sédiment est un milieu complexe au sein duquel existent des équilibres et des gradients de contaminants et de matière organique et inorganique d'origine naturelle et anthropique entre le compartiment aqueux (eau interstitielle et eau surnageante) et le compartiment particulaire.

Il a été clairement démontré que le prélèvement, la conservation et la préparation des sédiments pour la mise en oeuvre de biotests perturbent l'intégrité du sédiment (Burton, 1992a ; ASTM, 1994a ; Burton, 1995 ; Day *et al.*, 1995), modifiant les gradients, la spéciation et la complexation des composés toxiques (Schuytema, 1989 ; Moore, 1995). Aussi est-il nécessaire de réduire ces perturbations au maximum, et quelques guides existent concernant le prélèvement, la conservation et le traitement des échantillons pour l'étude de la toxicité des sédiments (ASTM, 1994a ; Environment Canada, 1994).

4.1. Le prélèvement des sédiments

Le site étudié et l'objectif de l'étude permettent de définir, parmi les nombreux modes de prélèvements existants, le mode opératoire adéquat (Environment Canada, 1994). Mais quel que soit celui choisi (benne, drague, carottier), il

modifie à divers degrés l'intégrité du sédiment. D'une manière générale, l'échantillonnage par carottier permet de conserver au mieux la structure du sédiment, alors que le prélèvement par benne entraîne la perte des sédiments les plus fins et des composés solubles et volatils (Burton 1992a).

4.2. La conservation des sédiments

La conservation entraîne des modifications de l'état du sédiment, elle doit donc être limitée au maximum (Dave et Nilsson, 1996b). Parmi toutes les techniques de stockage du sédiment (brut humide, séchage ou congélation), celle qui affecte le moins la toxicité du sédiment est la conservation à 4°C, à l'obscurité, en absence d'oxygène (Othould *et al.*, 1991 ; DeFoe et Ankley, 1998).

4.3. La préparation des sédiments

Bien que cela affecte les caractéristiques du sédiment et qu'il faille éviter au maximum de perturber l'intégrité du sédiment, il est parfois nécessaire de traiter l'échantillon avant son utilisation dans le biotest, pour écarter les débris organiques et minéraux (roches) et les organismes indigènes présents en quantité trop importante (Reynoldson *et al.*, 1994).

Les effets de divers traitements utilisables pour l'élimination des organismes indigènes de sédiments non contaminés et contaminés (la congélation à - 20°C ; le tamisage sur 2 mm, 500 et 250 µm ; l'autoclavage et l'irradiation gamma) ont été évalués à la fois sur la chimie du sédiment (nutriments, métaux, HAP et PCB) et vis-à-vis de leur toxicité sur trois espèces d'invertébrés benthiques (*H. azteca*, *C. riparius* et *T. tubifex*). *H. azteca* est l'organisme le plus sensible aux effets des diverses manipulations réalisées, et présente une diminution de survie dans les sédiments stérilisés. La survie du chironome *C. riparius* n'est pas affectée par les traitements, tandis que sa croissance est améliorée dans les sédiments autoclavés. La distribution des tailles de particules, les métaux, nutriments et HAP varient peu avec la manipulation ; néanmoins le tamisage le plus fin (250 µm) réduit la teneur en carbone organique total et la concentration en PCBs (Day *et al.*, 1995).

5. Les conditions d'essais influençant la réponse des organismes

Dans les biotests, la réponse biologique des organismes est largement conditionnée par les conditions d'exposition (le renouvellement de l'eau surnageante, la durée d'exposition, l'âge des organismes, l'apport et la dose de nourriture,...).

5.1. Le taux de renouvellement de l'eau surnageante

Le ratio eau/sédiment utilisé dans les biotests peut influencer la biodisponibilité des contaminants. Suivant la méthode d'essais mise en œuvre (test sans renouvellement de l'eau de surface, avec recirculation ou avec renouvellement), les réponses des biotests peuvent être différentes (Kubitz et Giesy, 1996). Le choix du mode de renouvellement et du débit doit permettre de maintenir la qualité de l'eau surnageante constante sans entraîner un lavage des contaminants du sédiment. Ingersoll et Nelson (1990) recommandent pour atteindre cet objectif de ne pas dépasser quatre renouvellements complets d'eau par jour.

5.2. La durée d'exposition

La durée d'exposition varie avec l'organisme testé, l'objectif de l'étude et la mesure biologique observée. Cela peut aller de 15 minutes pour un test Microtox®, 48 heures pour un test daphnie, à 10, 14 ou 28 jours pour des biotests benthiques (chironomides, amphipodes, oligochètes). La sensibilité des organismes à la présence de contaminants est en général d'autant plus élevée que la période d'exposition est longue. En effet, la concentration de contaminants dans les sédiments peut ne pas induire de mortalité aiguë mais affecter le développement ou la reproduction des organismes. Alors que les tests de toxicité aiguë sont plus rapides d'exécution (plus facilement réalisables et multipliables), les tests de toxicité chronique ne nécessitent pas d'extrapolation, sont plus représentatifs d'une exposition naturelle et plus sensibles quant aux niveaux de contamination détectés.

5.3. L'âge des organismes

La réponse biologique peut être fonction de l'âge des organismes testés, les juvéniles sont généralement plus sensibles que les adultes et pour des organismes possédant plusieurs stades (œufs, larves, nymphes, imagos,...), la sensibilité peut varier d'un stade à l'autre. Ainsi, la sensibilité des *H. azteca* reste constante au moins jusqu'à 24 à 26 jours d'âge (Collyard *et al.*, 1994), alors que la sensibilité des chironomes (*C. tentans*) varie avec le stade larvaire, les premiers stades étant les plus sensibles (Nebeker *et al.*, 1984b).

5.4. La nourriture

Plus la durée d'exposition est longue, plus l'apport de nourriture se fait nécessaire. En effet, dans un biotest benthique qui dure 10 à 28 jours, l'absence de nourriture peut entraîner des retards de croissance, d'émergence (pour les insectes), affecter la reproduction, voire entraîner la mort (dans des sédiments pauvres en matière organique) (Ankley *et al.*, 1994 ; Naylor et Howcroft, 1997). Cependant l'apport de nourriture exogène n'est pas anodin. Il peut permettre à certains organismes d'éviter d'ingérer de la matière organique endogène contaminée (Harkey *et al.*, 1994a), ou au contraire, entraîner une surexposition dans les cas où les contaminants s'adsorbent sur la matière organique consommée par les organismes (Wiederholm *et al.*, 1987). De plus la nourriture non consommée peut devenir une cause d'eutrophisation du milieu avec développement de champignons et de bactéries, relargage de nutriments. Quand la nourriture est nécessaire, son dosage doit être parfaitement maîtrisé afin d'éviter manques et excès (Macchiusi et Baker, 1992 ; Ankley *et al.*, 1993a).

5.5. Le sédiment contrôlé

Dans la réalisation d'un biotest, le sédiment témoin est essentiel car il permet la validation et l'interprétation des résultats. De nombreux auteurs définissent deux types de témoins : le sédiment contrôlé et le sédiment référence.

Le sédiment contrôlé, peut être naturel ou artificiel. Il permet de valider les conditions d'essais et de tester la qualité du lot d'organismes utilisé pour le biotest. Le sédiment contrôlé étant de constitution et de qualité constante, il permet de comparer les résultats de différentes séries de biotest obtenus avec des lots d'organismes différents.

Le sédiment référence est un substrat naturel qui possède des caractéristiques géochimiques proches du sédiment à tester sans contenir aucun contaminant. Ce sédiment référence permet de cerner la part de toxicité attribuable aux caractéristiques naturelles chimiques, physiques ou biologiques d'un sédiment.

Cependant le sédiment référence est spécifique du site d'étude et ne permet pas une comparaison de la toxicité entre différents sites. De plus, sur un site donné, il est assez difficile de trouver un sédiment référence qui ne contienne aucun contaminant.

Des sédiments artificiels ont été développés pour pouvoir créer un substrat aux caractéristiques stables et exempt de contaminants (Kemble *et al.*, 1995 ; Suedel *et al.*, 1996 ; Kemble *et al.*, 1999). Cependant la stabilité de ces sédiments artificiels est encore mal contrôlée et bien que de nombreux protocoles existent, certains paramètres restent encore à approfondir et à maîtriser : le vieillissement du substrat, la qualité de la matière organique (Lacey *et al.*, 1999), les ligands naturels (les oxyhydroxydes de fer et de manganèse) et la présence de sulfure (notamment les AVS) (Gonzalez, 1996).

6. Les principaux biotests

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2, la toxicité des sédiments peut être évaluée soit sur la phase aqueuse, en considérant qu'elle représente bien la toxicité globale du sédiment et que c'est une voie d'exposition majeure pour certains organismes, soit sur le sédiment entier, sachant qu'une grande partie des contaminants s'adsorbe sur la fraction particulaire des sédiments et que les organismes benthiques s'exposent aux contaminants à la fois par la phase liquide mais aussi par contact direct avec la matrice (activité de fouissage, ingestion de matière organique ou de sédiment).

Le tableau 1 est une synthèse non exhaustive des principaux biotests aquatiques (phase aqueuse et phase solide) existant à ce jour. Il présente les caractéristiques majeures de ces biotests et les effets observés sur les organismes (survie, inhibition de la croissance, inhibition d'activités biochimiques ou métaboliques). La bioaccumulation n'est pas à proprement parler une mesure d'effet toxique mais elle peut intervenir dans le transfert de contaminants dans la chaîne trophique et, au-delà de certaines concentrations en contaminants, elle peut avoir un effet toxique. C'est pourquoi ce paramètre est suivi dans quelques biotests benthiques.

Tableau 1 – Biotests répertoriés pour l'évaluation de la toxicité des sédiments, sur phase solide et phase aqueuse.

Organisme test	Critère d'effet	Durée d'exposition (jours)	Matrice testée	Sensibilité	Pertinence écologique	Maintenance	Identification taxonomique	Tolérance aux sédiment	Référence
Diptère									
<i>Chironomus tentans</i>	S, C, R, B, E, Ev	10, 28	Séd.	+	+	+	+/-	+/-	(ASTM, 1994b; EPA, 1994b ; Environment Canada, 1997a)
<i>Chironomus riparius</i>	S, C, Ev, R, B, E	10, 28	Séd.	+	+	+	+/-	+	(ASTM, 1994b ; Watts <i>et al.</i> , 1996 ; Environment Canada, 1997a)
Amphipode									
<i>Hyaella azteca</i>	S, C, M, B	10, 14, 28, 70	Séd.	+	+(USA)/-(CEE)	+	+	+	(Borgmann <i>et al.</i> , 1993 ; ASTM, 1994b ; EPA, 1994b ; Nelson <i>et al.</i> , 1995 ; Environment Canada, 1997b)
<i>Diporeia hoyi</i>	S, Ev, B	5 (Ev), 28 (S)	Séd.	+	+(USA)/-(CEE)	-	+/-	+	(Hill <i>et al.</i> , 1993 ; ASTM, 1994b ; ASTM, 1995)
<i>Gammarus</i> sp.	S, C, M, B	28-56	Séd.	+	+	+	+	+	(Hill <i>et al.</i> , 1993)
Oligochète									
<i>Tubifex</i> sp.	S, R	28	Séd.	?	+	+	+	+	(Hill <i>et al.</i> , 1993 ; ASTM, 1994b ; ASTM, 1995)
<i>Lumbriculus</i> sp.	S, C, Ev, R, B	1, 2 (Ev), 4, 10, 14, 28 (B)	Séd.	-	+	+	+	+/-	(Dermott <i>et al.</i> , 1992 ; Hill <i>et al.</i> , 1993 ; ASTM, 1994b ; EPA, 1994b)

Organisme test	Critère d'effet	Durée d'exposition (jours)	Matrice testée	Sensibilité	Pertinence écologique	Maintenance	Identification taxonomique	Tolérance aux sédiment	Référence
Ephéméroptère									
<i>Hexagenia limbata</i>	S, C, B	4, 7, 10, 21, 28	Séd.	?	+	-	+	-	(Nebeker <i>et al.</i> , 1984a ; ASTM, 1994b ; ASTM, 1995)
Mollusque									
<i>Ampelisca abdita</i>	S	10	Séd	-	+(USA)/-(CEE)	-	+	+	(EPA, 1994b ; ASTM, 1995)
<i>Sphaerium</i> sp.	S	10	Séd.	+/-	+/-	+/-	+	+	(Hill <i>et al.</i> , 1993)
Macrophyte									
<i>Lemna</i> sp.	C	4, 7-14	E.I.	+/-	-	+	?	NR	(Hill <i>et al.</i> , 1993 ; EPA, 1994a ; Keddy <i>et al.</i> , 1994 ; Dave, 1996a)
<i>Hydrilla verticillata</i>	C	14	Séd.	+/-	+(USA)/-(CEE)	+/-	?	+/-	(Hill <i>et al.</i> , 1993)
Bactérie									
<i>Vibrio fischeri</i> Microtox®	Lu	5, 15, 30 min, 16 h	E.I. / Séd.	+/-	-	+	+	NR	(Hill <i>et al.</i> , 1993 ; Keddy <i>et al.</i> , 1994 ; Cote <i>et al.</i> , 1998b)
<i>Escherichia coli</i> SOS Chromotest/Toxichromopad™	Mé, Ez, R	2, 4 h	E.I. / Séd.	+/-	-	+	+	NR	(Keddy <i>et al.</i> , 1994 ; Cote <i>et al.</i> , 1998b)
<i>Pseudomonas putida</i>	C	16 h	E.I.	+/-	-	+	+	NR	(Hill <i>et al.</i> , 1993 ; Keddy <i>et al.</i> , 1994 ; Dave <i>et al.</i> , 1996a)
Protozoaire									
<i>Colpidium campylum</i>	S, C, R	1	E.I.	+/-	+	+	+	NR	(Dive <i>et al.</i> , 1989 ; Keddy <i>et al.</i> , 1994)

Organisme test	Critère d'effet	Durée d'exposition (jours)	Matrice testée	Sensibilité	Pertinence écologique	Maintenance	Identification taxonomique	Tolérance aux sédiment	Référence
Algue									
<i>Raphidocelis subcapitata</i>	C, R	3-5	E.I. / Séd.	+/-	-	+	+	NR	(Hill <i>et al.</i> , 1993 ; Keddy <i>et al.</i> , 1994)
Nématode									
<i>Caenorhabditis elegans</i>	C	3	E.I. / Séd.	+/-	+/-	+	+	NR	(Hoss <i>et al.</i> , 1997 ; Traunspurger <i>et al.</i> , 1997)
Coelentéré									
<i>Hydra</i> sp.	S	4	E.I.	+	+/-	+	+	NR	(Trottier <i>et al.</i> , 1997)
Rotifère									
<i>Brachionus calyciflorus</i> Rotoxkit™	S	1	E.I.	+/-	+	+	+	NR	(Keddy <i>et al.</i> , 1994 ; Cote <i>et al.</i> , 1998b)
Cladocère									
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	S, C, R	1, 7	E.I.	+	+	+	+	NR	(ASTM, 1994b ; ASTM, 1995)
<i>Daphnia</i> sp.	S, C, R	2, 21	E.I.	+	+	+	+	NR	(ASTM, 1994b ; ASTM, 1995)
<i>Thamnocephalus platyurus</i> Thamnotox kit™	S	1	E.I.	+/-	+	+	+	NR	(Cote <i>et al.</i> , 1998b)

B : bioaccumulation, C : croissance, E : émergence, Ev : évitement, Ez : activité enzymatique, Lu : inhibition luminescence, M : maturité sexuelle, Mé : activité métabolique (génotoxique), R : reproduction, S : survie, Séd. : sédiment, E.I. : eau interstitielle.

+, +/-, - : critère de sélection plus ou moins développé, connu et maîtrisé qui permet d'évaluer l'intérêt du biotest en fonction des objectifs de l'étude (+ : oui, largement documenté, facile ; +/- : moyen, demande des connaissances et du temps ; - : non, peu de connaissances, difficile).

NR : non référencé.

?: inconnu.

6.1. Les microbiotests

De manière générale, les microbiotests sont réalisés sur la phase aqueuse. Cela est lié au fait que la plupart des organismes utilisés dans ces tests sont pélagiques et affectés par les matériaux solides et les matières en suspension (MES). Des protocoles permettant de tester la phase solide ont cependant été proposés pour certains organismes pouvant naturellement se retrouver en contact intime avec la phase solide (bactéries, algues et certains micro-invertébrés). Bien que ne représentant qu'imparfaitement la toxicité du sédiment, les microbiotests offrent l'avantage d'être reproductibles, sensibles, peu coûteux. Ils nécessitent des volumes et un espace de travail réduits. Ils peuvent être automatisables et le nombre de réplicats peut être élevé (Blaise, 1991).

Pour les présenter, nous décomposerons les microbiotests en niveaux trophiques : les micro-organismes (biotests bactériens), le périphyton (biotests algaux) et les micro-invertébrés (biotests invertébrés). C'est un domaine d'étude en pleine extension, pour lequel de nombreuses méthodes sont en cours d'élaboration et de standardisation (Wells *et al.*, 1998).

- Les microbiotests bactériens

Le compartiment microbien intervenant dans les principaux cycles biogéochimiques (flux d'énergie et fonctionnement de l'écosystème), il est d'une grande importance écologique dans le sédiment. L'étude de sa composition et les mesures d'activités biochimiques (enzymatique et métabolique) sont des indicateurs précoces de perturbations de la qualité du milieu (Cairns *et al.*, 1992 ; Eismann et Montuelle, 1999).

Les microbiotests de type enzymatique utilisés pour l'évaluation de la toxicité font l'objet d'un chapitre à part. Le plus connu et le plus utilisé des tests bactériens est le Microtox® (*Vibrio fischeri*), test d'inhibition de la luminescence de la bactérie en présence de produits toxiques (Microbics Corporation, 1995). D'abord développé pour l'étude d'échantillons d'eau marine et d'eau douce (Giesy *et al.*, 1990 ; Burton 1991), il existe maintenant un test phase solide pour évaluer la toxicité des sédiments (Brouwer *et al.*, 1990). L'organisme biologique test étant une bactérie marine, son utilisation pour des échantillons d'eau douce et sur phase solide pose le problème de sa représentativité pour ce milieu (Ringwood *et al.*, 1997). De plus, *V. fischeri* est sensible à la présence de sulfure dans les sédiments (Pardos *et al.*, 1999) et, comme toute bactérie, elle est sujette à des

phénomènes d'hormésis². Le test peut se révéler non pertinent pour détecter la toxicité de certains contaminants (surtout les contaminants organiques), mais il semble au moins aussi sensible que le test daphnie et plus sensible que tous les autres tests bactériens (Giesy et Hoke, 1989 ; Burton *et al.*, 1992b). La bactérie *Escherichia coli* utilisée dans le SOS Chromotest® permet de mesurer une inhibition d'activité métabolique (biotest de génotoxicité) et dans le ToxiChromo-Pad®, elle permet de mesurer une inhibition d'activité enzymatique (β -galactosidase) (Fish *et al.*, 1987 ; Environmental Bio-detection Products Inc, 1995). En résumé les tests bactériens sont simples, rapides et standardisés mais ils ne sont pas sensibles à tous les composés.

- **Les microbiotests algaux**

Les algues sont intéressantes à plusieurs titres : elles révèlent l'intoxication du compartiment végétal, elles interviennent dans le cycle biogéochimique des sédiments et elles sont à la base d'une partie de la chaîne alimentaire aquatique. Les biotests algaux sont maintenant largement utilisés et des kits utilisant *Raphidocelis subcapitata* sont commercialisés (Persoone, 1998). D'une durée allant de 24 h (Blaise, 1998) à 96 h (Burton, 1991), ces biotests algaux, phase liquide, permettent de mesurer l'inhibition d'activité enzymatique (estérase) ou de la croissance de l'algue (Pardos, 1996). Un biotest phase solide a été proposé par Blaise et Ménard (1998). Cependant il existe de nombreux problèmes techniques liés à la matrice étudiée, à la sensibilité de ces organismes aux phénomènes d'hormésis, aux interférences avec les activités et les algues autochtones. Enfin, il faut être très prudent quant à l'extrapolation des effets observés sur les algues vers les plantes supérieures.

- **Les microbiotests invertébrés**

Les protozoaires (organismes unicellulaires) (*Colpidium campylum*, *Tetrahymena* sp.) (Dive *et al.*, 1989 ; Keddy *et al.*, 1994), les nématodes (vers ronds et plus ou moins allongés, sans cils, microscopiques) (*Caenorhabditis elegans*) (Hoss *et al.*, 1997 ; Traunspurger *et al.*, 1997), les rotifères (organismes comportant une couronne de cil autour de l'orifice buccal) (*Brachionus calyciflorus*) (Ferrando *et al.*, 1992 ; Ferrando *et al.*, 1993 ; Keddy *et al.*, 1994 ; Cote *et al.*, 1998b), les coelentérés (*Hydra* sp.) (Trottier *et al.*, 1997) et les crustacés (*Thamnocephalus platyurus*, *Daphnia* sp., *Ceriodaphnia dubia*) (Versteeg *et al.*, 1997 ; Cote *et al.*, 1998b) sont utilisés pour évaluer la toxicité des extraits aqueux de

² Hormésis : effets stimulants pour des dilutions faibles d'échantillons aqueux.

sédiment. Ces biotests offrent l'avantage de couvrir différents niveaux d'organisation biologique (de l'unicellulaire au micro-invertébré) et divers niveaux trophiques. Face à un élément toxique, leur réponse peut aller de l'inhibition d'activité respiratoire à la mortalité, en passant par l'inhibition de croissance. L'effet mesuré peut être aigu ou chronique. Malgré l'intérêt de ces biotests, seuls les crustacés (daphnie et ceriodaphnie) sont largement utilisés et bénéficient de protocoles standardisés (OCDE, 1987 ; ASTM, 1994b ; ASTM, 1995). Leur cycle de vie est court, ils sont faciles d'élevage et de manipulation, ils sont sensibles et nécessitent de petits volumes d'essais.

6.2. Les macrobiotests

Les organismes benthiques sont en contact intime avec la matrice sédimentaire, exposés durant une grande partie de leur cycle de vie, ils représentent un large éventail de niveaux trophiques. Ils jouent un rôle important dans la dynamique des particules (bioturbation), des cycles de nutriment et de la matière organique (bioaccumulation, biotransformation, dégradation).

Les organismes benthiques utilisés dans les biotests doivent être intégrateurs, sensibles aux contaminants, pertinents d'un point de vue écologique (largement représentés, maillon de la chaîne alimentaire,...) facilement manipulables, si possible d'élevage aisé, et tolérants vis-à-vis des principales caractéristiques géochimiques du sédiment.

Les biotests benthiques les plus pratiqués reposent sur des organismes appartenant à différents embranchements du règne animal : principalement les annélides (oligochètes), les mollusques et les arthropodes (amphipodes, éphéméroptères, diptères). Parmi eux, seulement quatre organismes ont été utilisés pour proposer des biotests standardisés : *Hyalella azteca* (amphipode), *Chironomus riparius* ou *Chironomus tentans* (diptère), *Tubifex tubifex* et *Lumbriculus variegatus* (oligochètes). Les tests sur amphipode et diptère sont les plus largement réalisés à ce jour et une ligne directrice OCDE est en cours d'élaboration sur *C. riparius* (OCDE, 1998). Les tests sur oligochètes sont en général mis en œuvre pour des études de bioaccumulation.

- Les macrophytes

Les macrophytes sont encore rarement utilisées bien qu'elles interviennent dans la métabolisation et le transfert des contaminants dans la chaîne alimentaire. *Lemna* sp. est une plante vasculaire flottante plutôt utilisée pour étudier la qualité de la colonne d'eau en mesurant la croissance de la fronde (7 jours) ou le nombre de

plantes produites (14 jours) (Keddy *et al.*, 1994). Mais Burton (1991) a aussi utilisé cette plante pour évaluer la phytotoxicité de sédiments et d'élutriats. *Hydrilla verticillata*, plante aquatique nord-américaine enracinée, a été proposée pour évaluer la toxicité de sédiments en mesurant la croissance racinaire, la chlorophylle et des activités enzymatiques (Hill *et al.*, 1993).

- **Les oligochètes**

Les oligochètes sont un composant majeur de la biocénose benthique et jouent un rôle important dans la bioturbation des sédiments et la remobilisation des contaminants. Cependant, leur tolérance assez variable à la pollution, leur fragilité, leur cycle de vie et leur taxonomie en font des organismes assez difficiles d'emploi. Les deux principaux organismes utilisés à ce jour, en raison de la facilité d'élevage et de leur tolérance aux conditions du milieu sont *Tubifex* sp. (Reynoldson *et al.*, 1991) et *Lumbriculus* sp. (Phipps *et al.*, 1993). Des protocoles plus ou moins standardisés ont été proposés pour évaluer, à travers des mesures de survie, reproduction et bioaccumulation, les effets des sédiments contaminés sur ces organismes (Dermott et Munawar, 1992 ; Hill *et al.*, 1993 ; ASTM, 1994b ; EPA, 1994b ; Keddy *et al.*, 1994 ; Phipps *et al.*, 1995 ; West *et al.*, 1997).

- **Les mollusques**

Les mollusques sont des organismes très répandus dans les grands cours d'eau. Ils ont un potentiel de bioaccumulation important et sont la proie de poissons, d'amphibiens et de mammifères. Ils peuvent donc jouer un rôle important de transfert des contaminants dans la chaîne trophique. Certains mollusques s'enfouissent profondément dans les sédiments. Leur activité de filtration en fait des organismes sensibles aux éléments en suspension. La survie, la croissance, la bioaccumulation et la reproduction peuvent être des mesures d'effet intéressantes. Les mollusques utilisés à ce jour dans des biotests sur sédiment sont *Dreissena polymorpha*, *Sphaerium* sp., *Corbicula fluminea* et *Ampelisca abdita* (Hill *et al.*, 1993 ; EPA, 1994b ; Van Slooten et Taradellas, 1994 ; Johnson et McMahon, 1998 ; Narbonne *et al.*, 1999).

- Les crustacés amphipodes

Les amphipodes (Gammaridés et Hyalelidés) sont des organismes épibenthiques, très répandus, d'une grande importance écologique et réputés pour leur sensibilité. *Diporeia* sp. est un organisme qui a été utilisé pour étudier la qualité des grands lacs canadiens mais c'est pour *Hyalella azteca*, un organisme très employé en Amérique du Nord et considéré comme l'un des plus sensibles à ce jour (Kemble *et al.*, 1994) qu'on a proposé des protocoles standardisés (ASTM, 1994b ; EPA, 1994b ; Environment Canada, 1997b). Bien que des tests aigus (48 et 96 heures) aient été menés avec *H. azteca*, son intérêt est plus important dans les tests chroniques. L'impact de sédiments contaminés sur la survie des amphipodes est mesuré avec des biotests de 10 ou 14 jours, et la perturbation de la croissance ou de la reproduction est évaluée sur 28 jours.

Une comparaison des principales caractéristiques des biotests standardisés avec *H. azteca* sur sédiment entier est présentée dans le tableau 2 page suivante.

- Les insectes éphéméroptères et diptères

Les larves aquatiques d'insecte sont un composant important de la biocénose benthique. *Hexagenia limbata* (éphéméroptères) et *Chironomus* sp. (diptère) sont les organismes endobenthiques les plus utilisés dans les biotests. Alors qu'*Hexagenia limbata* est d'élevage délicat avec des risques de cannibalisme et un stade nymphal pouvant durer 1 à 2 ans, *C. riparius* et *C. tentans* sont d'élevage aisé, leur cycle de vie complet dure de 28 à environ 35 jours à 20°C selon l'espèce. Comme pour les amphipodes des protocoles standardisés d'origine nord-américaine existent depuis plusieurs années pour l'utilisation en routine de *Chironomus* sp. dans les biotests sur sédiment (ASTM, 1994b; EPA, 1994b; Environment Canada, 1997a). La durée des tests peut être de quelques jours (5) pour des mesures d'évitement (Wentzel *et al.*, 1977) à 10 ou 14 jours pour des mesures de survie et de croissance larvaire, et de 28 jours pour des mesures de bioaccumulation, d'émergence d'imago et de reproduction. Benoit *et al.*, (1997) ont proposé d'utiliser le cycle de vie complet de *C. tentans* pour étudier l'impact de sédiments contaminés sur les invertébrés benthiques, soit un test qui dure 65 jours au total.

Une comparaison des principales caractéristiques des biotests standardisés avec *C. riparius* sur sédiment entier est présentée dans le tableau 3 page 243.

	US. EPA et ASTM (EPA, 1994b ; ASTM, 1995)	Environnement Canada (Environment Canada, 1997b)	Cemagref (Garric et al., 1998)
Température °C	23 ± 1	23 ± 1	21 ± 1
Intensité lumineuse (lux)	500-1000	500-1000	500-1000
Photopériode	16 j : 8 n	16 j : 8 n	16 j : 8 n
Récipient d'essai (ml)	300	300	400
Volume sédiment (ml)	100	100	100
Volume eau (ml)	175	175	175
Renouvellement d'eau (ml/jour)	350	350	700
Âge des organismes (jour)	7 à 14	2 à 9	2 à 9
Nombre d'organismes/réplicat	10	10	10
Nombre de réplicats	> 4 (8 en routine)	minimum 5	3 à 7
Nourriture (ml/j)	1,5 (YCT)	1,5 (YCT)	1,5 (Tetramin 4 g/l)
Aération	Si O ₂ < 40 % saturation	Si O ₂ < 40 % saturation	Si O ₂ < 40 % saturation
Eau de test	eau naturelle ou reconstituée	eau naturelle ou reconstituée	eau naturelle d'élevage
Mesures qualité de l'eau	dureté, pH, conductivité, NH ₄ , début et fin d'essai, O ₂ et température quotidiennes	dureté, pH, conductivité, NH ₄ , début et fin d'essai, O ₂ et température quotidiennes	O ₂ , température, dureté, pH, conductivité, NH ₄ , début et fin d'essai et tous les deux jours
Durée de l'essai	10	14	14
Critère d'effet	survie, croissance	survie, croissance	survie, croissance
Critère d'acceptabilité biologique	> 80 % survie	> 80 % survie	> 80 % survie
Critère d'acceptabilité chimique	paramètres dans la limite de tolérance des organismes	paramètres dans la limite de tolérance des organismes	paramètres dans la limite de tolérance des organismes

Tableau 2 – Caractéristiques des biotests nord-américains standardisés (US. EPA, ASTM et Environnement Canada) et présentation du protocole Cemagref utilisant *H. azteca*.

	US. EPA et ASTM (EPA, 1994b ; ASTM, 1995)	Environnement Canada (Environnement Canada, 1997a)	Cemagref (Garric <i>et al.</i> , 1998)
Température °C	23 ± 1	23 ± 1	21 ± 1
Intensité lumineuse (lux)	500-1000	500-1000	500-1000
Photopériode	16 j : 8 n	16 j : 8 n	16 j : 8 n
Récepteur d'essai (ml)	300	300	400
Volume sédiment (ml)	100	100	100
Volume eau (ml)	175	175	175
Renouvellement d'eau (ml/jour)	350	350	700
Âge des organismes (jour)	< 2	< 2	2
Nombre d'organismes/réplicat	10	10	10
Nombre de réplicats	> 4 (8 en routine)	minimum 5	3 à 7
Nourriture (ml/j)	1,5 (Tetrafin à 4 g/l)	1,5 (Tetrafin à 4 g/l)	1,5 (Tetrafin 4 g/l)
Aération	Si O ₂ < 40 % saturation	Si O ₂ < 40 % saturation	Si O ₂ < 40 % saturation
Eau de test	eau naturelle ou restituée	eau naturelle ou restituée	eau naturelle d'élevage
Mesures qualité de l'eau	dureté, pH, conductivité, NH ₄ , début et fin d'essai, O ₂ et température quotidiennes	dureté, pH, conductivité, NH ₄ , début et fin d'essai, O ₂ et température quotidiennes	O ₂ , température, dureté, pH, conductivité, NH ₄ , début et fin d'essai et tous les deux jours
Durée de l'essai	10	10	10
Critère d'effet	survie, croissance	survie, croissance	survie, croissance
Critère d'acceptabilité biologique	> 80 % survie > 0,6 mg poids sec	> 70 % survie > 0,6 mg poids sec	> 70 % survie > 0,6 mg poids sec
Critère d'acceptabilité chimique	paramètres dans la limite de tolérance des organismes	paramètres dans la limite de tolérance des organismes	paramètres dans la limite de tolérance des organismes

Tableau 3 – Caractéristiques des biotests nord-américains standardisés (US. EPA, ASTM et Environnement Canada) et présentation du protocole Cemagref utilisant *C. riparius*.

6.3. Les batteries de biotest

Aucun biotest ne peut traduire à lui seul l'ensemble du potentiel toxique du sédiment et l'utilisation d'une batterie de biotest est le seul moyen de cerner au mieux la toxicité d'un sédiment. Plusieurs auteurs ont comparé la sensibilité de nombreux organismes et proposé des batteries de biotests pertinents et complémentaires (Nebeker *et al.*, 1984a ; Giesy *et al.*, 1988 ; Giesy *et al.*, 1990 ; Hill *et al.*, 1993 ; Keddy *et al.*, 1994 ; Ingersoll *et al.*, 1995 ; Nelson et Roline, 1997 ; Cote *et al.*, 1998a ; Cote *et al.*, 1998b). Il en ressort qu'une batterie bien structurée (figure 1) doit :

- intégrer des macrobiotests standardisés dont on connaît la sensibilité aux différents contaminants susceptibles d'être toxiques et qui donnent des résultats reproductibles en conditions contrôlées,
- couvrir les deux voies d'exposition majeures, solide et aqueuse, afin de déterminer la toxicité respective de ces deux compartiments et de ne pas négliger une forme d'exposition aux contaminants (Liss et Ahlf, 1997),
- s'appliquer à différents niveaux d'organisation biologique pour détecter les maillons sensibles de la chaîne trophique vis-à-vis d'une pollution donnée,
- mesurer des effets différents (activité métabolique ou enzymatique, survie, croissance, bioaccumulation, émergence, reproduction,...) qui pourront nous renseigner sur les cibles potentielles des contaminants.

Plus ces batteries sont développées plus elles sont lourdes à mettre en oeuvre. Et bien que leur intérêt soit indiscutable pour cerner au mieux le potentiel toxique d'un sédiment, le nombre de biotest est souvent réduit, au moins dans une approche préliminaire.

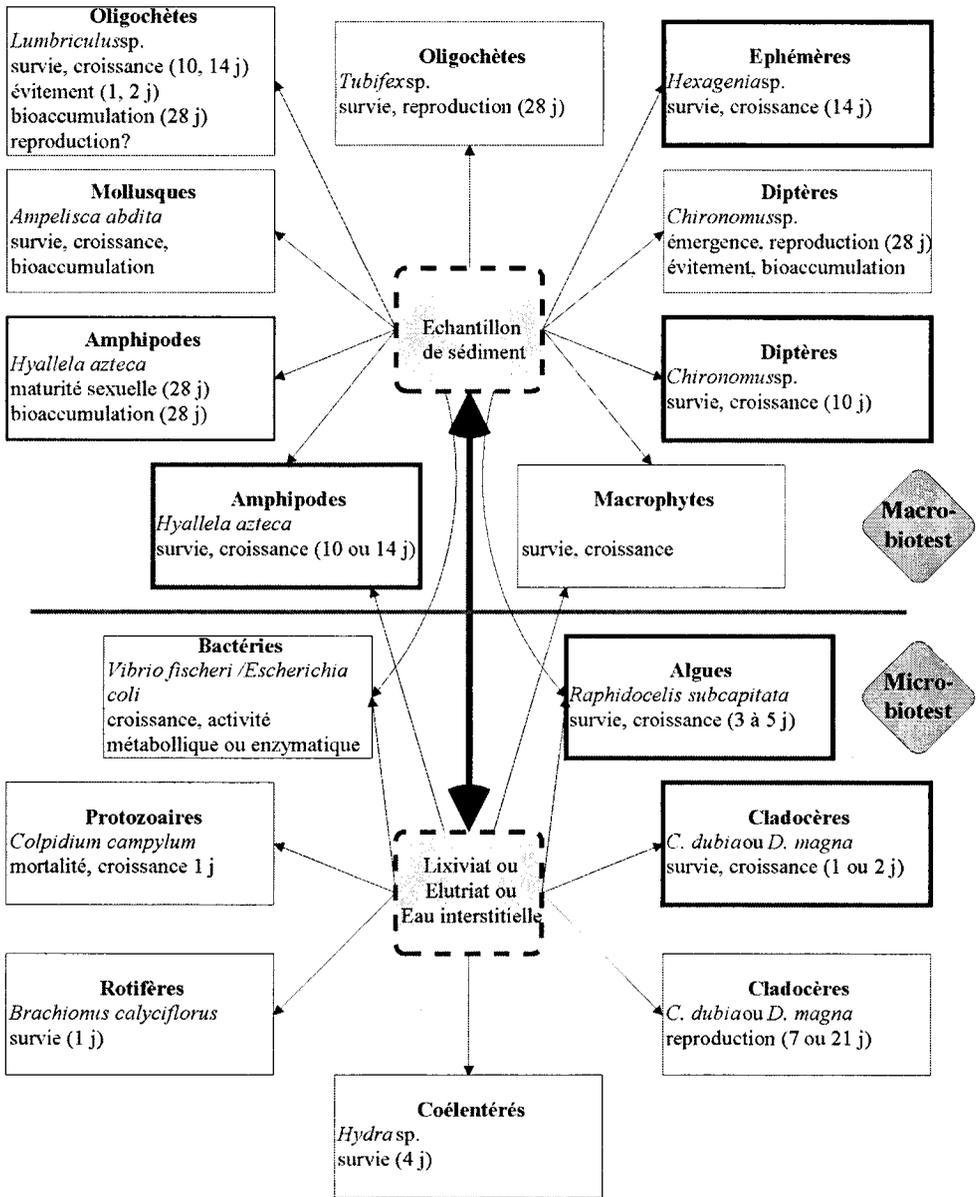


Figure 1 – Proposition d’une batterie de biotests pour évaluer la toxicité des sédiments (encadré en gras : tests préliminaire-série exploitable ; encadré normal : tests servant à l’évaluation de la qualité des sédiments-série augmentée).

7. Perspectives

L'étude écotoxicologique des sédiments est un domaine en pleine expansion (Lagadic et Caquet, 1998). Les biotests aident à comprendre les mécanismes d'exposition et d'intoxication des organismes benthiques aux contaminants à partir des sédiments. Ils permettent ensuite de déterminer des concentrations de contaminants entraînant un effet toxique. Ils peuvent être des indicateurs efficaces de la pollution anthropique des sédiments. Certains biotests benthiques sont d'ailleurs largement utilisés dans l'évaluation de risque depuis plusieurs années dans de grands programmes nord-américains de gestion des sédiments (ministère de l'Environnement du Québec, 1992 ; EPA, 1994a ; Long *et al.*, 1998).

Peu de biotests sont actuellement disponibles, en regard des besoins et des questions qui se posent. Dans les biotests actuellement pratiqués, il reste de nombreuses mises au point méthodologiques à effectuer. Les efforts doivent principalement porter sur la création de sédiments artificiels (permettant l'étude des mécanismes d'action d'un contaminant en fonction des caractéristiques du milieu), le choix et l'approfondissement des critères d'effet (permettant d'affiner le niveau et l'importance de la réponse du biotest).

Le choix de biotests benthiques étant encore assez limité, une réflexion doit aussi s'engager sur le développement de certains outils qui sont toujours au stade de l'expérimentation (des biotests macrophytes, des organismes autochtones, ou l'étude des stades embryonnaires par exemple).

En milieu marin en particulier, les biotests basés sur l'utilisation de larves de bivalves pour l'évaluation de la contamination marine sont développés depuis de nombreuses années (His *et al.*, 1999), et de plus en plus utilisés pour l'évaluation de la qualité des sédiments. Récemment Geffard *et al.* (2001) ont étudié la toxicité de sédiments marins sur les gamètes (survie et fertilisation) et embryons (survie, développement) de l'oursin *Paracentrotus lividus* et de l'huître japonaise *Crassostrea gigas*, et confirmé la plus grande sensibilité des stades embryonnaires vis-à-vis de ces échantillons contaminés.

L'utilisation de ces stades de développement précoce chez les invertébrés n'est, à notre connaissance, pas encore développée pour l'étude de la toxicité des sédiments d'eau douce, en partie du au fait que l'on ne dispose pas des élevages permettant un approvisionnement aisé et fiable. Des résultats sont cependant disponibles chez les poissons et batraciens (Naudin *et al.*, 1995 ; Dawson *et al.*, 1998), pour lesquels ces stades de développement (embryons et larves) sont plus fréquemment étudiés, avec des élevages et des protocoles d'essais disponibles.

Ces approches, prometteuses en milieu marin, mériteraient certainement un plus grand intérêt et développement en eau douce, afin d'en évaluer la sensibilité et la fiabilité, même si elles nécessitent dans un premier temps un effort de mise au point important, en particulier sur invertébrés.

Enfin, des efforts doivent être également être réalisés pour utiliser des organismes représentatifs de différentes voies d'exposition et impliqués dans des équilibres écologiques.

8. Bibliographie

Ankley G.T., Benoit D.A., Balogh J.C. et Reynoldson T.B., 1994, Evaluation of potential confounding factors in sediment toxicity tests with three freshwater benthic invertebrates, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13, p.627-635.

Ankley G.T., Benoit D.A., Hoke R.A., Leonard E.N., West G.V., Phipps G.L., Mattson V.R. et Anderson L.A., 1993a, Development and evaluation of test methods for benthic invertebrates and sediments : effects of flow rate and feeding on water quality and exposure conditions, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 25, p.12-19.

Ankley G.T., Mattson V.R., Leonard E.N., West C.W. et Bennett J.L., 1993b, Predicting the acute toxicity of copper in freshwater sediments : evaluation of the role of acid-volatile sulfide, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, p.315-320.

Ankley G.T., Schubauer-Berigan M.K. et Dierkes J.R., 1991, Predicting the toxicity of bulk sediments to aquatic organisms with aqueous test fractions : pore water vs elutriate, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10, p.1359-1366.

Ankley G.T., Schubauer-Berigan M.K. et Monson P.D., 1996, Influence of pH and hardness on toxicity of ammonia to the amphipod *Hyalella azteca*, *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 52, p.2078-2083.

ASTM, 1994a, *Standard guide for collection, storage, characterization and manipulation of sediment for toxicological testing, E 1391-94*, technical report, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA.

ASTM, 1994b, *Standard guide for conducting sediment toxicity tests with freshwater invertebrates, E1383-94*, technical report, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA.

ASTM, 1995, *Standard test methods for measuring the toxicity of sediment-associated contaminants with freshwater invertebrates, E 1706-95*, technical report, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA.

Benoit D.A., Sibley P.K., Juenemann J.L. et Ankley G.T., 1997, *Chironomus tentans* life-cycle test : design and evaluation for use in assessing toxicity of contaminated sediments, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16, p.1165-1176.

Blaise C., 1991, Microbiotests in aquatic ecotoxicology: characteristics, utility, and prospects, *Environmental Toxicology and Water Quality*, 6, p.145-155.

Blaise C. et Menard L., 1998, A micro-algal solid-phase test to assess the toxic potential of freshwater sediments, *Water Quality Research Journal of Canada*, 33, p.133-151.

Borgmann U., Norwood W.P. et Clarke C., 1993, Accumulation regulation and toxicity of copper, zinc, lead and mercury in *Hyalella azteca*, *Hydrobiologia*, 259, p.79-89.

Brouwer H., Murphy T. et Mc Ardle L., 1990, A sediment-contact bioassay with *Photobacterium phosphoreum*, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9, p.1353-1358.

Burton G.A.J., 1991, Assessing the toxicity of freshwater sediments, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10, p.1585-1627.

Burton G.A.J., 1992a, Sediment collection and processing: factors affecting realism, in G.A.J. Burton, eds, *Sediment toxicity assessment*, Lewis, Chelsea, MI, USA, p. 37-66.

Burton G.A.J., 1995, Critical issues in sediment bioassays and toxicity testing, *Journal of Aquatic Ecosystem Health*, 4, p.151-156.

Burton G.A.J., Nelson M.K. et Ingersoll C.G., 1992b, Freshwater benthic toxicity tests, in G.A.J. Burton, eds, *Sediment toxicity assessment*, Lewis, Chelsea, MI, USA, p 213-240.

Cairns J.J., McCormick P.V. et Niederlehner B.R., 1992, Estimating ecological risk and impact using indigenous aquatic microbial communities, *Hydrobiologia*, 237, p.131-145.

Carvalho P.S.M., Zanardi E., Buratini S.V., Lamparelli M.C. et Martins M.C., 1998, Oxidizing effect on metal remobilization and *Daphnia similis* toxicity from a Brazilian reservoir sediment suspension, *Water Research*, 32, p.193-199.

Chapman P.M., Wang F., Janssen C., Persoone G. et Allen H.E., 1998, Ecotoxicology of metals in aquatic sediments : binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation, *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 55, p.2221-2243.

Collyard S.A., Ankley G.T., Hoke R.A. et Goldenstein T., 1994, Influence of age on the relative sensitivity of *Hyaella azteca* to Diazon, alkylphenol ethoxylates, copper, cadmium and zinc, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26, p.110-113.

Cote C., Blaise C., Michaud J.R., Menard L., Trottier S., Gagne F. et Lifshitz R., 1998a, Comparisons between microscale and whole-sediment assays for freshwater sediment toxicity assessment, *Environmental Toxicology and Water Quality*, 13, p.93-110.

Cote C., Blaise C., Schroeder J., Douville M. et Michaud J.R., 1998b, Investigating the adequacy of selected micro-scale bioassays to predict the toxic potential of freshwater sediments through a TIER process, *Water Quality Research Journal of Canada*, 33, p.253-277.

Dave G., 1996a, Harmonization of methods for determination of sediment and water quality in the Scandinavian countries, in M. Munawar and G. Dave, eds, *Development and Progress in sediment Quality Assessment : Rationale, Challenge, Techniques and Strategies*, Amsterdam, The Netherlands, p.213-226.

Dave G. et Nilsson E., 1996b, Sediment storage : a critical factor in sediment quality assessments, in M. Munawar et G. Dave, eds, *Development and Progress in sediment Quality Assessment : Rationale, Challenge, Techniques and Strategies*, Amsterdam, The Netherlands, p.153-163.

Dawson D.A., Stebler E.F., Burks S.L. et Bantle J.A., 1988, Evaluation of the developmental toxicity of metal-contaminated sediment using short-term Fathead minnow and frog embryo-larval assays, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 7, p.27-34.

Day K.E., Kirby R.S. et Reynoldson T.B., 1994, Sexual dimorphism in *Chironomus riparius* (Meigen) : impact on interpretation of growth in whole-sediment toxicity tests, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13, p.35-39.

Day K.E., Kirby R.S. et Reynoldson T.B., 1995, The effect of manipulations of freshwater sediments on responses of benthic invertebrates in whole-sediment toxicity tests, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14, p.1333-1343.

De Witt T.H., Ozretich R.J., Swartz R.C., Lamberson J.O., Schults D.W., Ditsworth G.R., Jones J.K.P., Hoselton L. et Smith L.M., 1992, The influence of organic matter quality on the toxicity and partitioning of sediment-associated fluoranthene, *Environmental Contamination and Toxicology*, 11, p.197-208.

DeFoe D.L. et Ankley G.T., 1998, Influence of storage time on toxicity of freshwater sediments to benthic macroinvertebrates, *Environmental Pollution*, 99, p.123-131.

Dermott R. et Munawar M., 1992, A simple and sensitive assay for evaluation of sediment toxicity using *Lumbriculus variegatus* (Müller), *Hydrobiologia*, 235/236, p.407-414.

Di Toro D.M., Mahony J.D., Hansen D.J., Hicks B., Redmond M.S., Scott K.J. et Mayr S.M., 1990, Toxicity of cadmium in sediments : the role of acid volatile sulfide, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9, p.1487-1502.

Dive D., Robert S., Angrand E., Bel C., Bonnemain H., Brun L., Demarque Y., Le Du A., El Bouhouti R., Fourmaux M.N., Guery L., Hanssens O. et Murat M., 1989, A bioassay using the measurement of the growth inhibition of a ciliate protozoan : *Colpidium campylum stokes*, *Hydrobiologia*, 188/189, p.181-188.

Eismann F. et Montuelle B., 1999, Microbial methods for assessing contaminant effects in sediments, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 159, p.41-93.

Environment Canada, 1994, Document d'orientation sur le prélèvement et la préparation de sédiments en vue de leur caractérisation physico-chimique et d'essais biologiques, *Spe 1/Rm/29*.

Environment Canada, 1997a, Biological test method. Test for growth and survival in sediment using larvae of freshwater midges (*Chironomus tentans* or *Chironomus riparius*), *SPE 1/RM/32*, Environment Canada, Ottawa, Ontario, Canada.

Environment Canada, 1997b, Biological test method. Test for growth and survival in sediment using the freshwater amphipod *Hyaella azteca*, SPE 1/RM/33, Environment Canada, Ottawa, Ontario, Canada.

Environmental Bio-detection Products Inc., 1995, ToxiChromoPad, Instruction for use, Version 3.1.

EPA, 1994a, Assessment and remediation of contaminated sediments (ARCS) program, EPA-905-B94-002, Great Lakes National Program Office, Washington, USA.

EPA, 1994b, Methods for measuring the toxicity and bioaccumulation of sediment-associated contaminants with freshwater invertebrates, EPA 600-R94-024, Duluth, USA.

Ferrando M.D., Andreu-Moliner E. et Fernandez-Casalderrey A., 1992, Relative sensitivity of *Daphnia magna* and *Brachionus calyciflorus* to five pesticides, *Journal Environmental*, 27B, p.511-522.

Ferrando M.D., Janssen C.R., Andreu E. et Persoone G., 1993, Ecotoxicological studies with the freshwater rotifer *Brachionus calyciflorus*, *Hydrobiologia*, 255-256, p.33-40.

Fischeder B. et Dupuis Tate M.F., 1996, *Le guide illustré de l'écologie*, Éditions de la Martinière/Cemagref-Éditions, Antony.

Fish F., Lampert I., Halachmi A., Riesenfeld A. et Hezberg M., 1987, The SOS Chromotest kit, a rapid method for the detection of genotoxicity, *Toxicity Assessment*, 2, p.135-147.

Garric J., Bonnet C., Bray M., Migeon B., Mons R. et Vollat B., 1998, *Bioessais sur sédiments : méthodologie et application à la mesure de la toxicité de sédiments naturels*, 97.9004, Agence de l'Eau RMC.

Geffard O., Budzinski H., Augagneur S. et Seaman MNL., 2001, Assessment of sediment contamination by spermioxicity and embryotoxicity bioassays with sea urchin (*Paracentrotus lividus*) and oysters (*Crassostrea gigas*), *Environmental Toxicology and Chemistry*, 7, p.1605-1611.

Giesy J.P., Graney R.L., Newsted J.L., Rosiu J.L., Benda A., Kreis R.G. et Horvath F.J., 1988, Comparison of three sediment bioassay methods using Detroit River sediments, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 7, p.483-498.

Giesy J.P. et Hoke R.A., 1989, Freshwater sediment toxicity bioassessment : rationale for species selection and test design, *Journal of Great Lakes Research*, 15, p.539-569.

Giesy J.P., Rosiu J.L., Graney R.L. et Henry M.G., 1990, Benthic invertebrate bioassays with toxic sediment and pore water, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9, p.233-248.

Gonzalez A.M., 1996, A laboratory-formulated sediment incorporating synthetic acid volatile sulfide, *Environmental Toxicology and chemistry*, 15, p.2209-2220.

Hansen D.J., Berry W.J., Mahony J.D., Boothman W.S., Di T., D.M., Robson D.L., Ankley G.T., Ma D., Yan Q. et Pesch C.E., 1996, Predicting the toxicity of metal-contaminated field sediments using interstitial concentration of metals and acid-volatile sulfide normalizations, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, p.2080-2094.

Harkey G.A., Landrum P.F. et Klaine S., 1994a, Preliminary studies on the effect of feeding during whole sediment bioassays using *Chironomus riparius* larvae, *Chemosphere*, 28, p.597-606.

Harkey G.A., Landrum P.F. et Klaine S.T., 1994b, Comparison of whole sediment, elutriate and pore-water exposures for use in assessing sediment-associated organic contaminants in bioassays, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13, p.1315-1329.

Hill I.R., Matthiessen P. et Heimbach F., 1993, *Guidance document on sediment toxicity tests and bioassays for freshwater and marine environments, Workshop on sediment toxicity assessment*, SETAC, Renesse, the Netherlands.

His E., Beiras R. et Seaman MNL., 1999, The assessment of aquatic contamination : bioassays with bivalve embryos and larvae, *Advances in Marine Biology*, 37, p.1-178.

Ho K.T. et Quinn J.G., 1993, Physical and chemical parameters of sediment extraction and fractionation that influence toxicity, as evaluated by Microtox, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, p.615-625.

Hoss S., Haitzer M., Traunspurger W., Gratzner H., Ahlf W. et Steinberg C., 1997, Influence of particule size distribution and content of organic matter on the toxicity of copper in sediment bioassays using *Caenorhabditis elegans* (nematoda), *Water Air and Soil Pollution*, p.689-695.

Ingersoll C.G., Ankley G.T., Benoit D.A., Brunson L., Burton G.A., Dwyer F.J., Hoke R.A., Landrum P.F., Norberg-King T.J. et Winger P.W., 1995, Toxicity and bioaccumulation of sediment associated contaminants using freshwater invertebrates : a review of methods and applications, *Environmental Toxicity and Chemistry*, 14, p.1885-1894.

Ingersoll C.G. et Nelson M.K., 1990, Testing sediment toxicity with *Hyalella azteca* (Amphipoda) and *Chironomus riparius* (Diptera), *Aquatic Toxicology and Risk Assessment*, p.93-109.

Jain C.K. et Ram D., 1997, Adsorption of metal ions on bed sediments, *Hydrological Sciences Journal*, 42, p.713-723.

Johnson P.D. et McMahon R.F., 1998, Effects of temperature and chronic hypoxia on survivorship of the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) and asian clam (*Corbicula fluminea*), *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 55, p.1564-1572.

Keddy C., Greene J.C. et Bonnell M.A., 1994, Examen des biotests effectués sur des organismes entiers pour l'évaluation de la qualité des sols, des sédiments et des eaux douces au Canada, 198, *Environment Canada*, Ottawa, Canada.

Kemble N.E., Brumbaugh W.G., Brunson E.L., Dwyer F.J., Ingersoll C.G., Monda D.P. et Woodward D.F., 1994, Toxicity of metal-contaminated sediments from the upper Clark Fork River, Montana, to aquatic invertebrates and fish in laboratory exposures, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13, p.1985-1997.

Kemble N.E., Dwyer F.J., Hardesty D.K. et Ingersoll C.G., 1995, *Formulated sediment for use in whole-sediment toxicity testing*.

Kemble N.E., Dwyer F.J., Ingersoll C.G., Dawson T.D. et Norberg-King T.J., 1999, Tolerance of freshwater test organisms to formulated sediments for use as control materials in whole-sediment toxicity tests, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18, p.222-230.

Kubitz J.A. et Giesy J.P., 1996, Changes in overlying water quality and sediment toxicity to *Hyalella azteca* during a 10-day sediment bioassay : static vs. renewal regiments, in M. Munawar et G. Dave, eds, *Development and Progress in sediment Quality Assessment : Rationale, Challenge, Techniques and Strategies*, Amsterdam, The Netherlands, p.101-113.

lacey R., Watzin M.C. et McIntosh A.W., 1999, Sediment organic matter content as a confounding factor in toxicity tests with *Chironomus tentans*, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18, p.231-236.

lagadic L. et Caquet T., 1998, Invertebrates in testing of environmental chemicals : are they alternatives ?, *Environmental Health Perspectives*, 106, p.593-611.

landrum P.F., Nihart S.R., Eadie B.J. et Herche L.R., 1987, Reduction in bioavailability of organic contaminants to the amphipod *Pontoporeia hoyi* by dissolved organic matter of sediment interstitial waters, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 6, p.11-20.

leppanen C.J. et Maier K.J., 1998, An inexpensive and efficient modular water-renewal system for bulk sediment toxicity testing, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17, p.969-971.

liber K., Call D.J., Markee T.P., Schmude K.L., Balcer M.D., Whiteman F.W. et Ankley G.T., 1996, Effects of acid-volatile sulfide on zinc bioavailability and toxicity to benthic macroinvertebrates : a spiked-sediment field experiment, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, p.2113-2125.

liss W. et Ahlf W., 1997, Evidence from whole-sediment, porewater, and elutriate testing in toxicity assessment of contaminant sediments, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 36, p.140-147.

long E.R., Field L.J. et Macdonalds D.D., 1998, Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17, p.714-727.

Macchiusi F. et Baker R.L., 1992, Effects of predators and food availability on activity and growth of *Chironomus tentans* (Chironomidae, Diptera), *Freshwater Biology*, 28, p.207-216.

Microbics Corporation, 1995, Microtox M500 manual, A toxicity testing handbook, version 3, Carlsbad, Canada.

Ministère de l'Environnement du Québec, 1992, *Critères intérimaires pour l'évaluation de la qualité des sédiments du Saint-Laurent*.

Moore D.W., Dillon T.M. et Gamble E.W., 1995, Long-term storage of sediments : implications for sediment toxicity testing, *Environmental pollution* 89, p.147-154.

Narbonne J.F., Djomo J.E., Ribera D., Ferrier V. et Garrigues P., 1999, Accumulation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed to sediment by the mollusk *Corbicula fluminea*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 41, p.1-8.

Naudin S., Pardos M. et Quiniou F., 1995, Toxicité des sédiments du bassin versant du Stang Alar déterminée par une batterie de bioessais, *Ingénieries, Eau-Agriculture-Territoires*, Hors série, p.67-74.

Navlor C. et Howcroft J., 1997, Sediment bioassays with *Chironomus riparius* : understanding the influence of experimental design on test sensitivity, *Chemosphere*, 35, p.1831-1845.

Nebeker A.V., Cairns M.A., Gakstetter J.H., Malueg K.W., Schuytema G.S. et Krawczyck D.F., 1984a, Biological methods for determining toxicity of contaminated freshwater sediments to invertebrates, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 3, p.617-630.

Nebeker A.V., Cairns M.A. et Wise C.M., 1984b, Relative sensitivity of *Chironomus tentans* life stages to copper, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 3, p.151-158.

Nebeker A.V., Schuytema G.S., Griffis W.L., Barbita J.A. et Carey L.A., 1989, Effect of sediment organic carbon on survival of *Hyaella azteca* exposed to DDT and Endrin, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 8, p.705-718.

Nelson M.K. et Brunson E.L., 1995, Postembryonic growth and development of *Hyaella azteca* in laboratory cultures and contaminated sediments, *Chemosphere*, 31, p.3129-3140.

Nelson S.M. et Roline R.A., 1997, *Comparison of rapid toxicity tests with a standard acute test*, 8220-97-9, U.S. Department of the Interior Bureau of reclamation, Denver, Colorado.

OCDE, 1987, Utilisation des tests biologiques pour l'évaluation et le contrôle de la pollution de l'eau, *Monographie sur l'environnement*, N°11, OCDE.

OCDE, 1998, OECD.

Othould R.A., Giesy J.P., Grzyb K.R., Verbrugge D.A., Hoke R.A., Drake J.B. et Anderson D., 1991, Evaluation of the effects of storage time on the toxicity of sediments, *Chemosphere*, 22, p.801-807.

Pardos M., 1996, Tests écotoxicologiques avec la monoculture algale *Raphidocelis subcapitata*, le nanoplancton oïdigiène du Léman et la bactérie

Vibrio fischeri : développements et exemples d'applications pour la gestion des milieux aquatiques, *Terre et environnement*, 7, 139 p.

Pardos M., Benninghoff C., Thomas R.L. et Khim-Heang S., 1999, Confirmation of elemental sulfur toxicity in the microtox assay during organic extracts assessment of freshwater sediments, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18, p.188-193.

Persoone G., 1998, Development and first validation of a "stock-culture free" algal microbiotest : the AlgalToxkit, in P.G. Wells, K. Lee et C. Blaise, eds, *Microscale testing in aquatic toxicology, Advances, Techniques, and Practice*, CRC Press, Boca raton, USA, p.311-320.

Phipps G.L., Ankley G.T., Benoit D.A. et Mattson V.R., 1993, Use of the aquatic oligochaete *Lumbriculus variegatus* for assessing the toxicity and bioaccumulation of sediment-associated contaminants, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, p.269-279.

Phipps G.L., Mattson V.R. et Ankley G.T., 1995, Relative sensitivity of three freshwater benthic macroinvertebrates to ten contaminants, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 28, p.281-286.

Reynoldson T.B., Day K.E., Clarke C. et Milani D., 1994, Effect of indigenous animals on chronic end-points in freshwater sediment toxicity tests, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13, p.973-977.

Reynoldson T.B., Thompson S.P. et Bamsay J.L., 1991, A sediment bioassays using the tubificid oligochaete worm *Tubifex tubifex*, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10, p.1061-1072.

Ringwood A.H., DeLorenzo M.E., Roos P.E. et Holland A.F., 1997, Interpretation of Microtox solid-phase toxicity tests : the effects of sediment composition, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16, p.1135-1140.

Schubauer-Berigan M.K., Dierkes J.R., Monson P.D. et Ankley G.T., 1993, pH-dependent toxicity of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn to *Ceriodaphnia dubia*, *Pimephales promelas*, *Hyalella azteca* and *Lumbriculus variegatus*, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, p.1261-1266.

Schubauer-Berigan M.K., Monson P.D., West C.W. et Ankley G.T., 1995, Influence of pH on the toxicity of ammonia to *Chironomus tentans* and *Lumbriculus variegatus*, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14, p.713-717.

Schuytema G.S., Nebeker A.V., Griffis W.L. et Miller C.E., 1989, Effects of freezing on toxicity of sediments contaminated with DDT and Endrin, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 8, p.883-891.

Suedel B.C., Deaver E. et Rodgers J.H., 1996, Formulated sediment as a reference and dilution sediment in definitive toxicity tests, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 30, p.47-52.

Suedel B.C. et Rodgers J.H., 1994, Responses of *Hyalella azteca* and *Chironomus tentans* to particles-size distribution and organic matter content of formulated and natural freshwater sediments, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13, p.1639-1648.

Traunspurger W., Haitzer M., Hoss S., Beier S., Ahlf W. et Steinberg C., 1997, Ecotoxicological assessment of aquatic sediments with *Caenorhabditis elegans* (Nematoda) – a method for testing liquid medium and whole-sediment samples, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16, p.245-250.

Trottier S., Blaise C., Kusui T. et Johnson E.M., 1997, Acute toxicity assessment of aqueous samples using a microplate-based *Hydra attenuata* assay, *Environmental Toxicology and Water Quality*, 12, p.265-272.

Van Slooten K.B. et Tarradellas J., 1994, Accumulation, depuration and growth effects of tributyltin in the freshwater bivalve *Dreissena polymorpha* under field conditions, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13, p.755-762.

Versteeg D.J., Stalmans M., Dyer S.D. et Janssen C., 1997, *Ceriodaphnia* and *Daphnia* : a comparison of their sensitivity to xenobiotics and utility as a test species, *Chemosphere*, 34, p.869-892.

Wall V.D., London J., Warren J.E., Gossett R., Wenholz M.D. et Klaine S.J., 1998, Development of a continuous-flow renewal system for sediment toxicity testing, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17, p.1159-1164.

Watts M.M. et Pascoe D., 1996, Use of the freshwater macroinvertebrate *Chironomus riparius* (Diptera : Chironomidae) in the assessment of sediment toxicity, *Water Science and Technology*, 34, p.101-107.

Wellborn G.A., 1994, Size-biased predation and prey life histories : a comparative study of freshwater amphipod populations, *Ecology*, 75, p.2104-2117.

Wells P.G., Lee K., Blaise C. et Gauthier J., 1998, *Microscale testing in aquatic toxicology, Advances, Techniques, and Practice*, CRC Press, Boca raton, USA .

Wentzel R., McIntosh A., McCafferty W.P., Atchinson G. et Anderson V., 1977, Avoidance response of midge larvae (*Chironomus tentans*) to sediments containing heavy metals, *Hydrobiologia*, 55, p.171-175.

West C.W., Ankley G.T., Nichols J.W., Elonen G.E. et Nessa D.E., 1997, Toxicity and bioaccumulation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in log term tests with the freshwater benthic invertebrates *Chironomus tentans* and *Lumbriculus variegatus*, p.1287-1294.

Whiteman F.W., Ankley G.T., Khal M.D., Rau D.M. et Balcer M.D., 1996, Evaluation of interstitial water as a route of exposure for ammonia in sediment tests with benthic macroinvertebrates, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, p.794-801.

Wiederholm T., Wiederholm A.M. et Milbrink G., 1987, Bulk sediment bioassays with five species of freshwater oligochaetes, *Water Air and Soil Pollution*, 36, p.131-154.

Chapitre IX

La bio-surveillance des sédiments dans les écosystèmes d'eaux courantes basée sur la structure des peuplements d'oligochètes

Michel Lafont ¹, Stéphanie Bernoud ², Agnès Rosso-Darmet ³

¹ *Unité de recherche Biologie des systèmes aquatiques*

Cemagref, groupement de Lyon

3 bis, Quai Chauveau, CP 220 – 69336 Lyon cedex 09

² *BURGEAP, agence de Lyon, 19, rue de la Villette – 69425 Lyon cedex 03*

³ *DIREN-SEMA Alsace, 24 Grand'rue, BP 55 – 68180, Horbourg-Wihr*

1. Introduction	261
2. Présentation de l'indice oligochètes de bioindication des sédiments (IOBS)	262
2.1. Approche retenue	262
2.2. Les peuplements d'oligochètes ; caractères généraux de leur écologie	262
2.3. Mise en œuvre de l'indice IOBS dans les cours d'eau	263
2.4. Matériel et méthodes	263
2.5. Calcul et signification écologique de l'indice IOBS	264
3. Exemples d'utilisation de l'indice oligochètes IOBS.....	266
3.1. Bilan par bassin des Agences de l'Eau	266
3.2. Sédiments « témoins de bon état écologique ».....	268
4. Proposition d'un système d'intégration de l'indice IOBS dans un réseau de biosurveillance	269
4.1. Approche utilisée	269
4.2. Résultats : rivière Dore ; calage des bioindicateurs sur le modèle TYPOL (tableau 6)	270

4.3. Discussion ; principe d'une pondération (tableaux 8 et 9)	272
4.4. Application de la pondération au cas de la Dore (tableau 9)	276
4.5. Procédure de calcul des dommages subis par les sédiments	276
4.6. Conclusion sur l'indice IOBS	277
5. Perspectives	279
5.1. Intégration des sédiments dans un concept écologique.....	279
5.2. Projets de recherche et développement (R&D)	283
6. Conclusion générale.....	283
7. Références bibliographiques	284

1. Introduction

Les problèmes liés à la toxicité des sédiments dans les écosystèmes continentaux d'eaux courantes font l'objet d'une attention croissante de la part des gestionnaires (Santiago *et al.*, 1994, Johansson *et al.*, 1995, Teixeira *et al.*, 1997). En particulier dans les bassins hydrographiques à relief faible, dans les milieux canalisés ou très ralentis, dans tous les cas où de nombreux curages de cours d'eau sont envisagés, la gestion des sédiments contaminés devient un problème crucial. Il est alors nécessaire d'effectuer un bilan de la qualité chimique et biologique des sédiments en place. Les analyses chimiques ont longtemps eu la faveur des gestionnaires, mais si elles donnent une estimation des concentrations et des fractions présentes de polluants (Belzunce-Segarra *et al.*, 1997), elles ne permettent pas de connaître le risque toxique *in situ*. Pour cette raison, des tests de laboratoire ont été développés (Brouwer *et al.*, 1990, Reynoldson *et al.*, 1991 ; Traunspurger et Drews, 1996).

Cependant, les écotoxicologues eux-mêmes se sont révélés les plus critiques vis-à-vis de leurs tests (Slooff, 1983 ; Chapman, 1989 ; Seaward, 1995) et ont préconisé un retour au terrain. Parallèlement, un besoin général de clarification des concepts a concerné les méthodologies de bioindication de terrain. Il est notamment né de l'appréciation que la méthode « miracle », apte à résoudre tous les problèmes de bio-surveillance, n'existait pas (De Pauw et Vanhooren, 1983 ; Slepukhina, 1984 ; Lafont, 1989, 1993 ; Lafont *et al.*, 1988 ; Nixon *et al.*, 1996). L'utilisation d'une palette de méthodes complémentaires est désormais considérée comme la seule voie possible pour une bio-surveillance de qualité.

Le projet de Directive Cadre CE, initié vers 1994 et paru récemment (UE, 2000), de même que la mise en place du SEQ des Agences de l'Eau (Inter-Agences de l'Eau, 1999), vont dans le sens de cette approche intégrée. Parallèlement, les recherches menées au Cemagref sur l'écologie des sédiments fins dans les cours d'eau ont abouti à la mise au point d'un indice de bioindication des sédiments fins ou sableux basé sur l'examen des peuplements d'oligochètes (indice IOBS, voir § 2). L'intérêt de compléter la palette actuelle de méthodes de bioindication opérationnelles, mises au point en France (IBGN, IBD), par un indice biologique caractérisant les sédiments fins ou sableux, s'inscrit par conséquent dans le contexte de la Directive Cadre CE et dans celui du SEQ des Agences de l'Eau.

2. Présentation de l'indice oligochètes de bioindication des sédiments (IOBS)

2.1. Approche retenue

Les travaux sur les peuplements d'oligochètes ont été développés au Cemagref dans un contexte de recherche appliquée. L'objectif était d'établir les bases théoriques d'une méthodologie originale en vue de proposer des outils opérationnels, et non de développer des modèles déjà mis au point par d'autres, qui pouvaient être pertinents mais pas toujours bien adaptés. La première étape consistait à mettre en évidence les principales caractéristiques écologiques des peuplements d'oligochètes, tâche jalonnée par divers travaux de synthèse (Lafont, 1989 ; Juget et Lafont, 1994 ; Rosso, 1995 ; Rosso-Darmet *et al.*, 1997a, 1998 ; Prygiel *et al.*, 1999). La deuxième étape était dévolue à la mise au point d'une méthodologie standardisée, normalisable et transférable à des organismes d'application dans le cadre de réseaux de biosurveillance comportant divers bioindicateurs opérationnels.

2.2. Les peuplements d'oligochètes ; caractères généraux de leur écologie

Les oligochètes constituent une Sous-Classe de l'Embranchement des Annélides. Ils forment une taxocénose bien représentée dans les eaux courantes et colonisent tous les milieux aquatiques continentaux superficiels et souterrains. À quelques exceptions près, dans la majorité des bassins versants européens étudiés (cours d'eau et plans d'eau), on retrouve constamment les mêmes espèces, indépendamment des caractéristiques géographiques, climatiques et géologiques des milieux concernés (Giani, 1984 ; Lafont, 1989 ; Martinez-Ansemil, 1993). En outre, la faune d'oligochètes des milieux stagnants est représentée par les mêmes espèces que dans les eaux courantes (Lafont, 1989). À l'exception de certaines espèces d'*Enchytraeidae* amphibies, le cycle de développement des oligochètes est strictement aquatique, avec des espèces à cycles de développement courts (de l'ordre d'une semaine) ou longs (3 mois à plus d'une année). Ils intègrent donc à court et moyen terme les transformations multiples que subit leur habitat aquatique (perturbations chimiques et physiques).

De plus, si l'on peut relever certaines préférences chez les taxons pour un sédiment donné (*Tubificidae* pour les sédiments fins, *Lumbriculidae*, *Naididae* et *Enchytraeidae* pour les sédiments grossiers), la majorité des espèces colonise tous les habitats aquatiques, incluant la surface des macrophytes et la pellicule biologique recouvrant les surfaces imperméables (dalles naturelles ou artificielles, buses, etc.), ainsi que les sédiments hyporhéiques et souterrains. Les espèces

d'oligochètes présentent donc un degré élevé d'ubiquité et d'eurytopie. Dans ce contexte, les principaux facteurs susceptibles de limiter le développement de leurs populations dans les sédiments sont les suivants (Lafont, 1989) :

- l'absence de nourriture assimilable ;
- les températures extrêmes (chaudes ou froides) ;
- l'impact des activités humaines (perturbations chimiques et physiques) ;
- un drainage insuffisant des habitats aquatiques et l'apparition d'un effet accusé de stagnation (« effet de fosse »), en général plus aigu dans les sédiments lacustres profonds.

Cet ensemble de caractéristiques écologiques propres aux peuplements d'oligochètes se révélait donc propice à la mise au point d'une méthode de bioindication.

2.3 Mise en œuvre de l'indice IOBS dans les cours d'eau

À la suite des travaux précédents, l'indice IOBS (indice oligochètes de bioindication des sédiments fins ou sableux) a été proposé. D'abord conçu à partir d'un tamisage des sédiments à 0,160 mm (Lafont, 1989 ; Lafont et Juge, 1988 ; Rosso *et al.*, 1993), il a ensuite été testé à partir de relevés tamisés à 0,500 mm (Rosso, 1995 ; Rosso *et al.*, 1994, 1998 ; Prygiel *et al.*, 1999). Par rapport à la maille initiale de 0,160 mm, la maille de 0,500 mm présente l'intérêt de simplifier le travail de laboratoire, notamment en diminuant le nombre potentiel d'espèces à reconnaître et en facilitant les opérations de manipulation des spécimens de vers (individus à extraire et à monter en général plus gros). Par ailleurs, les diagnostics de bioindication obtenus à partir de tamisages à 0,160 et à 0,500 mm sur les mêmes échantillons de sédiments se sont avérés significativement identiques (Rosso, 1995).

2.4. Matériel et méthodes

Les protocoles de mise en œuvre de l'indice IOBS sont exposés en détail dans des travaux récents financés par l'Inter-Agences de l'Eau (Lafont et Bernoud, 1999, 2000 ; Lafont *et al.*, 2000). Ils ont d'ailleurs servi de base à la rédaction d'une norme (AFNOR, 2002). Les lignes qui suivent ne constituent donc qu'un résumé sommaire des travaux précédents auxquels le lecteur peut se référer.

Les sédiments sont collectés sur le terrain à l'aide d'un carottier de type Rofes et Savary (1981) de 25 cm² d'ouverture, d'une benne (Birge-Ekman ou Buchi) dans le cas de sédiments situés à plus de 1,50 m de profondeur, ou d'un filet de type

Surber de 100 cm² d'ouverture, muni d'un filet de 0,160 mm de vide de maille (pour les sédiments sableux). On récolte sur une épaisseur de 10 cm trois prélèvements, soit environ un prélèvement tous les cinquante pas, que l'on regroupe ensuite dans le même récipient. Le contenu du récipient est fixé avec du formaldéhyde à 30 % (dilution finale de l'ordre de 5-6 % dans le récipient). Au laboratoire, le tamisage des sédiments est effectué à 0,500 mm et le refus du tamis est versé dans une cuve quadrillée de sous-échantillonnage; 100 spécimens d'oligochètes sont extraits sous une loupe binoculaire à partir de cases tirées au hasard dans la cuve. Les spécimens sont montés entre lame et lamelle dans un milieu constitué par un mélange à parts égales de glycérine et d'acide lactique pur. Les préparations sont chauffées sur une platine pendant environ une demi-heure à 60 °C et les déterminations sont conduites si possible jusqu'à l'espèce à l'aide d'un microscope.

2.5. Calcul et signification écologique de l'indice IOBS

L'indice IOBS est de la forme : $IOBS = 10.S.T^{-1}$, avec S = nombre total de taxons d'oligochètes et T = pourcentage du groupe dominant de *Tubificidae*, avec ou sans soies capillaires, formes adultes et immatures confondues. Les pourcentages de *Tubificidae* avec et sans soies capillaires sont calculés à partir de l'effectif total des oligochètes récoltés dans l'échantillon de sédiment considéré. L'indice IOBS varie de 0 (toxicité maximale) à 3 ou plus (tableau 1). Les classes d'état écologique et les couleurs correspondantes qui sont mentionnées dans le tableau 1 ont été calées sur celles qui figurent dans la Directive Cadre CE (UE, 2000).

IOBS	$IOBS \geq 6$	$6 > IOBS \geq 3$	$3 > IOBS \geq 2$	$2 > IOBS \geq 1$	$IOBS < 1$
Couleurs (CE)	Bleu	Vert	Jaune	Orange	Rouge
État écologique	Très bon	Bon à acceptable	Moyen	Médiocre	Mauvais

Tableau 1 – Représentation de l'indice oligochètes IOBS.

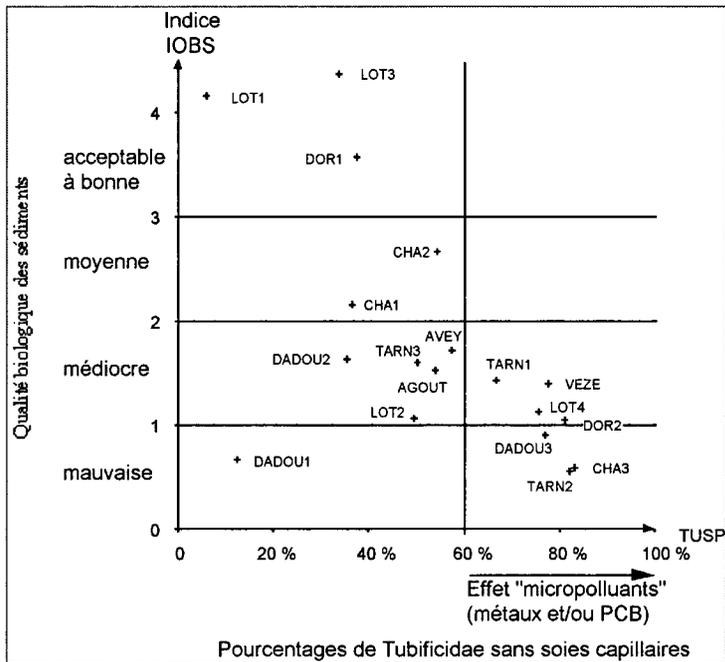


Figure 1 – Abaque de présentation des résultats de la méthodologie IOBS dans le bassin Adour-Garonne ; AVEY : Aveyron ; CHA : Charente ; DOR : Dordogne ; VEZE : Vézère ; les autres cours d'eau sont inscrits en clair (Tarn, Dadou et Lot) ; d'après Rosso-Darmet *et al.* (1997b).

L'ensemble des résultats (valeurs de IOBS, classes d'état écologique et pourcentages de *Tubificidae* sans soies capillaires) peut être présenté sous forme d'un abaque. Un exemple d'abaque est représenté par la figure 1. Le diagnostic biologique est illustré, en ordonnées, par les valeurs de l'indice IOBS, et en abscisses, par le pourcentage de *Tubificidae* sans soies capillaires. Des pourcentages > 60 % sont en effet considérés comme décrivant un effet des micropolluants (Rosso, 1995 ; Rosso *et al.*, 1993, 1994, 1998).

La validation des valeurs de l'indice IOBS par les variables physico-chimiques des sédiments, notamment les micropolluants, constitue le fondement de la méthode, qui a déjà fait l'objet des travaux cités au début de ce chapitre.

Cette validation nous a permis de proposer un modèle prédictif de diagnostic de qualité écologique et d'écotoxicité des sédiments, ainsi que des causes présumées de cette toxicité (figure 2 ; Rosso-Darmet *et al.*, 1998 ; Prygiel *et al.*, 1999). Ce modèle est destiné à faire partie intégrante du guide technique. Il intègre les valeurs de l'indice IOBS, les pourcentages de *Tubificidae* sans soies

capillaires ainsi que les effectifs d'oligochètes pour 0,1 m². Ce modèle est conçu pour aider à la gestion des sédiments dans un milieu ou un bassin donné, notamment pour essayer d'identifier les sources de pollution toxique et les risques écotoxicologiques pour les écosystèmes récepteurs.

3. Exemples d'utilisation de l'indice oligochètes IOBS

3.1. Bilan par bassin des Agences de l'Eau

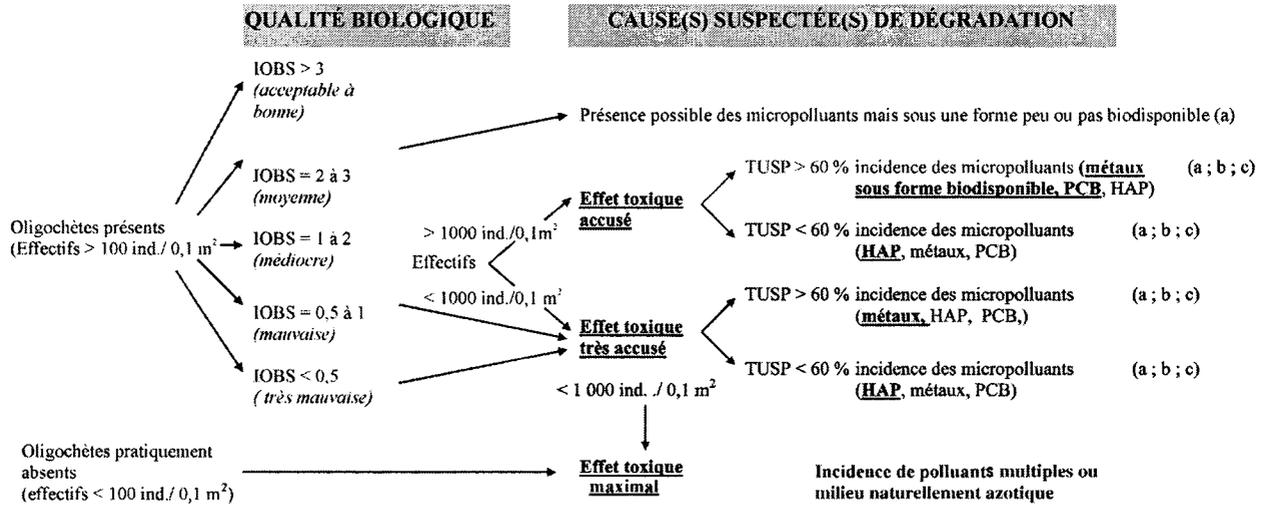
Ce bilan a été déjà été exposé en détail (Lafont et Bernoud, 1999). L'indice IOBS, dans sa version définitive avec un tamisage à 0,500 mm des sédiments, a été testé sur 176 stations appartenant aux 6 bassins des Agences de l'Eau (tableau 2).

L'application de l'indice a été particulièrement développée dans les bassins Artois-Picardie, Rhin-Meuse, Rhône-Méditerranée-Corse et Adour-Garonne, qui comprennent près de 90 % des stations prospectées. La moitié des stations étudiées appartient au réseau national de bassin et au réseau complémentaire des Agences de l'Eau.

		Bassins					
		Adour Garonne	Artois Picardie	Rhin Meuse	Rhône Méd. Corse	Loire Bretagne	Seine Normandie
Nbre de stations		20	73	33	28	11	11
0,500 mm	IOBS Moyenne	1,8	1,2	2,1	2,5	1,6	2,0
	MIN	0,6	0,1	0,1	0,8	0,3	0,5
	MAX	4,4	3,4	27,3	20,9	4,2	10,8
	% TUSP Moyenne	53,9	54,5	50,3	53,7	45,0	25,4
	MIN	6	1,5	0	10	7,7	10,3
	MAX	83	100	89,3	91	90	92,8
	NSPS Moyenne	10	7,5	8,0	7,3	8,8	6,9
	MIN	4,5	1	1	5	3	5
	MAX	15	13	15,3	9	13	8,3

Tableau 2 – Valeurs indicielles moyennes de IOBS sur les 6 bassins des Agences de l'Eau ; % TUSP : pourcentage de *Tubificidae* sans soies capillaires ; NSPS : nombre de taxons (espèces, genres, groupes, familles) par relevé.

Figure 2 – Utilisation des peuplements d'oligochètes des sédiments fins comme descripteurs de l'incidence de la pollution ; IOBS : indice oligochètes de bioindication des sédiments ; TUSP : pourcentage de *Tubificidae* sans soies capillaires (calculé à partir des effectifs totaux d'oligochètes récoltés dans l'échantillon de sédiment considéré).



- a) effectifs > 1000 ind./0,1 m² ; effet polluant des matières organiques ; cet effet peut se superposer à d'autres types de pollution ;
- b) si prolifération d'une espèce n'appartenant pas à la famille des Tubificidae, la cause suspectée de dégradation est identifiée par l'examen des Tubificidae ;
- c) si métaux, PCB, HAP absents, suspecter la présence de micropolluants non analysés, de fortes pollutions organiques, de perturbations physiques et de chlorures.

3.2. Sédiments « témoins de bon état écologique »

Pour définir des objectifs de « bon état écologique » à préserver ou à réhabiliter dans un sédiment, il est indispensable de disposer en théorie de « situations de référence ». En réalité, il s'avère très difficile de trouver en Europe occidentale de telles situations dans les sédiments fins ou sableux. En général, on dispose de sédiments présentant temporairement un « bon état écologique », qui caractérisent plus des « situations témoins » que des « situations de référence » *sensu stricto*. Il nous paraît donc plus juste de retenir ici le terme de « situations témoins ». Pour contribuer à les définir, on se réfère aux deux premières classes d'état écologique établies à partir des valeurs de IOBS (tableau 1). Dans les 5 bassins, 24 stations présentant un indice ≥ 3 ont été recensées et la structure de leurs peuplements d'oligochètes examinée (tableau 3).

Bassins	Cours d'eau	Stations	Dates	IOBS	NSPS	EFBR	% TUCP	% TUSP	% NAIP	% ENCP
RM	Doller	1 Dolleren	1993	6,3	18	507	28,5	6,2	53,9	2,3
		2 Burnhaupt	1991	3,2	13	2 730	17,7	40	41,5	0
	Ill	3 Ollingue	1993	3,9	16	682	23,8	40,8	30,0	0,8
		4 Strasbourg	1993	3,2	15	9 445	46,9	31,6	19,2	0
	largue	5 Levoncourt	1992	8,6	13	183	15,1	2,7	60,3	1,4
	Moselle	6 Eloye	1999	5,4	14	3 525	3	26	50	13
	Thur	7 Fellingring	08/92	3,3	12	164	36,7	8,2	46,9	4,1
			10/92	16,7	9	1 178	5,4	2,3	91,5	0,8
			05/93	61,8	19	553	3,1	1,5	90,8	3,1
		8 St-Amarin	1991	3,9	8	914	20,8	0	5,4	3,9
RMC	Rhône	9 Pougny	1996	7,3	9	40 000	0,8	12,3	86,9	0
		10 Pt-de-Jons	1996	3,4	12	4 159	2,3	35,4	61,5	0,8
		11 Pt Pasteur	1996	3,8	15	2 411	1,5	39,2	58,5	0
		12 St-Vallier	1998	3,8	10	2 267	7,4	26,2	66,4	0
		13 Chasse/Rh.	1998	4,1	9	13 560	4,9	22,1	73	0
	Saône	14 Pt Mazaryk	1996	4,7	17	720	18,5	36,1	33,9	10
	Leyse	15 L1 amont	1993	27,5	11	60	0	4,0	59	22
		16 L2	1993	3,3	9	294	27	20,0	44	0
AP	Canal	17 Gde-Synthe	1997	3,4	13	2 781	2,3	38,5	58,5	0,8
AG	Dordogne	18 Pt St. Sauves	1995	3,6	14	2 572	39,2	37,7	20	0,8
		Gave	19 Agos	1996	4,0	8	2 400	20	14,6	0
	Lot	20 Chadenet	1995	6,8	10	398	14,6	3,1	80	0,8
		21 Livinhac	1995	6,3	19	1 730	9,2	30	60	0
	Charente	22 Pt Roffit	1995	3,05	14	327	43,9	45,9	8,2	0
23 Pt. Meure		1995	3	17	1 450	17,7	56,9	23,1	0,8	
LB	Loire	24 St-Rambert	1997	4,2	13	220	12	31	55	0

Tableau 3 – Structure des peuplements d'oligochètes de situations témoins dans différents bassins français. (RM : bassin Rhin-Meuse ; RMC : Rhône-Méditerranée-Corse ; AP : Artois-Picardie ; AG : Adour-Garonne ; LB : Loire-Bretagne ; IOBS : indice IOBS ; NSPS : nombre de taxons par échantillon ; EFBR : effectifs d'oligochètes pour 0,1 m² ; % TUCP, TUSP : pourcentage de *Tubificidae* avec et sans soies capillaires ; NAIP : pourcentage de Naididae ; ENCP : pourcentage d'*Enchytraeidae*).

Une situation témoin pouvant servir d'objectif de « bon état écologique » à préserver ou à réhabiliter est donc globalement caractérisée par (cf. tableau 3) : i) un indice IOBS ≥ 3 ; ii) une richesse spécifique d'environ 13 taxons par relevé et des pourcentages de *Tubificidae* avec ou sans soies capillaires de l'ordre de 17 à 24 % ; iii) des effectifs ne dépassant pas en général 4 000 spécimens pour $0,1 \text{ m}^2$; iv) de forts pourcentages de *Naididae* (de l'ordre de 50 % ou plus).

En fait, pour qu'un sédiment soit réellement considéré comme une référence de bon état écologique, il faudrait qu'il soit caractérisé par des situations témoins de bon état à toutes les saisons. Ce n'est malheureusement pas toujours le cas. Le Rhône à Pougny présentait par exemple des valeurs d'indice IOBS élevées au printemps 1996 (IOBS = 7,3 ; *Naididae* = 86,7 %, tableau 3). En revanche, l'indice n'atteignait que la valeur de 0,8 en octobre 1995 sur cette même station (Lafont *et al.*, 1996 a). Les sédiments du Rhône à Pougny présentent donc à certaines saisons des situations de « bon état écologique », mais ne constituent pas pour autant des « sédiments de référence ». Les *Naididae*, dont le cycle de développement est court et qui s'avèrent plus polluo-sensibles que les *Tubificidae*, ont donc profité d'une amélioration temporaire de la qualité des sédiments au mois de juin.

4. Proposition d'un système d'intégration de l'indice IOBS dans un réseau de bio-surveillance

4.1. Approche utilisée

Il est proposé d'intégrer IOBS au sein de la palette de descripteurs du SEQ biologique des Agences de l'Eau. C'est une approche d'harmonisation qui sera utilisée ici. Elle se base principalement sur trois travaux (Lafont et Rosso, 1995 ; Lafont *et al.*, 1988 et 2001a) et permet de définir :

- i) des compartiments biologiques auxquels sont associés des bioindicateurs opérationnels ;
- ii) un modèle conceptuel de classification écologique du milieu, décrivant un gradient d'états écologiques en fonction d'un gradient croissant d'altérations physico-chimiques ;
- iii) un calage, par compartiment, des bioindicateurs associés sur le modèle conceptuel précédent.

Définition des compartiments (tableau 4)

Quatre compartiments paraissent fondamentaux à retenir pour étudier un site donné dans un écosystème. Leur prise en considération permettra de définir une qualité écologique générale (QGE) et des objectifs de qualité écologique générale à préserver ou à restaurer (OQGE).

Modèle conceptuel TYPOL (tableau 5)

Le modèle conceptuel TYPOL est basé sur l'identification de 8 situations écologiques (S0 à S7). La situation S0 (« vierge » ou « pristine ») est délicate à conceptualiser, car la notion « d'écosystème vierge » s'avère la source de débats conceptuels. Les gradients du modèle TYPOL tiennent en outre compte des derniers développements de la classification biologique des rivières (UE, 2000). Les situations S3 à S7 sont représentatives de milieux fortement altérés, mais les situations S6, et surtout S7, ne restent encore observées sur le terrain qu'à de courtes distances d'un effluent toxique.

4.2. Résultats : rivière Dore ; calage des bioindicateurs sur le modèle TYPOL (tableau 6)

La Dore est un affluent rive droite de l'Allier. Une première étude en septembre 1983, avait permis de mettre en évidence l'effet nocif de trois gros foyers de pollution industrielle (CETE, 1985). Des mesures de remédiation de la qualité chimique du milieu avaient alors été proposées. En 1995, une nouvelle étude devait vérifier si les mesures précédentes avaient eu un effet bénéfique sur la qualité écologique de la rivière. Cependant, de 1983 à 1995, les indices retenus étaient parfois différents : l'indice biotique Ibm était remplacé en 1995 par l'IBGN, de même que les indices diatomiques de 1983 différaient de ceux de 1995. Le calage des bio-descripteurs sur le modèle TYPOL est présenté dans le tableau 6. Pour les indices Ibm, IBGN et IOBS, le calage a été effectué à partir des valeurs indicielles. Dans le cas des diatomées et des poissons, l'hétérogénéité des méthodes utilisées ou leur absence nous a contraint à caler sur le modèle TYPOL les diagnostics biologiques tirés de l'examen de ces taxocénoses.

Compartiments	Bioindicateurs opérationnels associés
QBG (qualité biologique générale)	Ibm Indice biotique moyen, (Verneaux et Tufféry, 1967).
Capacité d'un site donné à héberger des communautés d'invertébrés	IBGN Indice biologique global normalisé (AFNOR, 1992)
QBS (qualité biologique des sédiments)	IOBS Indice oligochètes de bioindication des sédiments (AFNOR, 2002)
QBE (qualité biologique des eaux)	Indice diatomique IBD (AFNOR, 2000)
QBP (qualité biologique « Poissons »)	Indice poissons en cours de mise au point (Oberdorff et Hugues, 1992 ; Oberdorff <i>et al.</i> , 1999).

Tableau 4 – Compartiments d'un écosystème et exemples de bioindicateurs opérationnels associés.

Le calage des bioindicateurs sur le modèle TYPOL a donc été appliqué au cas de la rivière Dore (tableau 7). La qualité écologique générale (QGE) a été considérée comme étant la moyenne des différentes situations rencontrées dans les 4 compartiments.

L'examen des résultats montre que sur les 8 stations considérées, 2 présentent une amélioration de leur QGE entre 1983 et 1995 (stations 3 et 5, tableau 7). Inversement, la QGE se révèle altérée en 1995 par rapport à 1983 sur les sites 1 et 6. Deux stations présentent une constance de leur qualité écologique (2 et 8) et les sites 4 et 7 ont un état écologique qui se restaure légèrement de 1983 à 1995.

Cependant, la qualité physico-chimique des eaux et des sédiments s'est significativement améliorée de 1983 à 1995 sur toutes les stations (Lafont *et al.* 2001 a), alors que la qualité écologique ne s'est restaurée que sur la moitié des stations, et de façon très significative sur seulement 2 sites. Ces deux derniers sites sont précisément ceux où un effort important de traitement des effluents industriels a été consenti.

Cette vision pessimiste de la situation doit être tempérée par l'examen de chaque site pris individuellement. À cet effet, les données consignées dans le tableau 7 peuvent être complétées et/ou remplacées par des abaques, assortis de commentaires qui apportent une information individualisée plus nuancée. Un exemple sur trois stations de la Dore est illustré par la figure 3.

S0	Haute (« pristine »)	Bleu	Écosystèmes « naturels » ; la richesse taxonomique globale est variable.
S1	Très bonne	Bleu	La richesse taxonomique globale est forte, charge organique « fertilisante ».
S2	Bonne	Vert	La richesse taxonomique globale peut rester encore élevée, mais les traits écologiques des espèces, en particulier la colonisation des habitats lénitiques, sont perturbés ; altération du milieu encore peu accusée mais significative.
S3	Moyenne	Jaune	La richesse taxonomique et l'abondance des taxons sensibles à la pollution décroissent significativement ; les taxons résistants à la pollution prédominent et tendent à proliférer.
S4	Médiocre, situation toxique	Orange	Prolifération des taxons résistants à la pollution ; très faible richesse taxonomique.
S5	Mauvaise, forte toxicité	Rouge	Les taxons résistants à la pollution ne sont plus rencontrés qu'avec de faibles effectifs.
S6	Très mauvaise, très forte toxicité	Noir	Invertébrés absents.
S7	Toxicité maximale	Noir	Organismes vivants absents.
<i>Les situations S1 ou au moins S2 doivent être conservées ou restaurées dans un site donné ; les situations S3 à S7 sont considérées comme moyennement à fortement altérées.</i>			

Tableau 5 – Typologie de l'incidence des pollutions (modèle TYPOL) ;
S0 à S7 : situations écologiques.

4.3. Discussion ; principe d'une pondération (tableaux 8 et 9)

L'approche d'harmonisation présentée ici est donc prévue pour intégrer différents bioindicateurs au sein d'un ensemble cohérent (compartiments et modèle TYPOL). Cette approche permet d'intégrer aussi bien des indices numériques, comme l'indice diatomique, l'IBGN et l'IOBS, que des avis d'expert (diatomées et poissons, tableau 6). Les avantages et les inconvénients de l'approche ont déjà fait l'objet de discussions approfondies dans deux articles (Lafont, 2001 ; Lafont *et al.*, 2001a). On ne reviendra pas ici en détail sur cette discussion qui sortirait du cadre du présent ouvrage.

Il s'avère en revanche intéressant de souligner un point important soulevé lors de cette discussion et qui concerne plus précisément le cas des sédiments fins ou sableux. En effet, une des failles du système provient du fait que l'on considère les 4 compartiments comme revêtant une importance équivalente. En réalité, la part du compartiment qualité biologique des sédiments (QBS) doit tenir compte du pourcentage de recouvrement du lit mouillé d'une station par les sédiments fins ou sableux. En effet, si les sédiments se révèlent toxiques, avec une situation S5, ce qui est par exemple le cas de la Dore sur les stations 3 et 6 (tableau 7), l'incidence de cette toxicité sur l'ensemble de la station ne sera pas la même si les sédiments prédominent ou ne représentent que des surfaces limitées.

Dans le cas par exemple où les sédiments fins recouvrent moins de 10 % de la surface du lit mineur (tableau 8), on peut considérer que la toxicité relevée au niveau des sédiments représente alors un « signal d'alarme » pour la station. Ce signal d'alarme est indispensable pour établir un diagnostic global et bien connaître les problèmes rencontrés par le milieu. Il ne peut donc être ignoré, mais on doit pondérer son information par rapport aux diagnostics de qualité écologique générale (QGE) et aux objectifs de qualité OQGE (tableau 8).

Dans le cas où les sédiments fins et sableux représentent plus de 10 % de la surface du lit mineur, on doit tenir compte des sédiments sans pondération pour évaluer la QGE et les OQGE. Si les surfaces de sédiments sont importantes, plus de 60 % par exemple, l'indice IOBS représente à la fois la qualité biologique des sédiments (QBS) et la qualité biologique générale du milieu (QBG), normalement décrite par l'IBGN.

QGE		QBG		QBS	QBE	QBP
Classification CE	TYPOL	lbm	IBGN	IOBS	Diatomées	Poissons
Haute qualité écologique (bleu)	S0	10	> 16	> 10	Très bonne qualité des eaux	Communautés « normales »
Très bonne qualité (bleu)	S1	10	> 16	> 4	Bonne qualité	Communautés « normales »
Bonne qualité (vert)	S2	9	13-15	3-4	Légère charge organique	Légère altération
Qualité moyenne (jaune)	S3	7-8	10-12	< 2-3	Charge organique moyenne	Altération significative
Qualité médiocre (orange)	S4	5-6	5-9	1-2	Forte charge organique	Forte altération
Mauvaise qualité (rouge)	S5	< 5	< 5	< 1	Très forte charge organique	Très forte altération
Très mauvaise qualité (noir)	S6	0	0	< 0,5 (1)	Diatomées absentes ?	Absence de poissons

(1) uniquement si les effectifs d'oligochètes sont inférieurs à 50 individus/0,1m² ; en général, tous les autres invertébrés, à l'exception de larves de *Chironomus*, sont absents dans cette situation ; d'après Lafont *et al.* (2001a).

Tableau 6. Rivière Dore : calage des bioindicateurs sur le modèle TYPOL.

QGE : qualité écologique générale ; QBG : qualité biologique générale ;
 QBS : qualité biologique des sédiments ; QBE : qualité biologique des eaux ;
 QBP : qualité biologique « poissons ».

Stations	QBG lbn	QBG IBGN	QBS IOBS	QBE Diatomées	QBP Poissons	QGE TYPOL
1-1983	S1	-	S1	-	-	S1
1-1995	-	S3	S4	S2	-	S3
2-1983	S2	-	S1	S3	S1	S2
2-1995	-	S3	S1	S3	S1	S2
3-1983	S4	-	S5	S4	S6	S5
3-1995	-	S3	S4	S2	S2	S3
4-1983	S3	-	S4	S3	S3	S3
4-1995	-	S3	S3	S2	S2	S2
5-1983	S5	-	S6	S4	-	S5
5-1995	-	S2	S4	S2	-	S3
6-1983	S3	-	S3	S2	S3	S3
6-1995	-	S3	S5	S2	S3	S4
7-1983	S2	-	S6	S4	S3	S4
7-1995	-	S3	S4	S2	-	S3
8-1983	S3	-	S6	S3	-	S4
8-1995	-	S3	S6	S2	-	S4

Tableau 7 – Situations écologiques rencontrées dans la Dore au cours des études 1983 et 1995 ; même légende que pour le tableau 5 ; 1 à 8 : stations étudiées ; 1983, 1995: années d'étude ; - : donnée manquante ; d'après Lafont *et al.* (2001a).

Tout ceci implique que soit relevé, sur une station donnée, le pourcentage de recouvrement par les sédiments fins ou sableux. Cette estimation, même approchée, est à présent exigée dans le guide technique (Lafont *et al.*, 2000) et la norme (AFNOR, 2002).

Les pondérations proposées dans le tableau 8 ne doivent entrer en ligne de compte que lorsque l'on veut apprécier la QGE du milieu et dans l'optique de proposer un OQGE (objectif de qualité écologique). C'est pour cette raison que la pondération n'est pas appliquée à la valeur de IOBS mais aux classes de qualité TYPOL de la QGE (tableau 8).

4.4. Application de la pondération au cas de la Dore (tableau 9)

Sur la rivière Dore, le pourcentage de recouvrement REC par les sédiments avait été noté sur les stations d'étude. La délimitation de la taille de la station sur laquelle avait été estimé ce pourcentage correspondait à celle qui est préconisée pour l'IBGN (AFNOR, 1992). C'est à partir de ce jeu de données que sera présentée une pondération pour la campagne de 1995 (tableau 9).

Dans le cas de la station 2, les sédiments donnent un diagnostic optimiste pour l'ensemble de la station, alors qu'ils ne représentent que de petits dépôts rivulaires. Il n'existe apparemment pas de flux de substances toxiques transitant dans la rivière, mais des pollutions diffuses et/ou intermittentes de nature organique s'avèrent probablement présentes.

La QGE de l'aval du premier rejet industriel est pénalisée par les sédiments, qui ne représentent que moins de 10 % de la surface du lit mouillé. Les sédiments représentent bien ici un cas typique de « signal d'alarme » qu'il ne faut pas négliger : il reste un flux polluant relativement important et non résorbé. Il y a aussi des risques de dépôt de la charge polluante plus à l'aval.

Sur la station 5, les sédiments constituent un problème préoccupant car ils accumulent des substances toxiques et représentent 50 % de la surface du site. Il conviendra donc de prendre des mesures pour résorber cette pollution toxique. Le même problème s'avère encore plus préoccupant dans le cas de la station 6.

4.5. Procédure de calcul des dommages subis par les sédiments

Cette procédure dérive du système d'harmonisation et du coefficient de pondération précédents.

Dans la perspective d'établir des objectifs de « bon état » écologique pour le compartiment sédiments (OQBS) et pour tout le milieu récepteur en général (OQGE), on a déjà vu que l'on retenait la valeur de IOBS ≥ 3 (S2 à S1 TYPOL, tableau 5) comme valeur de référence et comme OQBS à préserver ou à restaurer dans les sédiments des bassins hydrographiques français. Atteindre cet objectif nécessitera de prendre des mesures de restauration, qui dépendront des dommages subis par les sédiments.

On propose que ces dommages soient calculés par simple différence entre la QBS estimée en classes de qualité (S_e) et la QBS théorique (S1 ou à l'extrême rigueur S2). Les écarts maximaux seront de 4-5 classes de qualité (S1-S2 à S6). Par exemple, sur la Lys à Menca dans le bassin Artois-Picardie (Rosso-Darnet,

1999), où l'indice IOBS atteint la valeur de 1,6, soit la classe S4 (état écologique médiocre), on obtiendrait l'estimation suivante des dommages :

S2 – S4 = au moins 2 classes de qualité à restaurer dans les sédiments

Toutefois, dans le cas où l'on cherchera à proposer des objectifs de « bon état » écologique général à préserver ou à restaurer pour l'ensemble d'une station donnée (OQGE), l'estimation du pourcentage de recouvrement du lit mouillé par les sédiments fins ou sableux prendra toute son importance.

4.6. Conclusion sur l'indice IOBS

On dispose donc actuellement d'une palette d'outils complémentaires pour apprécier l'état écologique des sédiments fins ou sableux et pour intégrer cet état dans un ensemble plus général et multi-paramétrique :

- l'indice IOBS, le % de *Tubificidae* sans soies capillaires, l'abaque de présentation des résultats, le modèle de risque écotoxicologique *in situ* et une grille de qualité biologique des sédiments fins ou sableux (tableau 1, figures 1 et 2) ;
- un guide méthodologique (Lafont *et al.*, 2000) et une norme (AFNOR, 2002) ;
- des situations de référence d'un « bon état écologique » pouvant servir d'objectifs de qualité à préserver ou à restaurer dans les sédiments ;
- une proposition d'intégration de l'indice IOBS dans un ensemble de bioindicateurs par la voie d'un système d'harmonisation et celle d'un coefficient de pondération lié au pourcentage de recouvrement d'une station par les sédiments fins ou sableux (tableaux 4 à 8).

En outre, pour toute étude de risque écotoxicologique *in situ*, le diagnostic IOBS est indispensable à considérer, même si les sédiments ne recouvrent qu'une surface limitée (tableau 9). De plus, l'utilisation de l'indice IOBS et du modèle d'évaluation du risque écotoxicologique *in situ* pourrait sortir du seul cadre des réseaux de mesure et on pourrait intégrer ces outils dans des études plus générales de risque et de prévision des effets des micropolluants dans le milieu récepteur.

La vision réductrice du bioindicateur unique et universel et celle, tout aussi réductrice, de limiter un diagnostic écologique aux seuls sédiments fins, ne sont plus de mise actuellement. On s'oriente donc depuis plusieurs années vers des systèmes intégrés d'évaluation de la qualité écologique du milieu récepteur (cf. § 1, Introduction). C'est d'ailleurs cette orientation qui nous paraît la voie la plus pertinente à suivre pour les travaux futurs de recherche appliquée sur les sédiments.

S1	S2	S3	S4	S5	S6	QGE	Commentaires. Altération de la QGE entre 1983 et 1995. La situation S3 de la qualité biologique générale (QBG) doit être reliée plus à des perturbations physiques (observées sur le terrain) qu'à une altération de la qualité des eaux (QBE = S2). La situation S4 des sédiments est préoccupante et nécessite d'individualiser les sources actuelles de pollution. Dans la mesure où une QGE de S1 était possible en 1983, l'objectif de qualité
○		●				QBG	
○			●			QBS	
						QBE	
	●					QBP	
○ 1983 ● 1995		Station 1 QGE 1983 : S1 QGE 1995 : S3 OOGE = S1					

S1	S2	S3	S4	S5	S6	QGE	Commentaires. La qualité écologique générale est identique en 1983 et 1995. Seule la qualité biologique des eaux semble toujours légèrement altérée. La présence de sources diffuses et/ou intermittentes de pollution organique est soupçonnée, dans la mesure où cette altération de la qualité des eaux n'est pas détectée au niveau des analyses chimiques. Une QGE S2 est actuellement préservée, mais un OOGE de S1 peut être exigé sur
	○	●				QBG	
○ ●						QBS	
		○ ●				QBE	
○ ●						QBP	
○ 1983 ● 1995		Station 2 QGE 1983 : S2 QGE 1995 : S2 OOGE = S1					

S1	S2	S3	S4	S5	S6	QGE	Commentaires. Cette station est un exemple de restauration très significative de sa QGE dès lors que des efforts importants de traitement des effluents industriels ont été consentis. Seuls les sédiments restent encore un problème préoccupant (QBS = S4). Un OOGE de S3 a été atteint en 1995. Avec une amélioration du traitement des effluents, on peut espérer atteindre un OOGE de S2 à relativement court terme.
		●	○			QBG	
			●	○		QBS	
	●		○			QBE	
	●				○	QBP	
○ 1983 ● 1995		Station 3 QGE 1983 : S5 QGE 1995 : S3 OOGE = S3-S2					

Figure 3 – Présentation des quatre compartiments sur 3 stations de la Dore ; proposition d'objectifs de qualité écologique à préserver ou à restaurer (OOGE) ;
 QGE : qualité écologique générale ; QBG : qualité biologique générale ;
 QBS : qualité biologique des sédiments ; QBE : qualité biologique des eaux ;
 QBP : qualité biologique poissons ; d'après Lafont *et al.* (2001a).

5. Perspectives

Les perspectives de recherche sur l'écologie des sédiments trouveront à notre avis leur épanouissement dans le développement de l'écologie de la restauration, qui forgera sans aucun doute les enjeux scientifiques de l'avenir, comme le soulignait Western (1992). Cet auteur considérait en effet que passer du diagnostic aux prescriptions constituait une voie d'avenir pour l'écologie.

5.1. Intégration des sédiments dans un concept écologique

Les travaux présentés ici s'intègrent dans un projet de recherche initié au département GMA dans le cadre du thème de recherche ALTERMIL, le concept « d'ambiance écologique » dans les systèmes aquatiques (Lafont, 2001). La notion de compartiment dans le système d'harmonisation et le coefficient de pondération précédemment exposés dérivent d'ailleurs en droite ligne du concept « d'ambiance écologique ».

Brièvement, le concept EASY (ambiance écologique dans les systèmes aquatiques continentaux) se formule ainsi : les biocénoses d'un écosystème (BIO) sont liées à l'ambiance écologique (AE) qu'elles rencontrent. Cette ambiance est la résultante des apports organiques et minéraux allochtones et autochtones (AP), ainsi que de la capacité du milieu à les dégrader, à les assimiler et à inhiber leur éventuel effet nocif (DM).

REC < 10%, on doit minimiser l'importance du diagnostic QBS (IOBS) pour estimer la qualité écologique générale (QGE) ; - si QBS < QGE → on ajoute à QGE une classe TYPOL - si QBS > QGE → on enlève à QGE une classe TYPOL
REC = 10 à 30 %, on n'applique pas de pondération
REC = 30 à 60 %, on doit maximiser l'importance du diagnostic QBS (IOBS) pour estimer la qualité écologique générale (QGE) ; - si QBS < QGE → on enlève à QGE une classe de qualité TYPOL - si QBS > QGE, on ajoute à QGE une classe de qualité TYPOL
REC > 60 %, on n'applique pas de pondération, mais la QGE doit être estimée à partir de la considération des compartiments QBS et QBE (qualité biologique des eaux)

Tableau 8 – Proposition de pondération de la qualité écologique générale (QGE) à partir du pourcentage de recouvrement d'une station par les sédiments fins ou sableux (REC) ; QBS : compartiment qualité biologique des sédiments ; QBE : compartiment qualité biologique des eaux ; QBG : compartiment qualité biologique générale (d'après Lafont, 2001).

$$\text{BIO} = k (\text{AE}) \rightarrow \text{AE} = f (\text{AP}) - g (\text{DM}) \rightarrow \text{BIO} = f (\text{AP}) - g (\text{DM})$$

Le facteur AP représente tout ce qui se rapporte aux apports, leur nature, leurs concentrations et leurs flux, les mécanismes de spéciation, de stockage, de relargage, de complexation, etc.

Le facteur DM synthétise les processus physico-chimiques et biologiques engagés dans la métabolisation des apports. Dans les processus biologiques, on notera la biodégradation de la matière organique, la production primaire, les phénomènes de bioturbation, le rôle des « organismes ingénieurs ». Dans les facteurs physico-chimiques, on rappellera le rôle important joué par les types de sédiment (poreux, vaseux,...), par l'hydraulicité, l'hydrogéologie, les phénomènes d'oxydoréduction, d'hydrolyse, etc.

Sites	Pourcentage de recouvrement (sédiments fins ou sableux)	QGE	QBS	Pond	QGE pondérée	
1	Plaine alluviale amont ; (sédiments fins rivulaires)	15 %	S3	S4	0	S3 (S3)
2	Amont usine chimique ; (sédiments sableux rivulaires)	< 10 %	S2	S1	+1	S3 (S2) QBS = pas de toxicité
3	Aval usine chimique ; (sédiments sableux rivulaires)	< 10 %	S3	S4	-1	S2 (S3) QBS = signal d'alarme
4	Amont cartonnerie ; (sédiments sableux rivulaires)	20 %	S2	S3	0	S2 (S2)
5	Aval cartonnerie ; (sédiments fins ; retenue)	50 %	S3	S4	+1	S4 (S3) QBS = préoccupante
6	Amont rejets métallurgiques (sédiments fins ; retenue)	50 %	S4	S5	+1	S5 (S4) QBS = préoccupante
7	Aval rejets métallurgiques (sédiments fins rivulaires)	20 %	S3	S4	0	S3 (S3)
8	Aval rejets métallurgiques (sédiments fins ; bras mort)	30 %	S4	S6	0	S4 (S4)

Tableau 9 – Rivière Dore : application d'une pondération au diagnostic de qualité écologique générale (QGE) en fonction du pourcentage de recouvrement du lit mineur mouillé par les sédiments fins ou sableux ; la valeur de S pondérée est en caractères gras, la valeur non pondérée est notée entre parenthèses ; d'après Lafont, 2001.

Échelle de travail : notion « d'Unité Fonctionnelle » (UF)

Pour donner un caractère concret au modèle, il est indispensable de définir une échelle de travail pour une démarche réaliste. On part de la prise en considération d'unités de petite taille sur une station dans un écosystème. La station est définie conformément à la norme IBGN (AFNOR 1992) : sa longueur est donc égale à dix fois sa largeur.

Sur chaque station sont définies des « unités fonctionnelles » UF sur la base d'une classification empirique qui recoupe celle de Frissel *et al.* (1986) : l'UF correspond au système « pool/riffle ». Huit UFs sont définies (figure 4) :

- 1) milieu rivulaire terrestre ;
- 2) masse d'eau ;
- 3) sédiments grossiers superficiels ;
- 4) milieu hyporhéique ;
- 5) sédiments fins ou sableux superficiels ;
- 6) bancs de sable ;
- 7) macrophytes (en tant qu'habitat) ;
- 8) substrats plats (dalles, gros blocs etc.).

Dans une UF donnée UF_i , le concept devient :

$$BIO_{UF_i} = k [(Ambiance \text{ Écologique})_{UF_i}] \rightarrow BIO_{UF_i} = f(AP_{UF_i}) - g(DM_{UF_i})$$

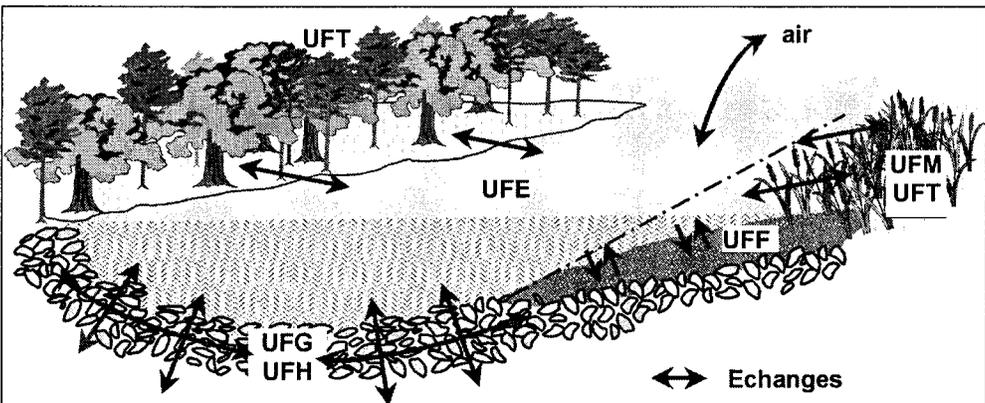


Figure 4 – Unités fonctionnelles : UFT : UF terrestre ; UFE : UF masse d'eau ; UFM : UF macrophytes ; UFF : sédiments fins ; UFG : sédiments grossiers superficiels ; UFH : UF hyporhéique ; d'après Lafont (2001).

En conséquence, les biocénoses de l'ensemble de la station dépendront de l'ambiance écologique rencontrée dans chaque UF et de la proportion des UFs sur cette même station :

$$\text{BIO} = \% \text{BIO}_{\text{UF}_1} + \% \text{BIO}_{\text{UF}_2} + \% \text{BIO}_{\text{UF}_k} \dots$$

Conception trophique des unités fonctionnelles

On part de l'axiome que les ressources alimentaires constituent le facteur clé pour le développement des organismes vivants. Encore faut-il que ces ressources alimentaires soient assimilables (biodisponibilité trophique) et physiquement accessibles aux organismes vivants (accessibilité). Il est aisé de discerner que l'inhibition d'un seul de ces deux facteurs écologiques est suffisante pour éliminer des taxocénoses entières. Toutes les variables de l'environnement physique, chimique et biologique, vont donc jouer sur la biodisponibilité et l'accessibilité des ressources nutritives pour les biocénoses. En conséquence, la prise en compte des biocénoses bactériennes, végétales et animales, va constituer la clé de voûte de la typologie des UFs. Ces biocénoses constituent par essence les critères intégrateurs de la biodisponibilité et de l'accessibilité.

Application du concept AESY au cas des sédiments

Dans la majorité des écosystèmes aquatiques, les sédiments, qu'ils soient fins, grossiers, superficiels ou hyporhéiques, forment des UFs essentielles, car c'est la plupart du temps à leur niveau que s'effectue la majorité des processus d'assimilation des substances nutritives.

Dans les milieux stagnants, où une grande part des processus trophiques a lieu dans la masse d'eau, l'absence de prise en compte des sédiments est considérée comme une lacune nuisant fondamentalement à la compréhension du fonctionnement de ces systèmes (Grigelis, 1984 ; Björk 1988 ; Lafont, 1989). En outre, un sédiment grossier est constitué par un réseau plus ou moins perméable de pores saturés d'eau, pouvant atteindre parfois des épaisseurs considérables (quelques mètres à plusieurs dizaines de mètres).

Ce système, particulièrement efficace pour assurer la dégradation des matières organiques, est utilisé dans certains procédés d'épuration (lits bactériens). Les échanges avec l'eau surnageante et d'imbibition s'effectuent au sein du réseau de pores (figure 4).

Les facteurs hydrogéologiques, notamment la dynamique de circulation des eaux au sein des alluvions, prennent toute leur importance. Dans les sédiments fins,

l'essentiel des processus chimiques et biologiques s'effectue au sein d'une couche superficielle active qui ne dépasse pas une dizaine de millimètres d'épaisseur. L'interface immédiate avec l'eau surnageante revêt une importance capitale (figure 4).

5.2. Projets de recherche et développement (R&D)

Par essence, ces projets sont très appliqués et ont une durée de vie en principe plus courte (1 à 3 ans) que les projets de recherche cognitive. Parmi les projets qui concernent les sédiments fins, on citera :

- le suivi du transfert et de l'application en routine de la méthodologie complète IOBS (indice, abaque, modèle de risque écotoxicologique *in situ*) et du système d'harmonisation/pondération, intégrant l'indice IOBS, se poursuit actuellement, avec la proposition d'une procédure d'estimation des dommages subis par le milieu récepteur (calcul d'écart entre l'état écologique général mesuré et pondéré si nécessaire et l'objectif de « bon état écologique général », Lafont *et al.* 2001b) ;
- un processus de popularisation de l'IOBS au niveau européen a débuté en 2001 (étude de la Meuse belge, ministère de l'Environnement de Wallonie, BURGEAP, 2001) ;
- on tentera d'appliquer aux indices lacustres mis au point sur les oligochètes (Lafont, 1989 ; Lafont *et al.* 1991 ; Juget *et al.* 1995) la même stratégie que celle qui a été adoptée dans les cours d'eau (guide technique des indices oligochètes, proposition de norme AFNOR et/ou CEN, mise au point d'un système d'harmonisation).

6. Conclusion générale

Nos recherches sur les sédiments dans les eaux courantes vont donc se focaliser prioritairement sur le développement du concept « d'ambiance écologique » dans des sédiments grossiers. En effet, les sédiments grossiers sont généralement sous-estimés en tant que support d'assimilation des substances nutritives (Namour, 1999). De plus, l'influence des sédiments grossiers hyporhéiques sur les processus fonctionnels des sédiments superficiels reste encore peu connue (Hynes, 1983 ; Malard *et al.*, 1999).

En réalité, les sédiments grossiers superficiels et hyporhéiques constituent les UFs dominantes dans la très grande majorité des écosystèmes d'eau courante, incluant les fleuves, et dans la zone littorale de nombreux écosystèmes lacustres. Les échanges hydriques entre les eaux superficielles et les eaux souterraines

s'effectuent préférentiellement par les filtres des habitats grossiers (excepté les sources karstiques ou sous-lacustres et certaines annexes fluviales). L'étude de ces échanges s'avère en particulier essentielle pour caractériser la vulnérabilité des eaux souterraines à une pollution véhiculée par les eaux superficielles (Lafont *et al.* 1992, 1996 b).

Certes, en biosurveillance et en écotoxicologie, il est bien connu que les sédiments fins représentent une photographie globale de toutes les substances, dangereuses ou non, qui transitent dans le milieu. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle l'indice IOBS avait été mis prioritairement en chantier.

Cependant, notre expérience récente (Rosso, 1995 ; Rosso-Darmet *et al.* 1997a, 1998 ; Prygiel *et al.* 1999) fait clairement apparaître qu'il est nécessaire à présent d'orienter différemment les travaux d'écotoxicologie dans les sédiments fins, et notamment de développer des recherches à caractère expérimental, comme celles qui ont déjà été initiées au Cemagref (Montuelle *et al.*, 1997).

En revanche, pour des recherches sur le fonctionnement des écosystèmes, les unités fonctionnelles sédiments grossiers superficiels et milieu hyporhéique doivent être considérées en priorité (Jones et Mulholland, 2000), notamment par le biais du développement du concept EASY dans ces UF, et en intégrant simultanément l'aspect écotoxicologique (Bassères *et al.*, 2002). Ces recherches contribueront à la mise au point des bioindicateurs « fonction-nels » opérationnels de l'avenir.

7. Références bibliographiques

AFNOR, 1992, *Essai des eaux : détermination de l'indice biologique global normalisé (IBGN)*, norme française NF T 90-350.

AFNOR, 2000, *Détermination de l'indice biologique diatomées (IBD)*, norme française NF T 90-354.

AFNOR, 2002, *Qualité de l'eau – Détermination de l'indice oligochètes de bioindication des sédiments (IOBS)*, norme française NF T 90-390.

Bassères A., Simonet F., Lafont M., Coste M., Narbonne J.F., 2002, *Validation of biomarkers for impact evaluation of aqueous industrial wastewater in mesocosms*, symposium IWA, Nîmes, France, 13-15 XI 2002, 8 p.

Belzunce-Segarra M.J., Bacon J.R., Prego R., Wilson M.J., 1997, *Chemical forms of heavy metals in the surface sediments of the San Simon inlet, Ria de Vigo, Galicia*, *J. Environ. Sci. Health*, A32, p.1271-1292.

Björk S., 1988, Redevelopment of lake ecosystems. A case-study approach, *Ambio*, 17, p.90-98.

Brouwer H., Murphy T., McArdle L., 1990, A sediment contact bioassay with *Photobacterium phosphoreum*, *Environmental Chemistry and Toxicology*, 9, p.1353-1358.

BURGEAP, 2001, *Qualité biologique des sédiments fins de la Meuse et de l'Escaut (Belgique)*, BURGEAP, Rly743a.

CETE, 1985, *Étude hydrobiologique et physico-chimique de la Dore de l'amont de Vertolaye jusqu'à sa confluence avec l'Allier*, rapport ministère de l'Urbanisme et du Logement/ministère de l'Environnement, CETE Lyon/Clermont-Ferrand : 189 p.

Chapman P.M., 1989, Current approaches to developing sediment quality criteria, *Environ. Toxicol. Chem.*, 8, p.589-599.

De Pauw N., Vanhooren, 1983, Method for biological quality assessment of watercourses in Belgium, *Hydrobiologia*, 100, p.153-168.

Frissell C.A., Liss W.J., Warren C.E., Hurley M.D., 1986, A hierarchical framework for stream habitat classification: viewing streams in a watershed context, *Environ. Management*, 10, p.199-214.

Giani, N., 1984, *Contribution à l'étude de la faune d'eau douce et plus particulièrement des Oligochètes. II - les Oligochètes aquatiques : taxinomie, répartition et écologie*, thèse de doctorat d'État ès Sciences, univ. P. Sabatier, Toulouse, 173 p. + annexes.

Grigelis A., 1984, Ecology and importance of Oligochaeta in the biocenosis of zoobenthos in lakes of the National Park of the Lithuanian SSR, *Hydrobiologia*, 115, p.211-214.

Hynes H.B.N., 1983, Groundwater and stream ecology, *Hydrobiologia*, 100, p. 93-99.

Inter-Agences de l'Eau, 1999, *Système d'évaluation de la qualité des cours d'eau (S.E.Q.)*, Étude Inter-Agences de l'Eau, N° 72, 12 p.

Johansson K., Andersson A., Andersson T., 1995, Regional accumulation pattern of heavy metals in lake sediments and forest soils in Sweden, *The science of the total Environment*, 160/161, p.373-380.

Jones J.B., Mulholland P.J., 2000, *Streams and Ground Waters*, Academic Press, San Diego.

Juget J., Lafont M., 1994, Theoretical habitat templets, species traits, and species richness : aquatic oligochaetes in the Upper Rhône River and its floodplain, *Freshwat. Biol.*, 31, p.327-340.

Juget J., Lafont M., Mouthon J., Gerdeaux D., 1995, « Structure des communautés benthiques et pisciaires », in *Limnologie générale*, R. Pourriot et Meybeck M., édts, Masson, Paris, Milan, Barcelone, p.494-513.

Lafont M., 1989, *Contribution à la gestion des eaux continentales : utilisation des oligochètes comme descripteurs de l'état biologique et du degré de pollution des eaux et des sédiments*, doctorat d'État ès Sciences, univ. Lyon I, 403 p.

Lafont M., 1993, *Compte rendu des missions effectuées dans le cadre des groupes de travail de normalisation des indices biologiques au niveau de l'ISO et du CEN*, rapport CEMAGREF BELY/DSA, 15 p.

Lafont M., 2001, A conceptual approach to the biomonitoring of freshwater : the Ecological Ambience System, *J. Limnol*, 60 (1), p.17-24.

Lafont M., Juget J., 1988, « Les oligochètes : utilisation pratique », in Larpent J.P. et Champiat D. (édts), *Microbiologie et biologie des eaux*, Masson, Paris, p.255-259.

Lafont M., Rosso A., 1995, « Contribution from CEMAGREF on the use of macrobenthos », in *The harmonised monitoring and classification of ecological quality of surface water*, WRc, European Commission, DG XI, Second Interim Report, Appendix B, p.207- 226.

Lafont M., Coste M., Wasson J.G., Faessel B., 1988, Comparaison de quatre indices biologiques pour apprécier l'impact de la pollution dans des cours d'eau français, *Natural. Can.*, 115, p.77-87.

Lafont M., Juget J., Rofes G., 1991, Un indice biologique lacustre basé sur l'examen des oligochètes, *Rev. Sci. Eau*, 4, p.253-268.

Lafont M., Durbec A., Ille C., 1992, Oligochaete worms as biological describers of the interaction between surface and groundwaters: a first synthesis, *Regulated Rivers*, 7, p.65 - 73.

Lafont M., Mouthon J., Rosso-Darmet A., 1996a, *Étude des mollusques et des oligochètes dans les sédiments de cours d'eau du bassin du Rhône*, Cemagref Lyon/Agence de l'Eau RMC, 26 p.

Lafont M., Camus J.C., Rosso A., 1996b, Superficial and hyporheic oligochaete communities as indicators of pollution and water exchange in the river Moselle, France, *Hydrobiologia*, 334, p.147-155.

Lafont M., Bernoud S., 1999, *Bilan sur les indices oligochètes (IOBS et % de Tubificidae sans soies capillaires) – Intérêt et modalités d'intégration dans le SEQ-Biologie – Phase A : Bilan des applications*, InterAgences/Cemagref, 32 p.

Lafont M., Bernoud S., 2000, *Bilan sur les indices oligochètes (IOBS et % de Tubificidae sans soies capillaires) – Intérêt et modalités d'intégration dans le SEQ-Biologie – Synthèse finale*, Inter-Agences de l'Eau/Cemagref, 18 p.

Lafont M., Bernoud S., Rosso-Darmet A., 2000, *Bilan sur les indices oligochètes (IOBS et % de Tubificidae sans soies capillaires) – Intérêt et modalités d'intégration dans le SEQ-Biologie – Phase B : Élaboration d'un guide méthodologique*, InterAgences de l'Eau/Cemagref, 36 p.

Lafont M., Camus J.C., Fournier A., Sourp E., 2001a, A practical concept for the ecological assessment of aquatic ecosystems: application on the River Dore in France, *Aquat. Ecol.*, 35, p.195-205.

Lafont M., Vigneron S., Fournier A., 2001b, *Évaluation de l'effet des rejets polluants sur les milieux aquatiques situés en paysages imperméabilisés : proposition d'une approche intégrée*, Cemagref/BELY, 22 p.

Malard F., Tockner K., Ward J.V., 1999, Shifting dominance of subcatchment water sources and flow paths in a glacial floodplain, Val Roseg, Switzerland, *Arct. Alpine Res.*, 31, p.135-150.

Martinez-Ansemil E., 1993, *Étude sur les Oligochètes aquatiques des pays du pourtour de la Méditerranée: taxonomie, phylogénie, biogéographie et écologie*, thèse de doctorat d'État ès Sciences, univ. P. Sabatier Toulouse, 197 p.

Montuelle B., Latour X., Volat B., Lafont M., 1997, Use of a 6-steps microcosm for studying a waste water discharge in a freshwater ecosystem: a multidisciplinary study, *Wat. Air Soil. Pollut.*, 99, p.661-669.

Namour Ph., 1999, *Auto-épuration des rejets organiques domestiques. Nature de la matière organique résiduaire et son effet en rivière*, thèse de doctorat, UCBL Lyon 1, 161 p.

Nixon S.C., Mainstone C.P., Moth Iversen T., Kristensen P., Jeppesen E., Friberg N., Papathanassiou E., Jensen A., Pedersen F., 1996, *The harmonised monitoring and classification of ecological quality of surface waters in the European Union, final report*, DG XI, Report N° CO 4150, WRc, 293 p.

- Oberdorff T., Hughes R.M., 1992, Modification of an Index of Biotic Integrity based on fish assemblages to characterize rivers of the Seine Basin, France, *Hydrobiologia*, 228, p.117-130.
- Oberdorff T., Pont D., Hugueny B., Boët P., Porcher J.P., Chessel D., 1999, Probabilistic model characterizing riverine fish communities of french rivers : a framework for the adaptation of a fish based index, 7th Intern. Symp. on the Ecology of Fluvial Fishes (ISEFF), Penczak, Tadeusz, 10-13 mai 1999.
- Prygiel J., Rosso-Darmet A., Lafont M., Lesniak C., Durbec A., Ouddane B., 1999, Use of Oligochaete communities for assessment of ecotoxicological risk in fine sediment of rivers and canals of the Artois-Picardie water basin (France), *Hydrobiologia*, 410, p.25-37.
- Reynoldson T.B., Thompson S.P., Bamsey J.L., 1991, A sediment bioassay using the tubificid oligochaete worm *Tubifex tubifex*, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10, p.1061-1072.
- Rofes G., Savary M., 1981, Description d'un nouveau modèle de carottier pour sédiments fins, *Bull. Franç. Pisc.*, 283, p.102-113.
- Rosso A., 1995, *Description de l'impact des micropolluants sur les peuplements d'oligochètes des sédiments de cours d'eau du bassin-versant de l'Ill (Alsace). Élaboration d'une méthode biologique de diagnostic de l'incidence des micropolluants*, thèse de doctorat, univ. Lyon I, 232 p.
- Rosso-Darmet A., 1999, *Qualité biologique des sédiments de l'Aa, de la Lys et du canal de Roubaix*, BURGEAP/Agence de l'Eau Artois-Picardie, 31 p.
- Rosso A., Lafont M., Exinger A., 1993, Effets des métaux lourds sur les peuplements d'oligochètes de l'Ill et de ses affluents (Haut-Rhin, France), *Annls Limnol.*, 29, p.295-305.
- Rosso A., Lafont M., Exinger E., 1994, Impact of heavy metals on benthic oligochaete communities in the River Ill and its tributaries, *Wat. Sci. Tech.*, 29, p.241-248.
- Rosso-Darmet A., Lafont M., Durbec A., 1997a, *Synthèse bibliographique sur l'intérêt des oligochètes comme indicateurs de la qualité du milieu et de la contamination métallique et micro-organique. Acquisition des données biologiques et résultats des inventaires d'oligochètes*, rapport BURGEAP/Cemagref Lyon/AE Artois-Picardie, 14 p.

Rosso-Darmet A., Lafont M., Mouthon J., 1997b, *Utilisation des peuplements d'oligochètes et de mollusques comme descripteurs du degré de pollution des sédiments*, rapport Cemagref Lyon/AE Adour-Garonne, 34 p. + annexe.

Rosso-Darmet A., Lafont M., Durbec A., 1998, *Utilisation des oligochètes et indices oligochètes pour l'évaluation du risque écologique lié à la présence de micropolluants minéraux et organiques dans les sédiments du bassin Artois-Picardie*, BURGEAP/Cemagref/BELY, 92 p.

Santiago S., Thomas R.L., Larbaigt G., Corvi C., Rossel D., Tarradellas J., Gregor D.J., McCarthy L., Vernet J.P., 1994, Nutrient, heavy metals and organic pollutant composition of suspended and bed sediment in the Rhône River, *Aquatic Sciences*, 56, p.220-242.

Seaward M.R.D., 1995, Use and abuse of heavy metal bioassays in environmental monitoring, *The Science of Total Environment*, 176, p.129-134.

Slepukhina T.D., 1984, Comparison of different methods of water quality evaluation by means of Oligochaetes, *Hydrobiologia*, 115, p.183-186.

Slooff W., 1983. Benthic macroinvertebrates and water quality assessment : some toxicological considerations, *Aquat. Toxicol.*, 4, p.73-82.

Teixeira E.C., Sanchez J.D., Fernandez L.D., Formoso M.L.L., Pegorini G., Pestana M.H.D., 1997, A preliminary study of metals in sediments from areas influenced by coal processing and steel industry activities – Baixo Jacui region, RS-Brazil, *Environmental technology*, 18, p.581-592.

Traunspurger W., Drews C., 1996, Toxicity analysis of freshwater and marine sediments with meio- and macrobenthic organisms: a review, *Hydrobiologia* 328, p.215-261.

UE, 2000, Directive 2000/60/CE du Parlement Européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, adoptée le 22 décembre 2000.

Verneaux J., Tufféry G., 1967, Une méthode zoologique pratique de détermination de la qualité biologique des eaux courantes – Indices biotiques, *Ann. Sci. Univ. Besançon, Zool.*, 3, p.79-90.

Western D., 1992, The biodiversity crisis: a challenge for biology, *Oikos*, 63, p.29-38.



Chapitre X

De la compréhension des phénomènes à la gestion des problèmes : approches & stratégies d'élaboration et d'utilisation des critères de qualité

Marc Babut ¹, Claude Alzieu ²

¹ Unité de recherche Biologie des systèmes aquatiques
Cemagref, groupement de Lyon
3 bis, Quai Chauveau, CP 220 – 69336 Lyon cedex 09

² IFREMER – Direction Environnement littoral – Sète

1. Introduction	293
2. Évaluation de la qualité des sédiments	294
2.1. Exemples de critères de qualité	296
2.1.1. OSPAR	296
2.1.2. Allemagne	296
2.1.3. Canada	297
2.1.3.1. Ontario	297
2.1.3.2. Québec	298
2.1.3.3. Conseil canadien des ministres de l'Environnement	301
2.1.4. États-Unis	301
2.1.4.1. <i>Environmental Protection Agency</i>	301
2.1.4.2. <i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>	302
2.1.4.3. <i>Geological Survey</i>	303
2.1.5. France	303
2.1.6. Pays-Bas	305
2.1.7. Royaume-Uni	305

2.2. Normalisation	306
2.3. Types d'approches utilisées pour déterminer les critères de qualité..	309
2.3.1. Approche géochimique.....	309
2.3.2. Approches à l'équilibre.....	310
2.3.3. Approches biostatistiques	313
2.3.4. Vers un consensus ?	315
2.4. Application de critères de qualité aux matériaux de dragage	318
2.4.1. Critères génériques ou à spécificité locale ou régionale ?...	318
2.4.2. Le problème des mélanges de polluants	318
2.4.3. Démarches d'évaluation	319
3. Stratégies de gestion	321
4. Perspectives	322
5. Glossaire	324
6. Références bibliographiques	327

1. Introduction

En tant que telle, la présence de sédiments entraîne des interventions « de gestion » lorsqu'un certain nombre de fonctions du cours d'eau est entravé. Il s'agit en particulier des fonctions d'écoulement de l'eau (les interventions dans ce domaine vont viser la prévention des inondations), de sécurité des ouvrages de retenue, de navigation, ou de fonctions plus écologiques – on parlera alors de restauration. La préservation de ces fonctions s'envisage généralement par des opérations de curage ou de dragage des sédiments. La contamination des sédiments d'eau douce par des polluants apparaît dans ce contexte comme un élément perturbateur, dans la mesure où non seulement elle peut engendrer un risque permanent pour l'écosystème aquatique, mais aussi où l'opération de dragage peut créer, ou aggraver et surtout déplacer les risques environnementaux liés à cette pollution : au moment des travaux, l'ammoniac et les substances chimiques adsorbées dans le sédiment peuvent être relarguées, et provoquer des impacts importants sur la faune aquatique (poissons, invertébrés). De même, une fois extraits du cours d'eau, les sédiments restent contaminés, et le risque concerne alors le site de destination des résidus de dragage et son environnement.

La conduite des opérations de dragage dans le souci d'une protection suffisante de l'environnement renvoie donc à des questions plus générales, qui concernent en particulier l'appréciation de la qualité des sédiments, et les stratégies de gestion possibles. L'appréciation de la qualité des sédiments implique l'utilisation de critères de qualité¹, lesquels font l'objet d'un débat scientifique très riche, qu'il n'est pas possible ici de présenter de manière exhaustive ou critique². On cherchera plutôt à dresser un tableau synthétique des méthodes, et de faire ressortir les enjeux ou les besoins de développement des connaissances qu'elles requièrent. Les stratégies de gestion peuvent s'appuyer sur des critères numériques, ou demander des approches par étapes et choix successifs, dont les critères de décision vont être plus variés que des valeurs numériques assignées aux concentrations de polluants.

¹ Il y a bien sûr d'autres éléments, comme les stratégies d'échantillonnage, la sélection des paramètres à mesurer, etc. ; ces éléments, pour importants qu'ils soient, sont ici considérés comme hors sujet.

² On trouvera une synthèse bibliographique fouillée sur ce sujet, au demeurant rapidement évolutif, dans Garric *et al.* (1998).

Avant d'aborder chacun de ces points plus en détail, il convient de rappeler l'arrière-plan physico-chimique de cette notion de contamination des sédiments, dans la mesure où cet arrière-plan est un élément fondamental du débat très animé et ancien autour des critères de qualité des sédiments. Il est assez généralement admis que les polluants comme les éléments-trace, dits métaux lourds, et les micropolluants organiques, se répartissent entre différentes composantes du sédiment, ou phases : on distingue couramment deux phases principales, qui sont l'eau interstitielle et les particules (Karickhoff *et al.*, 1979 ; Karickhoff, 1984). Certains évoquent également une « troisième phase », qui serait constituée par les colloïdes organiques (Lannuzzi *et al.*, 1995), mais d'autres considèrent que cette notion, sans être erronée, n'apporte rien de décisif dans la mesure où l'on peut ramener la représentation du système à deux phases en normalisant les concentrations par rapport au carbone organique (Ankley *et al.*, 1996a). De même, les liaisons entre micropolluants et particules sont de nature assez variée, à l'instar des phénomènes advenant dans les sols, où se forment notamment des résidus non extractibles. Quoiqu'il en soit, la contamination des sédiments dépend de phénomènes de partage entre différentes phases, qu'on peut représenter de manière plus ou moins complexe selon les objectifs de cette représentation.

Les effets toxiques, et donc les risques pour l'écosystème, découlent d'une manière ou d'une autre de cette répartition des micropolluants entre les phases du sédiment. C'est aussi la raison pour laquelle le choix d'un modèle de représentation du sédiment a autant d'importance pour la détermination des critères de qualité comme pour les démarches d'évaluation des risques.

2. Évaluation de la qualité des sédiments

Les démarches d'évaluation de la qualité des sédiments vont concerner soit des sédiments « en place », dans les cours d'eau en particulier, soit des opérations de manipulation des sédiments. Dans le premier cas, il s'agit de décrire la qualité du sédiment, au même titre que d'autres compartiments des cours d'eau, sans intention d'intervention immédiate. Ce type d'évaluation fait typiquement partie des opérations réalisées dans le cadre de réseaux de surveillance de l'environnement, comme par exemple le réseau national de bassin en France. Les critères permettant de classer les échantillons en termes de qualité vont alors être des critères numériques, par paramètre (substance chimique) ou groupe de paramètres.

Dans le deuxième cas, il s'agit en fait plutôt de classer un matériau (résidu de dragage), et par là même de déterminer sa destination ; l'usage de critères numériques – au demeurant parfois les mêmes que dans le premier cas – est encore largement pratiqué, mais ce n'est pas la seule voie possible. Cette partie sera essentiellement consacrée aux méthodes de détermination des critères de qualité, de préférence dans le contexte des réseaux de surveillance de l'environnement, en signalant dans la mesure du possible les particularités relatives à l'utilisation de ces critères.

L'utilisation de critères numériques est à la fois très répandue, puisqu'une cinquantaine de pays au moins se sont dotés de tels critères (Gaudet *et al.*, 1995), mais également très controversée. La controverse porte tantôt sur la pertinence même du recours à des critères numériques, tantôt sur les méthodes de détermination. Sans vouloir épuiser ce débat, notamment sur la pertinence des concepts, il convient cependant de reconnaître que l'usage de tels critères et surtout de leur version numérique est aujourd'hui inévitable. Comme le disent Gaudet *et al.* (1995), ces critères sont devenus la pierre angulaire de la gestion de l'environnement, en ce sens qu'ils permettent de trier entre des situations « sans effet défavorable », ou au contraire « avec effet défavorable », ou encore incertaines (Shea, 1988), et de prendre des décisions de gestion, incluant des études complémentaires pour les cas jugés incertains.

Cependant, ce recours aux critères numériques doit aller de pair avec un certain nombre de précautions, tant à l'étape de leur détermination – Gaudet *et al.* (1995) les qualifient de repères³ scientifiques pouvant offrir cohérence et transparence aux décisions de gestion – que de leur utilisation. Dans ce domaine, on peut distinguer deux démarches assez différentes :

- l'une plutôt évaluative, dans laquelle le critère est considéré comme une valeur-guide, une indication ;
- l'autre plus réglementaire (on parlera de normes⁴), ou politique (il s'agira d'objectifs).

On conçoit que ces deux types d'utilisation ont des conséquences directes sur la conception des critères ; dans le cas des valeurs-guides, il est envisageable de tolérer un certain pourcentage de « faux négatifs », c'est-à-dire des situations où les polluants sont présents à des niveaux inférieurs aux valeurs-guides, mais où

³ Traduction littérale du terme générique *benchmark* utilisé dans les publications en langue anglaise.

⁴ En anglais *standard*.

des impacts défavorables sont observables (Smith *et al.*, 1996 b, Long *et al.*, 1998). En revanche, cette situation paraît moins acceptable pour des critères à valeur réglementaire, ce qui incite à « durcir » les critères, par exemple à l'aide de facteurs de sécurité, mais a pour conséquence d'augmenter le pourcentage de « faux positifs ».

2.1. Exemples de critères de qualité

Les exemples rapportés dans cette section n'ont pas la prétention de rendre compte de manière exhaustive des critères existants dans différents pays ; il s'agit plutôt de replacer un certain nombre d'approches dans leur contexte, et de présenter de manière synthétique les familles de méthodes utilisées pour les développer.

2.1.1. OSPAR

En 1997 la convention pour la prévention de la pollution marine, dite convention OSPAR, a adopté des critères d'évaluation écotoxicologique (EAC) pour les métaux-trace, les polychlorobiphényles, les hydrocarbures polyaromatiques, le tributylétain et plusieurs pesticides organochlorés (OSPAR, 1998). Établis par un groupe d'experts, sur la base des données écotoxicologiques disponibles, les critères sont donnés sous la forme de plages de valeurs. Fixés pour les teneurs dans l'eau, les sédiments, les chairs de poisson et de moule, ils sont destinés à identifier les zones potentiellement polluées (*potential areas of concern*) du programme de surveillance continue de la zone d'application de la convention (des Açores au Groenland). Classées en provisoire ou définitif, les valeurs des EAC sont périodiquement révisées selon une fréquence de cinq à dix ans. Ne prenant en considération que très rarement les effets chroniques à long terme, tels que mutagenèse, cancérogenèse et perturbation des mécanismes endocriniens de la reproduction, il est admis qu'ils ne doivent pas être utilisés comme des standards hors de toute appréciation scientifique.

Malgré leur limites d'application, les EAC ont le mérite de proposer des valeurs guides pour un contaminant déterminé dans les compartiments eau, sédiment et organismes vivants.

2.1.2. Allemagne

Sur les quelques 50 millions de m³ dragués annuellement en Allemagne, plusieurs millions proviennent des eaux continentales ; la probabilité de contamination de ces derniers paraît cependant plus élevée que celle des sédiments

côtiers et estuariens, et soulève des problèmes de gestion croissants, qu'il s'agisse de clapage⁵, de dépôt terrestre ou de recyclage. La gestion des matériaux de dragage issus des eaux douces relève d'une réglementation spécifique, qui définit notamment le cadre d'évaluation des produits. En revanche, plutôt que de s'appuyer sur des critères numériques fixes, cette réglementation préconise pour les cas de clapage que le niveau moyen d'un contaminant donné doit être au plus égal à la moyenne sur trois ans des concentrations de ce contaminant dans les matières en suspension au droit du site. En cas de dépassement, une procédure d'évaluation plus fine est enclenchée, consistant notamment à examiner la contribution relative de la contamination ajoutée à la charge annuelle, ainsi que des critères biologiques (Koethe et Bertsch, 1997).

2.1.3. Canada

Etat fédéral, le Canada n'a pas une politique unique en matière de gestion de sédiments. Certaines provinces, comme l'Ontario et le Québec, se sont engagées assez tôt dans des démarches d'élaboration de critères de qualité. Au niveau fédéral, le Conseil canadien des ministres de l'Environnement a engagé depuis plusieurs années un effort d'harmonisation (CCME, 1995) qui a permis la publication de « Recommandations provisoires pour la qualité des sédiments » (RPQS) pour 31 produits ou substances chimiques, dont 7 métaux, 11 composés organochlorés et 13 HAP (CCME, 1999). Enfin, le Canada est également engagé dans des réflexions sur la gestion des sédiments dans le cadre bilatéral du programme « grands lacs »⁶.

2.1.3.1. Ontario

Persaud *et al.* (1992) ont publié un rapport proposant trois valeurs-guide destinées à encadrer la gestion des sédiments d'eau douce, en particulier leur clapage, leur recyclage pour la restauration de berges ou d'habitats, l'orientation des actions à mener en cas de contamination. Ces valeurs-guide sont aussi destinées à l'évaluation de la qualité des sédiments en général. Trois niveaux d'écotoxicité sont affichés :

⁵ Transposition du terme anglais *open-water disposal*.

⁶ On trouvera des informations détaillées sur ce programme, ainsi que des éléments bibliographiques, rapports, etc., à l'adresse suivante : <http://www.epa.gov/glnpo/sediments.html>

- niveau sans effet (*no effect level*, NEL) : aucun effet sur la qualité de l'eau, les usages de l'eau ou les organismes benthiques ;
- niveau d'effet minimum (*lowest effect level*, LEL) : les usages sensibles de l'eau peuvent être affectés ;
- niveau d'effets sévères (*severe effect level*, SEL) : niveau au-dessus duquel la majorité des organismes benthiques seront affectés.

Plusieurs méthodes ont été combinées pour déterminer ces valeurs-guide : *équilibre de partage* pour les niveaux sans effets, les risques associés à la consommation de poissons et la protection des usages sensibles ; *SLC*⁷ pour les valeurs-guide destinées à protéger les espèces benthiques ; *valeurs de bruit de fond* en l'absence d'autres données, ou pour corriger certains niveaux sans effet de micropolluants minéraux.

Les SEL pour les micropolluants organiques sont exprimés en $\mu\text{g.g}^{-1}$ de carbone organique, tandis que les autres valeurs-guide sont exprimées en $\mu\text{g.g}^{-1}$ poids sec.

2.1.3.2. Québec

Également en 1992, le ministère de l'Environnement du Québec publiait, conjointement avec Environnement Canada, des critères intérimaires pour l'évaluation de la qualité des sédiments du fleuve Saint-Laurent (Environnement Canada et ministère de l'Environnement du Québec, 1992). Trois seuils sont proposés pour 8 éléments trace et 38 paramètres organiques, incluant plusieurs paramètres de groupe (PCB totaux, 4 formulations Aroclor, HCH total, HAP totaux « légers » et « lourds »). Pour les éléments trace, les valeurs de seuil correspondent aux concentrations extractibles ; pour les composés organiques non polaires, le seuil le plus sévère est exprimé par rapport à une teneur normalisée à 1 % de carbone organique (COT), tandis que les autres seuils ou la totalité des seuils des composés polaires sont exprimés par rapport au sédiment sec. Pour appliquer ces critères à un site donné, il y a donc lieu de calculer des valeurs spécifiques du site en prenant en compte la teneur en COT locale.

⁷ SLC : *screening level concentration* ; cf. la section 2.3.3.

On distingue ainsi :

- un seuil sans effet (SSE), qui peut être une teneur de fond géochimique, ou une concentration sans effet chronique sur les organismes benthiques ou sur la qualité de l'eau et ses usages. Toutefois, pour les composés organiques, le SSE est basé principalement sur des avis d'experts ; il correspond en pratique à la moyenne des concentrations observées dans des sites considérés comme de bonne qualité biologique ;
- un seuil d'effets mineurs (SEM), correspondant à un niveau où les effets sur les organismes benthiques sont minimaux. Les produits de dragage peuvent être rejetés en eau libre tant qu'aucune substance ne dépasse ce seuil ;
- un seuil d'effet néfaste (SEN), au dessus duquel les effets sur les organismes benthiques sont considérés comme majeurs. En termes de gestion de produits de dragage, le dépassement de ce seuil impose un traitement ou un confinement.

Les SEM et SEN sont déterminés à l'aide de la méthode dite « teneur de dépistage » (SLC, cf. ⁷). On considère simultanément des observations de terrain sur la faune benthique et les concentrations de contaminants. Dans une première étape, pour une substance donnée, on calcule une teneur de dépistage par espèce (90^e percentile des concentrations observées sur au moins 20 sites où cette espèce est présente) ; ensuite, ces teneurs de dépistage par espèce sont regroupées, classées, et servent à calculer le 15^e percentile – correspondant au SEM – et le 90^e percentile – correspondant au SEN. Le SEM signifie donc qu'au moins 85 % des espèces benthiques sont protégées pour des concentrations inférieures à cette valeur.

Ces trois niveaux permettent donc de codifier les modes de gestion des sédiments dragués (tableau 1).

Niveau	Effets	Gestion des matériaux dragués	Restauration de sites contaminés
Classe 4	Domages majeurs à l'environnement.	Traitement ou confinement.	On doit tarir les sources de pollution, et envisager de restaurer les milieux contaminés.
SEN			
Classe 3	Plage de teneurs où les organismes subissent des effets nuisibles.	Examen attentif des répercussions environnementales des dragages ; essais appropriés (bioessais, élutration, ...) et analyses chimiques au site de dépôt. Le dépôt ne devra pas détériorer la qualité du milieu récepteur.	Niveau visé par les travaux de restauration, établi au cas par cas (étude de risque). On doit envisager de tarir les sources de pollution, et empêcher la migration des polluants vers des zones de meilleure qualité. Restauration généralement inappropriée.
SEM			
Classe 2	Plage de teneurs tolérées par la majorité des organismes benthiques.	De façon générale, les matériaux peuvent être rejetés en eau libre, ou utilisés à d'autres fins sans restriction.	Aucune restauration considérée.
SSE			
Classe 1	Teneurs de fonds, pas d'effets chroniques ou aigus sur les organismes benthiques.		

Tableau 1 – Niveaux d'évaluation et interventions en fonction du degré de contamination.

2.1.3.4. Conseil canadien des ministres de l'Environnement (CCME)

Les *Recommandations provisoires pour la qualité des sédiments* (RPQS)⁸ publiées récemment (CCME, 1999) ont été déterminées soit à partir d'essais de toxicité sur sédiments enrichis, soit à partir des données de programmes de surveillance de la qualité des sédiments (Smith *et al.*, 1996a; Smith *et al.*, 1996b). Une base de données (dite « BEDS », pour *biological effects database for sediments*) a été développée à partir des données collectées dans le cadre du programme « *National Status & Trends* » (NSTP) de la NOAA (cf. § 2.1.4.2.), du programme ARCS sur les grands lacs, des données de Persaud *et al.* (1992) et d'autres études sur les sédiments d'eau douce. Pour chaque contaminant, deux valeurs-guide sont déterminées après avoir extrait deux séries de données, avec et sans effet biologique :

- une valeur dite TEL (*threshold effect level*), définie comme la moyenne géométrique du 15^e percentile de la série de concentrations avec effet, et du 50^e percentile de la série sans effet. Les effets toxiques sont donc considérés comme peu probables en dessous de cette concentration ;
- une valeur dite PEL (*probable effect level*), définie comme la moyenne géométrique du 50^e percentile de la série avec effet, et du 85^e percentile de la série sans effet. Les effets toxiques sont donc considérés comme très probables au-dessus de cette concentration.

Ces critères ont une vocation plus large que ceux de l'Ontario ou du Québec ; ils visent à protéger la part de l'écosystème aquatique que constituent les sédiments, ainsi que les diverses utilisations de l'écosystème, plutôt que spécifiquement la gestion des matériaux de dragage (CCME, 1995)⁸.

2.1.4. États-Unis

2.1.4.1. *Environmental Protection Agency (EPA)*

De longue date, l'EPA a montré une préférence pour l'approche de l'équilibre de partage (Shea, 1988). Cette méthode a été appliquée à la détermination de *sediment quality criteria* (SQC) pour 5 substances organiques non polaires (acénaphthène, fluoranthène, phénanthrène, dieldrine et endrine) (U.S. EPA, 1993a ; U.S. EPA, 1993b ; U.S. EPA, 1993c ; U.S. EPA, 1993d ; U.S. EPA, 1993e), ainsi que des *sediment quality advisory levels* (SQAL)⁹ pour 43

⁸ Résumé et tableaux sommaires à l'adresse : http://www.ec.gc.ca/ceaq-rcqe/sedim_f.htm

⁹ Il s'agit de critères provisoires, déterminés selon la même méthode que les SQC, mais non validés, et sans valeur réglementaire.

substances organiques peu ou non polaires (U.S. EPA, 1992 ; U.S. EPA, 1997). Une variante méthodologique concernant les éléments-trace a été publiée plus récemment (Ankley *et al.*, 1996b), mais n'a pas donné lieu à la publication de SQC ou SQAL. Les SQC des 3 HAPs devaient cependant être annulés, à la suite de travaux complémentaires et des commentaires reçus par l'EPA (U.S. EPA, 1998).

L'EPA a remis en 1998 au Congrès américain un rapport circonstancié sur la qualité des sédiments, préparé conjointement avec la *National Oceanic & Atmospheric Administration* (NOAA), où sont utilisés non seulement les critères déterminés par équilibre de partition, mais également les critères développés par la NOAA sur une base biologique pour la surveillance des sédiments côtiers et estuariens (cf. § 2.1.4.2.) (EPA, 1997).

2.1.4.2. *National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)*

Cette administration a en charge la surveillance de la qualité des eaux et des sédiments des côtes et estuaires ; bien que le thème de cet ouvrage soit plutôt centré sur les sédiments d'eau douce, il paraît cependant important de prendre en compte les travaux menés par cette administration sur les critères de qualité, d'une part en raison du fait qu'on ne voit pas pourquoi les modèles valables pour un milieu ne le seraient pas pour l'autre, et aussi parce que de fait ces travaux ont eu une influence notable sur la mise au point de critères pour les sédiments d'eau douce (cf. par exemple Ingersoll *et al.*, 1996b).

Les critères développés par la NOAA, appelés ERL et ERM (respectivement *effect range low* et *effect range median*) pour le programme de surveillance de la qualité des sédiments sont de nature corrélatrice : ils sont déterminés par la recherche de corrélations entre des effets biologiques et des concentrations de substances chimiques dans le sédiment brut. Des ERL et ERM sont disponibles pour 28 substances ou groupes de substances, incluant 9 éléments trace, 2 pesticides organochlorés (DDE et DDT), 13 HAP individuels, les HAP « légers » ou « lourds » ou « totaux », et les PCBs totaux (Long *et al.*, 1995).

2.1.4.5. *Geological Survey (USGS)*

Cet organisme intervient dans le programme ARCS¹⁰ sur les Grands Lacs. Ingersoll *et al.* (1996b) ont calculé différents *sediment effect concentrations* (SEC), à partir des concepts ERL/ERM, TEL/PEL (cf. § 2.3.), ainsi que par équilibre de partage pour 10 éléments minéraux, en trace ou non, et 13 HAP individuels, ainsi que pour les HAP « légers », « lourds », PCB totaux.

2.1.5. France

Jusqu'en 1996, l'évaluation de la qualité des sédiments d'eau douce dans le cadre des réseaux de surveillance visait uniquement 8 éléments traces (arsenic, cadmium, chrome, cuivre, mercure, nickel, plomb et zinc). Les valeurs mesurées étaient réparties en 5 classes de qualité, déterminées sur une base géochimique et statistique¹¹. La refonte globale des systèmes d'évaluation des différentes composantes de la qualité d'un cours d'eau entreprise dans les années 1990 a eu notamment pour conséquence d'abandonner l'approche géochimique, inapplicable dès lors que les programmes de surveillance ont inclus des micropolluants organiques.

L'architecture générale du « Système d'évaluation de la qualité de l'eau » (SEQ-Eau), dont fait partie le compartiment sédiment, comporte cinq classes de qualité, basées sur la structure des peuplements et l'abondance de certains taxons. Dans le cas des micropolluants dans l'eau, les définitions ont été adaptées pour tenir compte des données disponibles (tableau 2).

¹⁰ *Assessment and Remediation of Contaminated Sediment*, programme dédié à la lutte contre la pollution des sédiments des Grands Lacs ; cf. <http://www.epa.gov/glnpo/sediment/movemud/>

¹¹ Les classes de qualité « bonne » et « excellente » correspondant au fond géochimique.

Seuil	Définition	Risque
		Réduction de diversité et d'abondance.
4	Moyenne géométrique des plus basses CE50 ou CL50 par niveau trophique.	
		Effets létaux sur les espèces les plus sensibles, réduction d'abondance.
3	Plus basse CE50 ou CL50.	
		Effets chroniques sublétaux, réduction d'abondance, prédominance d'espèces tolérantes.
2	Plus basse NOEC chronique (3 niveaux trophiques au moins), ou plus basse CE50 ou CL50 /10.	
		Effets chroniques sublétaux, en particulier pour les espèces les plus sensibles et les juvéniles.
1	Plus basse NOEC chronique/10 (3 niveaux trophiques au moins), ou plus basse CE50 ou CL50/100.	

Tableau 2 – Définitions des seuils de qualité pour les micropolluants dans le cadre du SEQ-Eau.

À la suite de plusieurs études, un premier jeu de critères pour environ 150 micropolluants organiques et minéraux était publié en 1997 (Babut, 1997 ; Oudin *et al.*, 1999). Pour le sédiment, 2 seuils sur les 4 requis, ont pu être déterminés, soit par la méthode de l'abondance des faits (détermination de TEL et de PEL) pour les éléments-trace et quelques polluants organiques, soit par équilibre de partage pour la majorité des substances organiques.

Le Cemagref a ensuite été chargé de proposer une amélioration de la méthode de détermination des seuils sédiments, qui a permis d'aboutir à la proposition résumée au tableau 3 (Garric *et al.*, 1998).

Seuil	Définition
1	TEL/10, ou, s'il n'existe pas de valeur TEL, la plus basse valeur de NOEC divisée par 10 si des effets chroniques sont considérés, divisée par 100 s'il s'agit d'effets létaux uniquement.
2	TEL, ou valeur minimum des NOEC sur toutes les espèces disponibles, divisée par 10 si elles concernent uniquement des effets létaux.
3	PEL, ou minimum des CEx ($x \geq 50$).
4	Moyenne géométrique des Cex.

Tableau 3 – Approche proposée pour compléter les seuils sédiments.

Toutefois, cette proposition ne peut être appliquée qu'aux micropolluants pour lesquels suffisamment de données issues d'essais d'écotoxicité sur sédiment, ou d'études de terrain, sont disponibles dans la littérature ou les bases de données, ce qui est loin d'être le cas général.

2.1.6. Pays-Bas

Le développement de critères de qualité pour la protection des milieux aquatiques aux Pays-Bas est l'un des éléments d'un plan débuté en 1987 (Van Der Gaag *et al.*, 1991). Dès l'origine, les critères devant s'appliquer aux sédiments ont été déterminés selon la méthode de l'équilibre de partition, en retenant pour les métaux des coefficients de partage empiriques, et pour les polluants organiques le Koc, calculé à partir du Kow et du taux de carbone organique selon l'équation proposée par Karickhoff (Van Der Kooij *et al.*, 1991). Les valeurs obtenues constituent des objectifs de qualité, qu'il était initialement prévu d'atteindre pour l'an 2000. Des objectifs de qualité à plus long terme ont été ensuite dérivés des premiers, par application d'un facteur de sécurité. L'application de cette méthode a parfois soulevé des problèmes particuliers, comme dans le cas de certains HAP où les données de toxicité aquatique utilisées ont elles-mêmes été obtenues par une modélisation faisant intervenir le K_{ow} (Van De Plassche *et al.*, 1992, Kalf *et al.*, 1997).

2.1.7. Royaume-Uni

Avant 1990, il n'y a que peu ou pas de réglementation s'appliquant aux matériaux dragués, en particulier dans la perspective de leur dépôt sur les sols. Depuis 1990, et plus encore depuis 1995, ces matériaux sont considérés

comme des déchets, soumis à une réglementation prévoyant un certain nombre d'exemptions sous conditions. Ces conditions concernent notamment le niveau de contamination des matériaux. Comme il n'existe pas de système unifié de classification, l'autorisation de dépôt sera examinée au cas par cas, en s'appuyant cependant sur des systèmes de classification proposés dans différents contextes (notamment celui proposé pour le redéploiement des sites contaminés, IRCL) (Challinor et John, 1997).

Des projets de recherche sont par ailleurs en cours pour développer des « EQS » (*environmental quality standards*) pour les sédiments ¹².

2.2. Normalisation

Dans un certain nombre de cas, comme on l'a vu dans la section précédente, les critères de qualité sont normalisés par rapport au carbone organique. C'est le cas en particulier chaque fois que ces critères sont déterminés par équilibre de partage, ce qui est au demeurant conforme à la théorie utilisée dans ce cas (Di Toro *et al.*, 1991 ; Di Toro et De Rosa, 1996). Cette normalisation consiste simplement à recalculer, par une simple règle de trois, soit la concentration mesurée en un site donné pour le taux de carbone organique normalisé, soit à l'inverse d'ajuster le critère de qualité au taux de carbone organique observé au point de mesure.

Di Toro et De Rosa (1996) ont tenté de justifier cette pratique – et la théorie de l'équilibre de partage par la même occasion – en reprenant trois jeux de données obtenus pour des sédiments marins ou estuariens. Deux des études citées portent sur des HAPs, et une sur des PCBs, analysés dans différentes fractions granulométriques.

Pour que la normalisation soit justifiée, il s'agit de montrer que les concentrations normalisées dans chaque classe granulométrique sont identiques. En effet, pour une classe on peut écrire :

Équation 1

$$C_s(j) = f_{oc}(j) \times K_{oc} \times C_d$$

¹² Development of a methodology for the derivation of sediment standards : <http://www.environment-agency.gov.uk/modules/>

Avec : $C_s(j)$: concentration de la substance dans la classe (j), $f_{oc}(j)$ teneur en carbone organique dans cette classe, C_d concentration de la substance dans l'eau interstitielle. Après normalisation par la teneur en carbone organique, cette équation devient :

$$C_{s,oc}(j) = K_{oc} \times C_d$$

Avec :

$$C_{s,oc}(j) = \frac{C_s(j)}{f_{oc}(j)}$$

Parmi les trois études citées (15 échantillons au total), Di Toro et De Rosa (1996) montrent que les concentrations normalisées des contaminants étudiés dans les classes granulométriques sont corrélées deux à deux¹³. De même, Swartz *et al.* (1994) trouvent une corrélation significative ($r^2 = 0.83 - 0.93$, $p < 0.001$) entre les concentrations normalisées de l'ensemble des isomères du DDT ou de la dieldrine dans le sédiment brut et les concentrations de ces mêmes substances dans l'eau interstitielle. Toutefois, les substances citées dans ces deux exemples sont nettement hydrophobes, et la généralisation proposée à l'ensemble des micropolluants organiques paraît hasardeuse.

Un certain nombre d'auteurs jugent cependant cette démarche de normalisation inutile, dans la mesure où elle n'améliore pas la capacité prédictive de la toxicité des sédiments (Long *et al.*, 1995, Ingersoll *et al.*, 1996b, Ingersoll *et al.*, 1996a). En particulier, Ingersoll *et al.* (1996b) montrent que la normalisation des concentrations par le carbone organique total n'améliore pas la performance des SECs pour le classement des sédiments toxiques, voire même pour les ERM ne permet pas de classer correctement ≥ 70 % des échantillons. Il est vrai cependant que la gamme de concentrations en carbone organique de leur jeu de données était relativement étroite (2.7%, ± 0.65 % à 95 % de confiance). Pour Long *et al.* (1995), également, la variabilité des concentrations des polluants est beaucoup plus importante (plusieurs ordres de grandeur) que celle du carbone organique (concentrations de 1 à 3 % dans leur base de données), ce qui amène ces auteurs à conclure que ce facteur a peu influencé la biodisponibilité dans leur cas.

¹³ Il n'indique cependant pas la valeur des coefficients de corrélation.

En tout état de cause, on peut s'attendre à ce que, pour les substances hydrophobes, la concentration dans l'eau interstitielle ne croisse pas linéairement avec celle du sédiment, dans la mesure où ces substances ont des limites de solubilité relativement basses. Il conviendrait donc de mieux préciser les limites et conditions d'application de la normalisation, en termes de caractéristiques des substances (K_{oc} ou K_{ow}), ainsi qu'en termes de modèle de répartition entre phases.

Les lignes directrices de la convention OSPAR, sur la gestion des matériaux de dragage marins, définissent la normalisation comme une procédure destinée à compenser l'influence que les processus naturels ont sur la variabilité mesurée des teneurs en polluants dans les sédiments. Parmi les différentes approches pour l'identification des sédiments des zones estuariennes et côtières décrites par Loring (1988), deux stratégies de normalisation sont recommandées : l'une fait appel à la teneur en matériaux fins dont la granulométrie est inférieure à $63 \mu\text{m}$, l'autre à la caractérisation chimique de cette même fraction. Les polluants étant concentrés dans la fraction fine, la normalisation granulométrique est basée sur les corrélations, fréquemment linéaires, observées entre le pourcentage en poids de la fraction fine et la teneur de l'élément considéré. Cette méthode simple à mettre en œuvre ne suffit pas à elle seule à expliquer la variabilité naturelle des niveaux de présence des éléments-trace et doit être complétée par la normalisation géochimique. Dans ce dernier cas on considère les éléments représentatifs des matières sur lesquelles se fixent les contaminants : argiles, hydroxydes de fer et de manganèse, acides humiques. Hormis le cas particulier des sédiments issus de l'érosion glaciaire, pour lesquels le lithium constitue un élément normalisateur approprié, le rapport contaminant/aluminium est un bon indicateur des fractions argileuses. L'interprétation des valeurs normalisées est réalisée à partir du calcul du facteur d'enrichissement, qui correspond au quotient entre les rapports contaminant/aluminium dans le sédiment analysé et une valeur de référence. Cette référence peut être constituée soit par des rapports de concentration normalisés dans les roches de la croûte terrestre ou des sédiments non anthropisés de granulométrie équivalente.

Pour les contaminants organiques, les teneurs en carbone organique, fer et manganèse sont de bons traceurs de la capacité d'adsorption de la fraction fine.

2.3. Types d'approches utilisées pour déterminer les critères de qualité

On peut tenter de regrouper les méthodes utilisées pour déterminer les critères de qualité en trois familles, incluant chacune une certaine variété de méthodes.

- **Approche géochimique** : dans ce groupe, les teneurs acceptables pour l'environnement correspondent au « bruit de fond géochimique » ; la distinction entre les concentrations relevant du bruit de fond et celles dues à une pollution diffuse ou ponctuelle se fait à l'aide de démarches statistiques. Ce type de critère, illustré notamment en France par les travaux du groupe « GEODE » pour les sédiments marins, ne concerne que les éléments minéraux (Robbe, 1989).
- **Approches à l'équilibre** : dans ce type d'approche, on considère que les phases du sédiment sont à l'équilibre, et que la distribution des sensibilités des organismes du sédiment est similaire à celle des organismes de la colonne d'eau. Il suffit alors d'appliquer les critères de qualité déterminés pour l'eau, et de les traduire en concentrations dans le sédiment à l'aide d'une relation mathématique reflétant l'équilibre entre phases aqueuse et particulaire. Ce type d'approche est basé sur le coefficient de partage octanol/eau pour les micropolluants organiques (par exemple Karickhoff, 1981), et sur les sulfures labiles (en anglais : *acid volatile sulfide*, AVS) pour certains éléments minéraux divalents (Di Toro *et al.*, 1991).
- **Approches biostatistiques** : nous entendons par là une série de méthodes basées sur l'analyse statistique de la « co-occurrence » d'effets biologiques et de gradients de concentrations de micropolluants. Les méthodes de cette famille cherchent à déterminer des niveaux sans effet, et des seuils d'effets. Une revue critique de ces méthodes biostatistiques a été publiée récemment par Chapman et Mann (1999).

L'approche basée sur des bioessais sur sédiments enrichis n'est pas mentionnée ici, parce qu'elle a donné lieu à peu d'applications directes ; elle a par contre été mise à contribution dans le cadre du développement des approches à l'équilibre (cf. § 2.3.2.).

2.3.1. Approche géochimique

Elle a été appliquée par Robbe (1989) pour définir, dans le cadre de la convention OSPAR, les « teneurs naturelles » de référence pour les sédiments dragués. Les données géochimiques, constituées par les concentrations des différents métaux acquises selon des procédures d'échantillonnage et d'analyse

définies, sont statistiquement analysées à partir d'un graphique de répartition des concentrations en fonction du logarithme des pourcentages cumulés des observations. Les valeurs « naturelles » s'ordonnent selon une droite qui représente la distribution gaussienne des données : celles correspondant à des échantillons contaminés ne participent pas à cette distribution et s'écartent donc de la droite. On définit ainsi une « concentration maximale naturelle observée », qui correspond à la concentration maximale pour laquelle les points s'écartent de la droite, et une « concentration maximale naturelle théorique », obtenue par extrapolation de la droite à la fréquence cumulée de 100 %.

Cette technique a été utilisée d'une part pour définir une limite entre échantillons naturels et contaminés, et tirer une évaluation du bruit de fond géochimique actuel pour les métaux. Toutefois la pertinence de la méthode n'est valable que dans la mesure où les séries de données traitées comportent un grand nombre d'échantillons d'origines diverses. Dans le cas cité ci-dessus, les données ont été traitées séparément selon qu'elles provenaient de sédiments de milieux confinés (darses et bassins portuaires) ou ouverts comme les chenaux d'accès portuaires dragués en permanence. Ces derniers ont constitué l'essentiel des sédiments généralement considérés comme peu contaminés.

2.3.2. Approches à l'équilibre

Le fond théorique commun aux approches de ce type est de considérer que les phases du sédiment sont à l'équilibre d'un point de vue thermodynamique (figure 1), et que de ce fait les organismes benthiques sont exposés de manière équivalente aux substances toxiques dissoutes dans l'eau interstitielle et dans les autres phases (Di Toro *et al.* 1991). La connaissance du coefficient de partage entre les phases particulaire et liquide, ajusté en fonction de la matière organique pour les micropolluants non polaires, permet de calculer la concentration dans la fraction *carbone organique* de la phase particulaire correspondant à une concentration donnée dans l'eau interstitielle, par exemple une NOEC ou un critère de qualité. La concentration dans la fraction *carbone organique* dépend uniquement des caractéristiques des substances chimiques considérées, sous réserve qu'elles soient non-dissociables et hydrophobes, et non des propriétés du sédiment. Dans ce modèle théorique, on considère donc que la distribution des sensibilités des organismes benthiques est la même que pour les organismes de la colonne d'eau, ce qui semble bien établi pour la mortalité à court terme (Di Toro *et al.* 1991).

2.3. Types d'approches utilisées pour déterminer les critères de qualité

On peut tenter de regrouper les méthodes utilisées pour déterminer les critères de qualité en trois familles, incluant chacune une certaine variété de méthodes.

- **Approche géochimique** : dans ce groupe, les teneurs acceptables pour l'environnement correspondent au « bruit de fond géochimique » ; la distinction entre les concentrations relevant du bruit de fond et celles dues à une pollution diffuse ou ponctuelle se fait à l'aide de démarches statistiques. Ce type de critère, illustré notamment en France par les travaux du groupe « GEODE » pour les sédiments marins, ne concerne que les éléments minéraux (Robbe, 1989).
- **Approches à l'équilibre** : dans ce type d'approche, on considère que les phases du sédiment sont à l'équilibre, et que la distribution des sensibilités des organismes du sédiment est similaire à celle des organismes de la colonne d'eau. Il suffit alors d'appliquer les critères de qualité déterminés pour l'eau, et de les traduire en concentrations dans le sédiment à l'aide d'une relation mathématique reflétant l'équilibre entre phases aqueuse et particulaire. Ce type d'approche est basé sur le coefficient de partage octanol/eau pour les micropolluants organiques (par exemple Karickhoff, 1981), et sur les sulfures labiles (en anglais : *acid volatile sulfide*, AVS) pour certains éléments minéraux divalents (Di Toro *et al.*, 1991).
- **Approches biostatistiques** : nous entendons par là une série de méthodes basées sur l'analyse statistique de la « co-occurrence » d'effets biologiques et de gradients de concentrations de micropolluants. Les méthodes de cette famille cherchent à déterminer des niveaux sans effet, et des seuils d'effets. Une revue critique de ces méthodes biostatistiques a été publiée récemment par Chapman et Mann (1999).

L'approche basée sur des bioessais sur sédiments enrichis n'est pas mentionnée ici, parce qu'elle a donné lieu à peu d'applications directes ; elle a par contre été mise à contribution dans le cadre du développement des approches à l'équilibre (cf. § 2.3.2.).

2.3.1. Approche géochimique

Elle a été appliquée par Robbe (1989) pour définir, dans le cadre de la convention OSPAR, les « teneurs naturelles » de référence pour les sédiments dragués. Les données géochimiques, constituées par les concentrations des différents métaux acquises selon des procédures d'échantillonnage et d'analyse

définies, sont statistiquement analysées à partir d'un graphique de répartition des concentrations en fonction du logarithme des pourcentages cumulés des observations. Les valeurs « naturelles » s'ordonnent selon une droite qui représente la distribution gaussienne des données : celles correspondant à des échantillons contaminés ne participent pas à cette distribution et s'écartent donc de la droite. On définit ainsi une « concentration maximale naturelle observée », qui correspond à la concentration maximale pour laquelle les points s'écartent de la droite, et une « concentration maximale naturelle théorique », obtenue par extrapolation de la droite à la fréquence cumulée de 100 %.

Cette technique a été utilisée d'une part pour définir une limite entre échantillons naturels et contaminés, et tirer une évaluation du bruit de fond géochimique actuel pour les métaux. Toutefois la pertinence de la méthode n'est valable que dans la mesure où les séries de données traitées comportent un grand nombre d'échantillons d'origines diverses. Dans le cas cité ci-dessus, les données ont été traitées séparément selon qu'elles provenaient de sédiments de milieux confinés (darses et bassins portuaires) ou ouverts comme les chenaux d'accès portuaires dragués en permanence. Ces derniers ont constitué l'essentiel des sédiments généralement considérés comme peu contaminés.

2.3.2. Approches à l'équilibre

Le fond théorique commun aux approches de ce type est de considérer que les phases du sédiment sont à l'équilibre d'un point de vue thermodynamique (figure 1), et que de ce fait les organismes benthiques sont exposés de manière équivalente aux substances toxiques dissoutes dans l'eau interstitielle et dans les autres phases (Di Toro *et al.* 1991). La connaissance du coefficient de partage entre les phases particulaire et liquide, ajusté en fonction de la matière organique pour les micropolluants non polaires, permet de calculer la concentration dans la fraction *carbone organique* de la phase particulaire correspondant à une concentration donnée dans l'eau interstitielle, par exemple une NOEC ou un critère de qualité. La concentration dans la fraction *carbone organique* dépend uniquement des caractéristiques des substances chimiques considérées, sous réserve qu'elles soient non-dissociables et hydrophobes, et non des propriétés du sédiment. Dans ce modèle théorique, on considère donc que la distribution des sensibilités des organismes benthiques est la même que pour les organismes de la colonne d'eau, ce qui semble bien établi pour la mortalité à court terme (Di Toro *et al.* 1991).

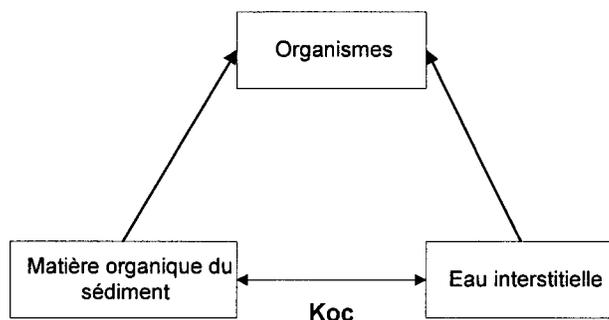


Figure 1 – Diagramme théorique des voies d'exposition des organismes benthiques (d'après DiToro, 1991). (les concentrations de contaminants hydrophobes dans la matière organique et dans l'eau interstitielle sont à l'équilibre, par conséquent les deux voies d'exposition possibles, par l'eau et par voie trophique, sont équivalentes).

Ce modèle peut être – et a été – contesté (cf. par exemple Iannuzzi *et al.*, 1995) à propos du rôle du carbone organique dissous (en fait colloïdal), qui augmente la solubilité apparente des composés. Selon les tenants du modèle, qui s'appuient sur des expérimentations menées avec quelques HAP et un congénère de PCB, la fraction de substance toxique associée au carbone organique colloïdal n'est pas biodisponible, et par conséquent il n'y a pas lieu de modifier le diagramme d'exposition (figure 1).

De nombreux travaux ont été lancés par l'EPA pour valider et améliorer ce modèle. Par exemple, pour les substances organiques non polaires, Hoke *et al.* (1995) ont réalisé des bioessais sur sédiments enrichis par la dieldrine. De leur côté, Swartz *et al.* (1995) ont proposé un modèle (Σ PAH) pour déterminer un critère global pour les HAP à partir de bioessais sur 3 substances, et de relations QSAR entre toxicité aiguë et $\log K_{ow}$.

Cependant, des travaux ultérieurs de la même équipe montrent que le modèle proposé pour les HAP, qui dérive de la théorie de l'équilibre de partage, ne fonctionne pas de manière satisfaisante (Boese *et al.*, 1999). Partant de l'hypothèse d'additivité posée par Swartz *et al.* (1995) à partir d'une étude de 3 HAP, les auteurs ont testé des mélanges d'HAP plus fortement lipophiles, qui n'ont montré aucune toxicité. Les explications avancées pour expliquer cette situation remettent toutes en cause le modèle de l'équilibre de partage. En premier lieu, dans le modèle Σ PAH, les toxicités individuelles sont déterminées par une relation QSAR basée sur le $\log K_{ow}$ (équation 2). Or les HAP testés par Boese *et al.* présentent tous des valeurs de $\log K_{ow}$ situées en dehors de la

fourchette pour laquelle la linéarité de cette relation QSAR a été établie. Les auteurs citent un cas de relation bilinéaire pour d'autres composés chez le poisson.

Équation 2

$$\text{LogCL50}_{EI} = 5.92 - 1.33 \times \log K_{ow}$$

$$R^2 = 0.96, p < 0.001$$

D'autre part, la relation entre $\log K_{ow}$ et facteurs de bioconcentration, composante essentielle dans le modèle Σ PAH qui repose sur l'hypothèse d'une action narcotique des HAP, n'est en fait plus linéaire pour des valeurs de $\log K_{ow}$ supérieures à 5-6. Au-delà de ce seuil, la taille des molécules expliquerait l'amointrissement de leur potentiel de bioaccumulation.

En ce qui concerne les métaux cationiques, en particulier cadmium, cuivre, nickel, plomb et zinc, le facteur de contrôle de la répartition entre phases est constitué par les sulfures labiles pour la couche anoxique du sédiment (Ankley *et al.*, 1996b). La toxicité due à ces éléments apparaît lorsque la concentration molaire du métal (ou la somme des concentrations molaires des métaux) excède celle des sulfures labiles. La plupart des expérimentations sur lesquelles s'est appuyé le développement du modèle AVS ont été menées avec des sédiments enrichis, en particulier avec du cadmium. Les auteurs reconnaissent que d'autres ligands que les sulfures labiles peuvent intervenir, notamment la matière organique ; celle-ci peut être en théorie aisément prise en compte, en revanche la connaissance des coefficients de partage eau-carbone organique des ions métalliques fait actuellement défaut.

Le modèle AVS a fait l'objet de nombreuses études visant à montrer sa pertinence pour la détermination des critères de qualité (cf. par exemple Liber *et al.*, 1996 ; Sibley *et al.*, 1996 ; Wang et Chapman, 1999)¹⁴. Cependant, la base théorique et expérimentale de la biodisponibilité dans le modèle AVS est critiquée par Lee *et al.* (2000a), qui font remarquer que les expériences de validation ont été faites à des concentrations de métal [Me] dans l'eau interstitielle élevées par rapport à ce qu'on peut trouver dans l'environnement, et en faisant co-varier [Me] et les concentrations en AVS. Ils démontrent sur plusieurs organismes benthiques que la bioaccumulation n'est en fait pas

¹⁴ Des études ambitieuses ont également été lancées en 1998 sur la confrontation d'essais de toxicité et d'observations in situ avec les critères de qualité. Les résumés de ces projets figurent à l'adresse : http://es.epa.gov/ncerqa_abstracts/grants/97/sediment/

contrôlée par les concentrations dans l'eau interstitielle, suggérant une exposition essentiellement par voie trophique (absorption de particules). Ces mêmes auteurs démontrent par ailleurs que bien que les AVS contrôlent effectivement les concentrations de certains métaux dans l'eau interstitielle, la bioaccumulation dans les organismes benthiques est indépendante de la différence entre métaux extractibles et AVS ; elle est en fait contrôlée par la concentration de métaux dans le sédiment (Lee *et al.* 2000b). En définitive, le modèle AVS pourrait selon eux s'appliquer aux effets toxiques aigus, mais pas aux effets chroniques habituellement visés par les critères de qualité.

Le modèle de l'équilibre de partition ne semble donc pas totalement satisfaisant et généralisable à l'heure actuelle. Il ne s'applique, pour les organiques, qu'aux substances non polaires et nettement hydrophobes, et ne fonctionne pas bien pour les HAP les plus lipophiles. Il s'agit en revanche du seul système offrant une théorie cohérente des relations causales entre contamination des sédiments et effets biologiques. De même, la variante de ce modèle concernant les métaux reste à l'heure actuelle insuffisamment validée.

2.3.3. Approches biostatistiques

Le principe commun des différentes approches de cette catégorie est de procéder à une analyse statistique de distribution de couples de données chimiques et biologiques. Les approches diffèrent essentiellement sur la nature des données biologiques prises en considération, et sur la définition des critères que l'on cherche à déterminer. Appartiennent à ce groupe de méthode :

- la méthode AET (*apparent effect threshold*), qui consiste à déterminer une concentration au-dessus de laquelle on observe toujours un effet biologique ; les données considérées incluent des observations de terrain sur les communautés benthiques et des essais de toxicité à court terme (Jones *et al.*, 1997). Cette méthode a été appliquée dans le contexte du Puget Sound (État de Washington). Elle peut conduire à une protection insuffisante de l'écosystème, de par la définition donnée au critère produit, et nécessite des jeux de données étendus ;
- la méthode SLC (*screening level concentration*), qui consiste à déterminer une concentration tolérée par un pourcentage déterminé des espèces de la faune benthique, et une deuxième concentration entraînant des effets chez la majorité de ces organismes ; les données considérées sont donc principalement des observations de terrain sur les communautés benthiques. Elle a été appliquée pour définir des critères intérimaires pour le fleuve Saint-Laurent (Environnement

Canada et ministère de l'Environnement du Québec, 1992). Elle nécessite également des jeux de données étendus, et les effets individuels des substances ne peuvent être isolés ;

- la méthode adoptée par la NOAA dans le cadre du programme de surveillance des zones côtières et estuariennes s'appuie principalement sur des résultats de bioessais, comparés à des analyses chimiques (Long et Morgan, 1990 ; Long, 1992). L'un des éléments originaux de l'approche initialement proposée par Long et Morgan (1990) a été d'exprimer ces critères sous forme de « gamme d'effet », et d'admettre un pourcentage d'erreurs de type I (faux positifs) ou II (faux négatifs). Deux valeurs sont définies, ERL (*effects range low*), soit le 10^e percentile des concentrations associées à un effet, et ERM (*effects range median*), médiane de la même distribution. L'ERL délimite donc une plage de concentrations où les effets toxiques sont peu probables, et admet ≤ 25 % d'erreurs de type II. L'ERM délimite une plage de concentrations où les effets toxiques sont fortement probables, avec un pourcentage d'erreurs de type I ≤ 25 % ;
- la dernière méthode a été adoptée par le *Florida Department of Environmental Protection* (Macdonald *et al.*, 1996), et a contribué au développement des RPQS au Canada (Macdonald *et al.*, 1992 ; Smith *et al.*, 1996a ; Smith *et al.*, 1996b). Elle consiste également à calculer une concentration en-dessous de laquelle les effets toxiques sont peu probables (TEL, *threshold effect level*) et une concentration au-dessus de laquelle les effets sont probables (PEL, *probable effect level*). Les formules de calcul des TEL et PEL sont indiqués ci-dessous.

Équation 3

$$TEL = \sqrt{15^{\circ} \text{ perc. effet} \times 50^{\circ} \text{ perc. sans effet}}$$

Équation 4

$$PEL = \sqrt{50^{\circ} \text{ perc. effet} \times 85^{\circ} \text{ perc. sans effet}}$$

Avec *perc. effet* : percentile des concentrations associées à un effet ; *perc. sans effet* : percentile des concentrations non toxiques.

Les deux dernières méthodes ont été confrontées à des données de surveillance du littoral américain indépendantes de celles ayant servi à calculer les critères originaux (Long *et al.*, 1998). Dans cette étude sur 1 068 échantillons, les ERMs

pour 13 substances ont permis de classer correctement plus de 75 % des sédiments que les résultats des bioessais amènent à considérer comme toxiques. Les résultats sont légèrement moins bons pour les PEL. Pour les échantillons où aucune valeur ERL n'était dépassée, 68 % se sont avérés non toxiques d'après les résultats de bioessais ; dans le cas des TEL, ce pourcentage est de 65 %. Les auteurs remarquent que le pourcentage de faux négatifs (échantillons prédits pour être non toxiques d'après ERL ou TEL, et toxiques avérés d'après les bioessais) augmente lorsqu'on prend en compte une batterie d'essais plus large. Comme les échantillons constitutifs du jeu de données sont fréquemment contaminés par plusieurs substances en même temps, les auteurs ont comparé la fréquence d'apparition d'effets toxiques avec le nombre de PEL ou ERM dépassées, en tenant compte de l'amplitude du dépassement, en utilisant un quotient moyen¹⁵. Cela permet de montrer une relation plus ou moins linéaire entre probabilité d'effets toxiques et quotients, et par conséquent atteste du caractère prédictif de ces deux approches.

2.3.4. Vers un consensus ?

Ingersoll *et al.* (1996b) classent les critères de qualité des sédiments en deux catégories : ceux qui permettent d'établir une relation cause-effet, mais ne permettent pas aisément de prendre en considération les mélanges de substances polluantes rencontrées dans l'environnement, et ceux qui au contraire permettent de le faire, mais restent faibles dans le domaine de la relation causale. Dans la première catégorie, ils rangent les critères de qualité obtenus par équilibre de partage et à l'aide d'essais sur sédiments enrichis, dans la deuxième les approches de co-occurrence à partir d'études de terrain. Ce classement n'est pas qu'une question académique, si l'on considère les différents usages des critères de qualité des sédiments. Ils peuvent en effet servir à (1) interpréter des données d'analyse chimique, (2) identifier des substances ou des secteurs à risque, (3) identifier le besoin d'études plus détaillées dans certains secteurs, (4) procéder à une évaluation préalable à un rejet, (5) établir un lien entre une source de pollution et la qualité du sédiment, (6) établir des seuils réglementaires ou (7) des objectifs de restauration. On voit bien que les critères pour lesquels la relation cause-effet est bien établie sont indispensables pour les usages (4) à (7), alors que les critères obtenus par approche de co-occurrence sur des données de terrain ne devraient pas être utilisés pour ces types d'usage.

¹⁵ Les concentrations des substances sont divisées par leur ERM respectifs, et la moyenne de l'ensemble des quotients obtenus est calculée pour chaque échantillon, ce qui permet de prendre en compte sur une même base des échantillons où le nombre de paramètres analysés varie.

Plusieurs publications récentes soulèvent l'idée qu'une convergence entre les différentes approches est possible, voire souhaitable¹⁶. Swartz (1999) a le premier proposé une démarche consensuelle pour les HAP. Il remarque que les valeurs de divers critères publiés pour le groupe HAP, et non les composés individuels, diffèrent au plus d'un facteur 2 dans le cas par exemple des critères représentant le seuil d'apparition des effets (TEL, ERL, etc.), à l'exception du TEL (tableau 4). Il retrouve la même caractéristique pour un critère médian (PEL, ERM). Fort de ce constat, il propose donc de retenir comme valeur consensuelle la moyenne arithmétique des différents critères.

	HAP totaux ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ carbone organique)	Intervalle de confiance (95 %)
TEL	87	
Équilibre de partage	211	
Σ PAH – seuil de toxicité	393	
ERL	350	
SLC	409	
Valeur consensuelle	290	119 - 461

Tableau 4 – Valeur consensuelle pour le critère d'apparition d'effet des HAP (tiré de Swartz, 1999).

De leur côté, MacDonald *et al.* (2000) assurent que l'établissement de critères consensuels cumule les avantages des deux catégories mentionnées par Ingersoll *et al.* (1996b), c'est-à-dire qu'ils auraient une base causale plus que corrélative, et en même temps tiendraient compte des mélanges. Après avoir regroupé les critères existants en deux catégories, selon leurs définitions respectives, ils définissent un critère consensuel pour chacune d'entre elle en calculant la moyenne géométrique.

¹⁶ Le caractère « souhaitable » n'est pas, dans ces publications, justifié par des considérations scientifiques claires...

- La première catégorie regroupe notamment TEL, ERL, LEL (Persaud *et al.*, 1992) et SQAL (EPA, 1997) ; le critère consensuel est nommé TEC (*threshold effect concentration*) ; il s'agit d'une concentration en-dessous de laquelle les effets toxiques sur les organismes benthiques sont peu probables.
- La deuxième catégorie regroupe notamment les PEL, ERM, SEL (Persaud *et al.*, 1992). Le critère consensuel, dans ce cas, est appelé PEC (*probable effect concentration*) ; il s'agit d'une concentration au-dessus de laquelle les effets toxiques sur les organismes benthiques devraient être fréquents.

Le choix de la moyenne géométrique plutôt qu'arithmétique est expliqué par la volonté de limiter l'influence des valeurs extrêmes, et parce que la distribution des critères est inconnue. Des TEC et PEC sont disponibles pour 28 substances ou paramètres, incluant 8 éléments-trace, 10 HAP ou groupes de HAP, les PCB totaux, et 9 organochlorés.

Le caractère prédictif des TEC et PEC a été testé sur 347 résultats associant analyses chimiques et bioessais sur sédiments d'eau douce, selon deux modalités : d'une part la capacité des TEC et PEC individuels à classer correctement les sédiments, d'autre part la relation entre quotients moyens calculés à l'aide des PEC et fréquence d'apparition des effets.

Selon les substances, la capacité prédictive des TEC s'étage entre 72 % et 82 % pour les éléments-trace, et 71 % à 89 % pour les organiques ($\geq 75\%$ sur l'ensemble des TEC). De même, les PEC permettent de classer très correctement les sédiments du jeu de données.

La concordance entre concentration des substances et toxicité des sédiments (% d'échantillons toxiques dans les plages de concentrations, délimitées par TEC et PEC) apparaît également satisfaisante pour 20 des 28 paramètres ; la concordance serait semble-t-il améliorée pour le mercure, le naphthalène, la dieldrine, etc., si les valeurs des PEC correspondantes étaient inférieures.

Lorsqu'on applique la méthode du quotient moyen pour évaluer la capacité prédictive des critères dans le cas de mélanges, on obtient également des résultats satisfaisants (notamment 83 % des échantillons pour lesquels la moyenne des quotients est $< 0,5$ sont non toxiques ; 0,5 est proposé comme une valeur repère pour classer les sédiments polycontaminés selon leur toxicité). De même, les auteurs trouvent une bonne corrélation entre l'incidence de la toxicité dans des plages de concentrations croissantes et les quotients moyens ($y = 101,48 \times (1 - 0,36^x)$; $r^2 = 0,98$).

Même si la base théorique justifiant une approche consensuelle paraît assez mince, l'intérêt pratique n'est donc pas négligeable. Toutefois, MacDonald *et al.* ont procédé à une sélection raisonnée des critères utilisés pour calculer les critères consensuels ; d'autre part, les critères consensuels devraient être utilisés selon eux plutôt en tant que valeurs guide, de préférence à des applications réglementaires, ce qui permet de tolérer un certain pourcentage d'erreurs.

2.4. Application des critères de qualité aux matériaux de dragage

2.4.1. Critères génériques ou à spécificité locale ou régionale ?

Les critères examinés dans la partie 2.1. sont souvent des critères génériques, c'est-à-dire dont l'usage potentiel est très large, mais va prioritairement concerner l'évaluation de la qualité des sédiments dans le cadre d'études ou de réseaux de mesures. Certains d'entre eux, cependant, peuvent être appliqués directement aux matériaux issus d'opérations de dragage (Québec, § 2.1.3.2., notamment). L'utilisation de critères numériques dans ce contexte présente l'avantage de décisions rapides, sans ambiguïté ; par contre, ces décisions ne seront pas nécessairement appropriées, notamment d'un point de vue économique, dans la mesure où ces critères numériques ne tiennent en général pas compte de la variabilité de la biodisponibilité, et sont par contre souvent délibérément conservateurs de façon à limiter ou éliminer les « faux négatifs »¹⁷ (Chapman et Mann, 1999).

Une première réponse à ce type d'inconvénient consiste à ajuster les critères génériques aux caractéristiques particulières du sédiment dragué, en particulier en fonction de la granulométrie et de la teneur en matière organique. Les critères intérimaires pour le fleuve Saint-Laurent prévoient ainsi explicitement un tel ajustement en fonction du pourcentage de carbone organique pour les composés organiques non polaires, en limitant toutefois cette pratique au seul critère (SEN) ayant un impact direct sur le mode de gestion des matériaux dragués (Environnement Canada et ministère de l'Environnement du Québec, 1992).

2.4.2. Le problème des mélanges de polluants

Une autre difficulté d'application réside dans le fait que les sédiments sont souvent polycontaminés. La question se pose alors de savoir comment prendre

¹⁷ Sédiments toxiques, qui seraient classés comme « non toxiques » sur la base des critères chimiques ; il serait plus rigoureux de parler d'erreur de type II.

en compte cette situation dans les évaluations ; en d'autres termes, la présence simultanée de plusieurs substances toxiques est-elle susceptible d'accroître la toxicité ? Bien qu'il y ait théoriquement plusieurs modèles possibles d'interaction entre des substances toxiques, l'hypothèse la plus communément admise est celle de l'additivité. C'est l'hypothèse sous-jacente au quotient moyen utilisé par Long *et al.* (1998) ou MacDonald *et al.* (2000) ; c'est aussi, à l'évidence, la plus facile à appliquer.

Toutefois, ce quotient moyen peut être calculé de diverses façons, selon qu'on comptabilise certains paramètres comme les HAP ou les isomères de DDT séparément ou groupés ; de même, certaines formules de calcul du quotient incluent une normalisation des concentrations par le carbone organique pour le DDT (Fahey *et al.* 2001). Ces auteurs comparent différentes formules de quotient moyen (18 combinaisons au total) à l'aide d'un jeu de données constitué de concentrations de contaminants dans des sédiments marins et de résultats de bioessais aigus. La meilleure formule obtenue inclut 5 métaux (Cd, Cu, Ag, Pb, Zn, la somme des isomères du chlordane, les HAPs et les PCBs en tant que groupes, et la dieldrine), et les critères utilisés sont soit des PEL (Cd, Ag, Pb), soit des ERM (Cu, Zn, chlordane, dieldrine), soit encore des PEC (HAPs et PCBs).

Ce résultat n'est évidemment pas transposable tel quel, aux milieux d'eau douce notamment. Cependant, on retiendra l'intérêt de considérer l'ensemble des HAPs, de même que les PCBs, comme des paramètres spécifiques, plutôt que de chercher à établir des critères individuels pour chacune des substances de ces groupes.

2.4.3. Démarches d'évaluation

Une autre possibilité consiste à réaliser une étude spécifique des dangers ou des risques environnementaux générés par le sédiment dragué considéré, à l'aide d'observations de terrain, d'essais de toxicité, de modèles de transfert, etc. De telles études peuvent cependant être assez longues, complexes et coûteuses, et ne peuvent donc s'envisager que pour des quantités importantes de sédiments, ou des contaminants nombreux, à des concentrations importantes (Chapman et Mann, 1999).

Selon la complexité des cas à traiter en pratique, et l'ampleur des travaux envisagés, on sera donc amené à choisir entre ces trois approches, résumées sur la figure 2. Les critères numériques génériques vont permettre de faire un tri entre les situations (hiérarchie de priorités), et de prendre les décisions de gestion pour les cas les plus simples (quantités de matériaux contaminés limitées, contami-

nation par un petit nombre de substances), tandis que les évaluations de risques au cas par cas devront être pratiquées pour des quantités importantes de matériaux, ou des contaminations sévères, par des mélanges de substances toxiques.

Bien qu'il ne s'agisse pas formellement d'une démarche d'évaluation des risques, le protocole d'évaluation des impacts environnementaux des matériaux de dragage adopté par l'US-EPA et l'USACE¹⁸ pour le milieu marin suit une démarche analogue (US-EPA/USACE, 1998), en 4 étapes. Les critères de qualité existants sont utilisés aux étapes 1 et 2 en particulier, pour déterminer le mode de gestion des matériaux (*capping* par exemple). Il pourra s'agir des critères de qualité pour l'eau, appliqués à l'eau interstitielle, ou des critères pour le sédiment (US-EPA/USACE, 1998 ; Chapman et Mann, 1999). Les étapes 3 et 4 incluent des essais de toxicité et l'évaluation de la bioaccumulation des contaminants.

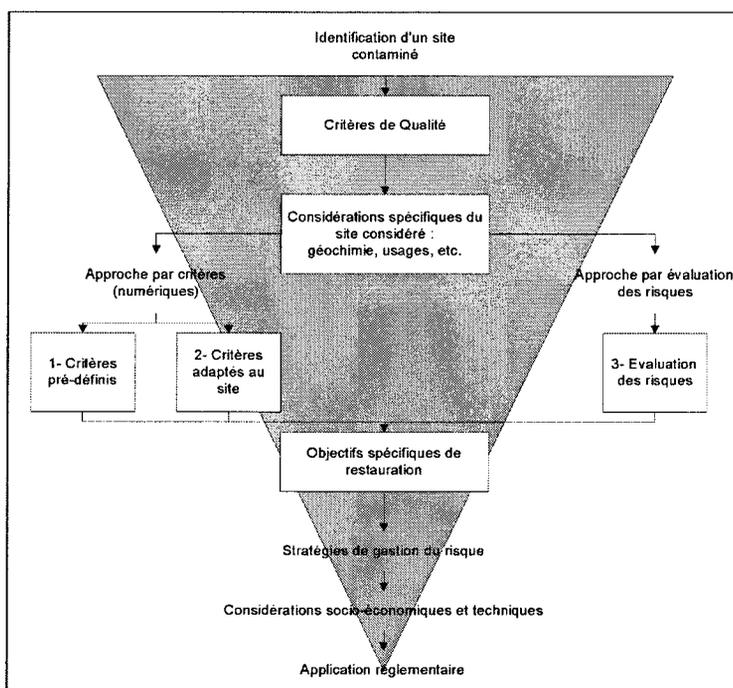


Figure 2 – Démarche d'évaluation et de restauration des sites contaminés (d'après Gaudet *et al.*, 1995).

¹⁸ US Army Corps of Engineers, en charge des opérations de dragage côtiers et dans les estuaires.

3. Stratégies de gestion

La gestion des sédiments contaminés est l'un des aspects de la gestion des milieux aquatiques au sens large, c'est-à-dire incluant la prévention. Elle est complémentaire des autres actions de lutte contre la pollution des écosystèmes aquatiques. Ainsi, Zarull *et al.* (1999) indiquent à propos des Grands Lacs que la réduction des charges rejetées au milieu a eu des effets notables sur divers indicateurs de qualité, mais que le niveau de contamination des poissons n'a pas baissé autant qu'escompté, voire a réaugmenté à cause de la contamination des sédiments, qui sont actuellement considérés comme la principale source de pollution des eaux de cette région.

La première mesure de saine gestion de la contamination des sédiments consiste donc à éviter de rejeter des substances susceptibles de s'y accumuler ; c'est par exemple ce que s'efforce de faire l'Union européenne avec la réglementation s'appliquant aux substances chimiques nouvelles (CEE, 1967 et 1993 ; ECB, 1996), en prenant en compte les risques d'accumulation dans les sédiments. Dans le même esprit, les autorisations d'exploitation pour les rejets industriels ou urbains devraient prendre en compte les risques d'accumulation dans les sédiments à l'aval.

Lorsque les sédiments sont pollués, et qu'ils constituent une gêne pour certains usages comme la navigation, ou une source de contamination de l'écosystème, diverses mesures curatives peuvent être envisagées : isolement des secteurs contaminés (*capping*), extraction des matériaux.

L'extraction a été expérimentée en milieu lacustre pour tenter de lutter contre les excès de nutriments, et semble souvent bénéfique. Concernant les substances toxiques minérales ou organiques, les nombreux programmes d'extraction de sédiments pollués dans les Grands Lacs n'ont le plus souvent pas été accompagnés d'observations biologiques permettant de montrer l'effet de ces programmes sur les milieux (Zarull *et al.*, 1999). Ceci ne signifie pas que ces opérations ne bénéficient pas à l'écosystème, mais plutôt qu'on ne s'est pas donné les moyens d'évaluer l'impact des travaux.

Dans les zones côtières, l'extraction des sédiments (dragages) est une nécessité pour assurer l'accès aux zones portuaires. C'est environ 50 millions de m³ de matériaux divers qui sont annuellement dragués sur les côtes françaises. Bien que très largement pratiquée, l'immersion n'est pas la seule destination finale des déblais extraits. Selon les caractéristiques physiques et leur contamination chimique ou microbiologique, ils peuvent être valorisés comme matériaux de construction (sables), utilisés pour le remblaiement des plages et la construction

d'îles artificielles, ou stockés à terre dans des dépôts spécialement aménagés. Les traitements physico-chimiques (oxydation thermique, extraction par solvants, vitrification) sont dans la plupart des cas des pilotes industriels ou limités aux sédiments particulièrement contaminés (Alzieu, 1999).

4. Perspectives

Les quinze dernières années ont donc permis des développements très importants dans le domaine de la gestion des sédiments. Les moyens d'investigation (bioessais, méthodes d'analyse) ont été améliorés, et mis en application dans des réseaux de surveillance de l'environnement.

De nombreux pays, ou des administrations régionales, se sont dotées de critères de qualité des sédiments. Plusieurs types de méthodes ont été proposées pour ce faire, qui ont donné lieu à une controverse parfois vigoureuse, mais plutôt féconde. Celles qui ont apparemment le plus donné lieu à des publications restent la méthode de l'équilibre de partage et les méthodes biostatistiques, en particulier les dernières nées. Très récemment, des critères consensuels ont été proposés, ce qui semble une approche pragmatique, sinon fondée sur ces concepts scientifiques clairs.

Les informations qui s'accumulent en retour, soit par le biais d'études destinées à améliorer ou valider les méthodes, soit grâce aux données issues des réseaux de mesure, permettent d'envisager au moins une consolidation des critères existants, et peut-être de nouveaux développements.

A côté de ce bilan qui témoigne du dynamisme de la recherche dans le domaine de l'écotoxicologie des sédiments, on peut cependant relever des lacunes, ou des axes d'amélioration, notamment à l'échelle française ou européenne.

- La plus grande partie des travaux cités ont été menés en Amérique du Nord, notamment aux USA ; l'un des bioessais utilisés pour contribuer à déterminer les critères de qualité est réalisé avec *Hyallela azteca*, espèce indigène qui n'existe pas en Europe, et qui apparaît comme l'une des plus sensibles de la batterie de bioessais régulièrement appliquée en Amérique du Nord. Il conviendrait de vérifier si la distribution des sensibilités est bien la même dans les deux continents.
- Les jeux de données parfois très développés qui ont permis de mener ces recherches à bien n'ont pas d'équivalent en Europe. Le recours à des méthodes

biologiques, en particulier les bioessais, pour évaluer la qualité des sédiments d'eau douce, y est également peu développé.

- Plus largement, la pertinence écologique du choix des bioessais utilisés pour évaluer la toxicité des sédiments pourrait être examinée sur une base européenne. En effet, on ne sait ni quelles positions ces organismes occupent dans la distribution des sensibilités des espèces benthiques, ni si les conditions de réalisation des bioessais en laboratoire permettent d'extrapoler au terrain.
- Les controverses autour du concept de partage à l'équilibre et autour de la normalisation renvoient à la question des facteurs de contrôle de la biodisponibilité des substances toxiques, et plus particulièrement des descripteurs appropriés de la matière organique.

Dans ce contexte les sédiments estuariens et côtiers représentent un domaine particulier, d'une part du fait de l'importance des volumes mobilisés pour faciliter les accès portuaires, d'autre part en raison de l'existence d'une convention internationale qui fixe des lignes directrices pour la caractérisation des sédiments et leur devenir : choix des sites d'immersion, meilleures technologies disponibles. Ces lignes directrices, peuvent être considérées comme le résultat des efforts internationaux. Ces derniers ont abouti à ce que chaque pays membre fixe pour chaque contaminant deux teneurs de référence permettant de différencier, l'une les niveaux à partir desquels des études complémentaires sont indispensables (niveau 1), l'autre les cas où l'interdiction d'immersion peut être prononcée (niveau 2). Néanmoins, des confrontations d'expérience sont encore nécessaires pour définir une batterie de tests de toxicité appropriée et des recherches sont à entreprendre pour mettre au point divers outils dont, par exemple, une méthode d'évaluation de la bioaccumulation. Indépendamment de la problématique des dragages, la restauration des zones humides littorales, particulièrement en milieu estuarien, pose la question de la garantie de la qualité biologique des sédiments naturellement ou artificiellement redéposés par rapport à un biotope complexe, incluant espèces benthiques, pélagique et aviaire. Le sédiment se révèle alors être un milieu vivant d'une extraordinaire complexité.

L'émergence de plus en plus sensible des problèmes de gestion des sédiments, dans le cadre de travaux d'entretien des voies navigables, ou parce qu'ils constituent des sources de contamination d'autres compartiments de l'écosystème, rend absolument nécessaire la poursuite d'une recherche active dans ce domaine, qui puisse s'adosser à des données de terrain de qualité et en nombre, ce qui implique la participation coordonnée de tous les acteurs.

5. Glossaire

AET	<i>Apparent effect threshold</i> : seuil d'effet apparent ; cf. p ; ...
ARCS	<i>Assessment and remediation of contaminated sediments</i> (USEPA ; http://www.epa.gov.glupo/sediment/movemud).
AVS	<i>Acid volatile sulfide</i> : sulfures labiles, associés principalement au fer et susceptibles d'être déplacés par d'autres cations métalliques. Contrôlent donc la disponibilité de ces cations, essentiellement dans la couche anoxique.
BEDS	<i>Biological effect database</i> : base de données constituée notamment à partir de données issues du NSTP, et associant des données physico-chimiques et des résultats de bioessais (cf. Smith, S. L. <i>et al.</i> , 1996).
CCME	Conseil canadien des ministres de l'Environnement ; organisme fédéral.
COT	Carbone organique total ; paramètre souvent utilisé pour exprimer la teneur en matière organique du sédiment.
EAC	Critère d'évaluation écotoxicologique (OSPAR) fixés pour l'eau, les sédiments et les organismes ; permettent de délimiter des zones polluées (<i>potential areas of concern</i>).
ERL – ERM	<i>Effect range low – Effect range medium</i> : concepts mis au point par Long, E. R. <i>et al.</i> (1995) ; moins de 25 % des échantillons de sédiment sont supposés toxiques aux concentrations inférieures à l'ERL.
GEODE	Groupe d'étude et d'observation sur le dragage et l'environnement (France ; milieu marin).
LEL	<i>Low effect level</i> : concentration dans le sédiment, proposée en Ontario par Persaud <i>et al.</i> (1992), au-dessus de laquelle les usages sensibles (de l'eau) peuvent être affectés.
NEL	<i>No effect level</i> : concentration dans le sédiment, proposée en Ontario par Persaud <i>et al.</i> (1992), au-dessous de laquelle aucun usage sensible (de l'eau) n'est affecté, pas plus que les organismes benthiques.

- NSTP (NOAA) *National status and trends program* ; programme de surveillance de l'environnement côtier et littoral en Amérique du Nord, dirigé par la *National Oceanic & Atmospheric Administration*.
- OSPAR Convention pour la prévention de la pollution marine (OSPAR pour Oslo-Paris).
- PEL *Probable effect level* : concept développé par MacDonald, D. D *et al.* (1996) pour l'administration de Floride, et également utilisé au Canada (Smith, S. L. *et al.*, 1996 ; CCME, 1999) ; concentration au-dessus de laquelle la toxicité du sédiment est probable.
- PEC *Probable effect concentration* : moyenne géométrique des critères correspondant à un « seuil d'effet probable », tels que AET, ERM, PEL (MacDonald, D. D. *et al.*, 2000). À ne pas confondre avec *Predicted environmental concentration*, concentration prédite dans l'environnement, qui est utilisée dans les procédures d'évaluation de risque des substances chimiques notifiées ou existantes (ECB, 1996).
- RPQS (CCME) Recommandations provisoires pour la qualité des sédiments : valeurs guide adoptées par le CCME pour les programmes de surveillance de la qualité des sédiments.
- SEL *Severe effect level* : concentration dans le sédiment, proposée en Ontario par Persaud *et al.* (1992), au-dessus de laquelle la majorité des organismes benthiques sont affectés.
- SEM (AVS) *Simultaneously extracted metals* : cations métalliques extraits du sédiment brut en présence d'un acide faible (HCl ... N) ; concept inhérent à la méthode de l'équilibre de partage dans la version applicable aux éléments trace.
- SEM (SLC) Seuil d'effets mineurs (méthode SLC) : niveau de concentration où les effets toxiques sur les organismes benthiques sont minimaux ; la confusion avec SEM (AVS) n'est guère possible, dans la mesure où ce dernier acronyme est employé dans des documents en langue anglaise. La traduction anglaise de SEM (SLC) est MET (*minimum effect threshold*).
- SEN Seuil d'effets néfastes (méthode SLC) : effets majeurs sur les organismes benthiques.

SLC	<i>Screening level concentration</i> : méthode à base statistique permettant d'établir les SEM et SEN (cf. Environnement Canada et ministère de l'Environnement du Québec, 1992).
SQAL	<i>Sediment quality advisory limit</i> : valeur numérique adoptée par l'US-EPA pour l'interprétation des données de surveillance disponibles (cf. EPA, 1997), mais sans valeur réglementaire.
SQC	<i>Sediment quality criterion</i> : valeur numérique adoptée par l'US-EPA et publiée au Federal Register.
SSE	Seuil sans effet (méthode SLC) : niveau de concentration sans effet sur les organismes benthiques, ou niveau du fond géochimique.
TEC	<i>Threshold effect concentration</i> : moyenne géométrique des critères correspondant à un « seuil probablement sans effet », tels que ERL, TEL ... (MacDonald, D. D. et al., 2000).
TEL	<i>Threshold effect level</i> : concept développé par MacDonald, D. Det al. (1996) pour l'administration de Floride, et également utilisé au Canada (Smith, S. L. et al., 1996, CCME, 1999) ; concentration au-dessous de laquelle les effets sont peu probables.
USACE	<i>United States army corps of engineers</i> : en charge de l'entretien des ports et chenaux navigables aux USA.
US-EPA	<i>United States environment protection agency</i> .

6. Références bibliographiques

- Alzieu C., 1999, Gestion des sédiments portuaires, in *Dragages et environnement marin : état des connaissances*, Alzieu C., coordonateur, Éditions IFREMER, Plouzané (F), p.167-186.
- Ankley G.T., Berry W.J., Di Toro D.M., Hansen D.J., Hoke R.A., Mount D.R., Reiley M.C., Swartz R.C. et Zarba C.S., 1996a, Use of equilibrium partitioning to establish sediment quality criteria for nonionic chemicals : a reply to Iannuzzi et al., *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, p.1019-1024.
- Ankley G.T., Di Toro D.M., Hansen D.J. et Berry W.J., 1996b, Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, p.2056-2066.

Babut M., 1997, *Seuils de qualité pour les micropolluants organiques et minéraux dans les eaux superficielles*, Études des Agences de l'Eau n° 53, ministère de l'Aménagement du territoire et de l'Environnement, Direction de l'Eau (épuisé).

Boese B.L., Ozretich R.J., Lamberson J.O., Swartz R.C., Cole F.A., Pelletier J. et Jones J., 1999, Toxicity and phototoxicity of mixtures of highly lipophilic PAH compounds in marine sediment: can the PAH model be extrapolated ? *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 36, p.270-280.

CEE, 1967 et 1993, Directive 67-548 du 27 juin 1967 relative à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses ; Directive 93-105 du 25 novembre 1993 portant 7^e modification de la directive 67-548.

CCME, 1995, *Protocole pour l'élaboration de recommandations pour la qualité des sédiments en vue de la protection de la vie aquatique*, Conseil canadien des ministres de l'Environnement, Rapport CCME EPC-98F, 41 p.

CCME, 1999, *Recommandations canadiennes pour la qualité des sédiments : protection de la vie aquatique*, in (Eds) *Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement*, Conseil canadien des ministres de l'Environnement, Winnipeg : p.1-5.

Challinor S.L. et Sian A.J., 1997, British licensing for the disposal of dredged material to land, *International Conference on Contaminated Sediments*, 1, p.171-187.

Chapman P.M. et Mann G.S., 1999, Sediment Quality Values (SQVs) and Ecological Risk Assessment (ERA), *Marine Pollution Bulletin*, 38, p.339-344.

Di Toro D.M. et De Rosa L.D., 1996, Equilibrium partitioning and organic carbon normalization, National sediment bioaccumulation conference, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Bethesda, Maryland, 3.3-3.6.

Di Toro D.M., Zarba C.S., Hansen D.J., Berry W.J., Swartz R.C., Cowan C.E., Pavlou S.P., Allen H.E., Thomas N.A. et Paquin P.R., 1991, Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10, p.1541-1583.

ECB, 1996, *Technical Guidance Documents in support of the Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and the Commission Regulation (EC) 1488/94 on risk assessment for existing substances*, Ispra, Italy, European Chemicals Bureau, 735 p.

Environnement Canada et ministère de l'Environnement du Québec, 1992, *Critères intérimaires pour l'évaluation de la qualité des sédiments du Saint-Laurent*, Environment Canada/Centre St-Laurent/ministère de l'Environnement du Québec, 33 p.

Fairey R., Long E.R., Roberts C.A., Anderson B.S., Phillips B.M., Hunt J.W., Puckett H.R., et Wilson C.J., 2001, An evaluation of methods for calculating mean sediment quality guideline quotients as indicators of contamination and acute toxicity to amphipods by chemical mixtures, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20, p.2276-2286.

Garric J., Baligand M.P., Flammarion P., Gouy V., Montuelle B., et Roulier J.L., 1998, *Étude d'établissement de seuils de qualité pour les sédiments*, Agence de l'Eau Rhin-Meuse/Cemagref, Lyon, FRA, 83 p. + annexes.

Gaudet C.L., Keenleyside K.A., Kent R.A., Smith S.L. et Wong M.P., 1995, How should numerical criteria be used ? The canadian approach, *Human and Ecological Risk Assessment*, 1, p.19-28.

Hoke R.A., Kosian P.A., Ankley G.T., Cotter A.M. et Vandermeiden F.M., 1995, Check studies with *Hyalella azteca* and *Chironomus tentans* in support of the development of a sediment quality criterion for Dieldrin, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14, p.435-443.

Iannuzzi T.J., Bonnevie N.L., Huntley S.L., Wenning R.J., Trunchon S.P. et Tull J.D., 1995, Comments on the use of equilibrium partitioning to establish sediment quality criteria for non ionic chemicals, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14, p. 1257-1259.

Ingersoll C.G., Haverland P.S., Brunson E.L., Canfield T.J., Dwyer F.J., Henke C.E., Kemble N.E. et Mount D.R., 1996a, *Calculation and evaluation of sediment effect concentrations for the amphipod *Hyalella azteca* and the midge *Chironomus riparius**, EPA 905-R96-008, United States Environmental Protection Agency, Chicago Il, 30 p. + annexes.

Ingersoll C.G., Haverland P.S., Brunson E.L., Canfield T.J., Dwyer F.J., Henke C.E., Kemble N.E., Mount D.R. et Fox R.G., 1996b, Calculation and evaluation of sediment effect concentrations for the amphipod *Hyalella azteca* and the midge *Chironomus riparius*, *Journal of Great Lakes Research*, 22, p.602-623.

Jones D.S., Suter II G.W. et Hull R.N., 1997, *Toxicological benchmarks for screening contaminants of potential concern for effects on sediment-associated biota : 1997 revision*, ES/ER/TM-95/R4, 30 p.

Kalf D.F., Crommentuijn T. et Van De P. E.J., 1997, Environmental quality objectives for 10 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 36, p.89-97.

Karickhoff S.W., 1981, Semi-Empirical Estimation of Sorption of Hydrophobic pollutants on Natural Sediments and Soils, *Chemosphere*, 10, p.833-846.

Karickhoff, S.W., 1984, Organic pollutant sorption in aquatic systems, *Journal of Hydraulic Engineering*, 110, p.707-735.

Karickhoff S.W., Brown D.S. et Scott T.A., 1979, Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, *Water Research*, 13, p.241-248.

Koethe H.F. et Bertsch W., 1997, Directive for the handling of dredged material on federal inland waterways in Germany, International Conference on Contaminated Sediments, 1, p.161-170.

Lee B. G., Griscom S.B., Lee J.S., Choi, H.J., Koh C.H., Luoma S.N., et Fisher N.S., 2000a, Influences of dietary uptake and reactive sulfides on metal bioavailability from aquatic sediments, *Science*, 287, p.282-284.

Lee J. S., Lee B.G., Luoma S.N., Choi H.J., Koh C.H. et Brown C.L., 2000b, Influence of acid volatile sulfides and metal concentrations on metal partitioning in contaminated sediments, *Environmental Science and Technology*, 34, p.4511-4516.

Liber K., Call D.J., Markee T.P., Schmude K.L., Balcer M.D., Whiteman F.W. et Ankley G.T., 1996, Effects of acid-volatile sulfide on zinc bioavailability and toxicity to benthic macroinvertebrates: a spiked-sediment field experiment, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, p.2113-2125.

Long E.R., 1992, Ranges in chemical concentrations in sediments associated with adverse biological effects, *Marine Pollution Bulletin*, 14, p.38-45.

Long E.R., Field L.J. et MacDonald D.D., 1998, Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17, p.714-727.

Long E.R., Macdonald D.D., Smith S.L. et Calder F.D., 1995, Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments, *Environmental Management*, 19, p.81-97.

Long, E.R. et Morgan, L.G., 1990, *Potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the national status and trends program*,

NOAA/TM/NOS/OMA-52, National Oceanic and Atmospheric Administration, Springfield, USA, 232 p.

Loring, D. H., 1988, *Normalization of trace metal data. Report of the ICES Working Group on Marine Sediments in Relation to Pollution*, ICES, Doc. C. M. 1998/E:25, Annexe 3.

MacDonald D.D., Carr R.S., Calder F.D., Long E.R. et Ingersoll C.G., 1996, Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters, *Ecotoxicology*, 5, p.253-278.

MacDonald D.D., Smith S.L., Wong M.P. et Mudroch P., 1992, *The development of Canadian Marine Environmental quality guidelines*, Marine International quality series n° 1, 121p.

MacDonald D.D., Ingersoll C.G. & Berger T.A., 2000, Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems, *Arch. Environ. Contam. & Toxicol.*, 39(1), p.20-31.

OSPAR, 1998, *Ecotoxicological assessment criteria endorsed by OSPAR 1997 for trace metals, PCB, PAHs, TBT and some organochlorine pesticides*, ad hoc working group on monitoring, MON 98/2/Info.2-E, 2p.

Oudin L.C. et Maupas D., 1999, *Système d'évaluation de la qualité de l'eau des cours d'eau. Rapport de présentation SEQ-Eau (version1)*, 2 volumes d'annexes, Études des Agences de l'Eau n°64, ministère de l'Aménagement du territoire et de l'Environnement, direction de l'Eau.

Persaud D., Jaagumaji R. et Hayton A., 1992, *Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario*, ISBN 0-7729-9248-7, Ontario Ministry of the Environment, Water Resources Branch, Toronto, CAN, 23 p.

Robbe D., 1989, Stratégie d'évaluation échelle spatio-temporelle, relation entre les sites d'immersion et les zones de sédimentation, in *Actes du séminaire international sur les aspects environnementaux liés aux activités de dragages*, Nantes, 27 novembre-1^{er} décembre 1989, p.335-346.

Shea D., 1988, Developing national sediment quality criteria, *Environmental Science and Technology*, 22, p.1256-1261.

Sibley P.K., Ankley G.T., Cotter A.M. et Leonard E.N., 1996, Predicting chronic toxicity of sediments spiked with zinc: an evaluation of the acid-volatile sulfide model using a life-cycle test with the midge *Chironomus tentans*, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, p.2102-2112.

- Smith S.L., MacDonald D.D., Keenleyside K.A. et Gaudet C.L., 1996a, The development and implantation of Canadian Sediment Quality Guidelines, *Development and Progress in Quality Assessment : Rationale, Challenges, Techniques & Strategies*, p.233-249.
- Smith S.L., Macdonald D.D., Keenleyside K.A., Ingersoll C.G. et Field L.J., 1996b, A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems, *Journal of Great Lakes Research*, 22, p.624-638.
- Swartz R.C., 1999, Consensus sediment quality guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18, p.780-787.
- Swartz R.C., Cole F.A., Lamberson J.O., Ferraro S.P., Schults D.W., Deben W.A., Il H.L. et Ozretich R.J., 1994, Sediment toxicity, contamination and amphipod abundance at a DDT and Dieldrin-contaminated site in San Francisco Bay, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13, p.949-962.
- Swartz R.C., Schults D.W., Ozretich R.J., Lamberson J.O., Cole F.A., DeWitt T.H., Redmond M.S. et Ferraro S.P., 1995, Σ -PAHs : a model to predict the toxicity of polynuclear aromatic hydrocarbon mixtures in field-collected sediments, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14, p.1977-1987.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1992, *Sediment Classification. Methods Compendium*, EPA 823-R-92-006.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1993a, *Sediment quality criteria for the protection of benthic organisms : Endrin*, Epa-822-R-93-016.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1993b, *Sediment quality criteria for the protection of benthic organisms : Acenaphthene*, Epa-822-R-93-013.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1993c, *Sediment quality criteria for the protection of benthic organisms : Dieldrin*, Epa-822-R-93-015.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1993d, *Sediment quality criteria for the protection of benthic organisms : Fluoranthene*, Epa-822-R-93-012.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1993e, *Sediment quality criteria for the protection of benthic organisms : Phenanthrene*, Epa-822-R-93-014.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1997, *The incidence and severity of sediment contamination in surface waters of the United States*, volume 2, Data Summaries for areas of probable concern, EPA-823-R-97-007, Epa.

U.S. Environmental Protection Agency, 1998, *EPA's Contaminated Sediment Management Strategy*, EPA-823-R-98-001, U.S. Environmental Protection Agency.

U.S. Environmental Protection Agency/USACE, 1998, *Evaluation of Dredged Material proposed for Discharge in Waters of the US – Inland Testing Manual*, EPA 823-B-98-004.

Van De Plassche E.J., Polder M.D. et Canton J.H., 1992, *Maximum permissible concentrations for water, sediment and soil derived from toxicity data for nine trace metals*, National Institute Of Public Health and the Environment, Report n° 679101002. 93 p.

Van Der Gaag M.A., Stortelder P.B.M., Van Der Kooij L.A. et Bruggeman W.A., 1991, Setting environmental quality criteria for water and sediment in The Netherlands: a pragmatic ecotoxicological approach, *European Water Pollution Control*, 1, p.13-20.

Van Der Kooij, L.A., Van De Meent, D., Van Leeuwen, C.J. et Bruggeman, W.A., 1991, Deriving quality criteria for water and sediment from the results of aquatic toxicity tests and product standards: application of the equilibrium partitioning method, *Water Research*, 25, p.697-705.

Wang F. et Chapman P.M., 1999, Biological implications of sulfide in sediment- a review focusing on sediment toxicity, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18, p.2526-2532.

Zarull M.A., Hartig J.H. et Maynard L., 1999, *Ecological benefits of contaminated sediment remediation in the Great Lakes basin*, Sediment Priority Action Committee Great Lakes Water Quality Board, August, 1999, 44 p.

Les sédiments sont une composante fondamentale et complexe des écosystèmes aquatiques, car ils participent à leur diversité physique, chimique et biologique ainsi qu'à leur fonctionnement. Il est donc essentiel pour élaborer de meilleures règles de gestion des hydrosystèmes, de comprendre les mécanismes fonctionnels et le rôle de l'écosystème sédiment vis-à-vis de la qualité chimique des milieux aquatiques, vis-à-vis des organismes (bactéries, invertébrés, macrophytes, poissons...), mais également vis-à-vis du transport et de la redistribution des polluants. Cet ouvrage rassemble donc différentes approches d'équipes de recherche du Cemagref contribuant à une meilleure connaissance de la dynamique physico-chimique des sédiments et de leurs effets biologiques sur les milieux aquatiques.

ISBN 2-85362-607-5

Prix : 38 € TTC

