

Devenir et spéciation des contaminants métalliques

J.L. Gonzalez

DEL/PC IFREMER. La Seyne/mer

gonzalez@ifremer.fr



Généralités métaux

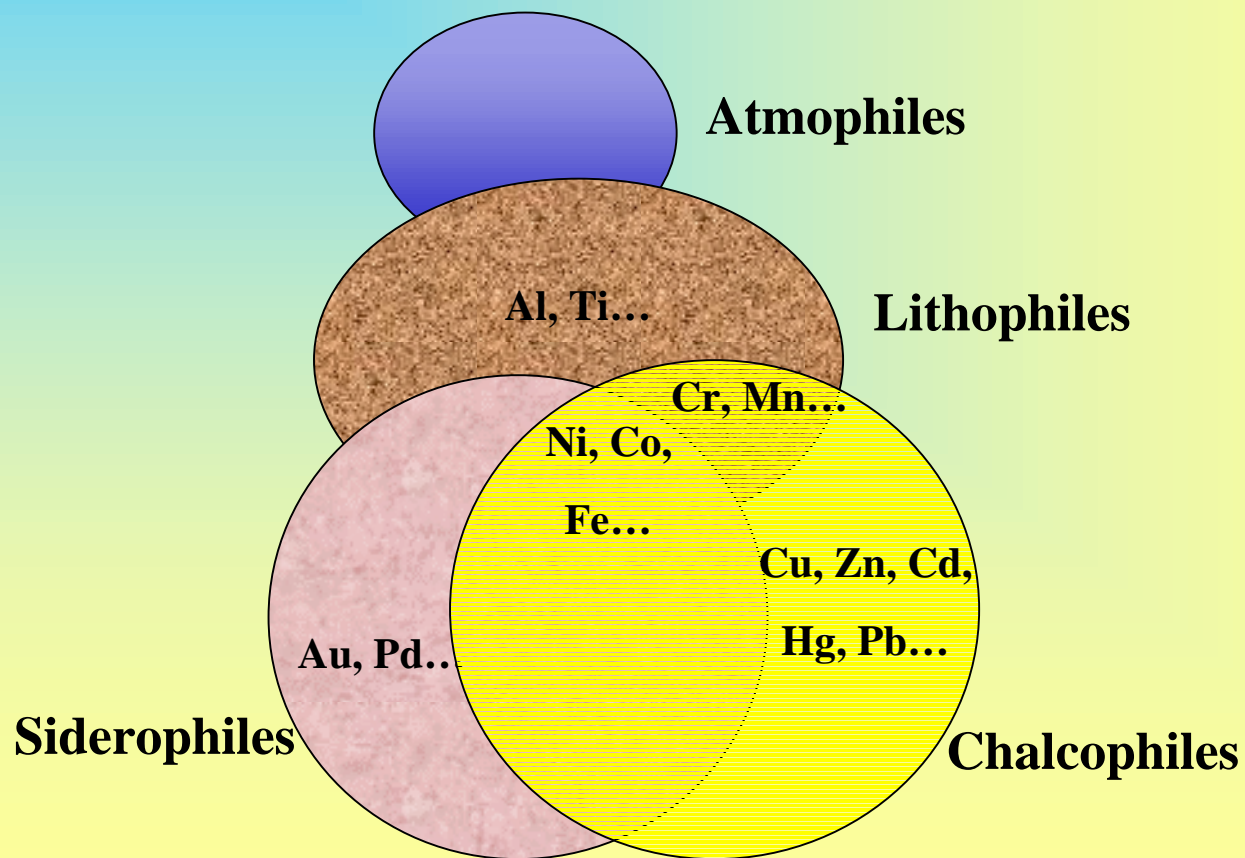
Voir un bon manuel de Chimie

**Métaux en milieu aquatique: Voir STUMM W. et MORGAN J.J. (1981). Aquatic chemistry, Wiley, New-York, 2nd edn, 780 p
C'est un très bon livre**



Généralités métaux

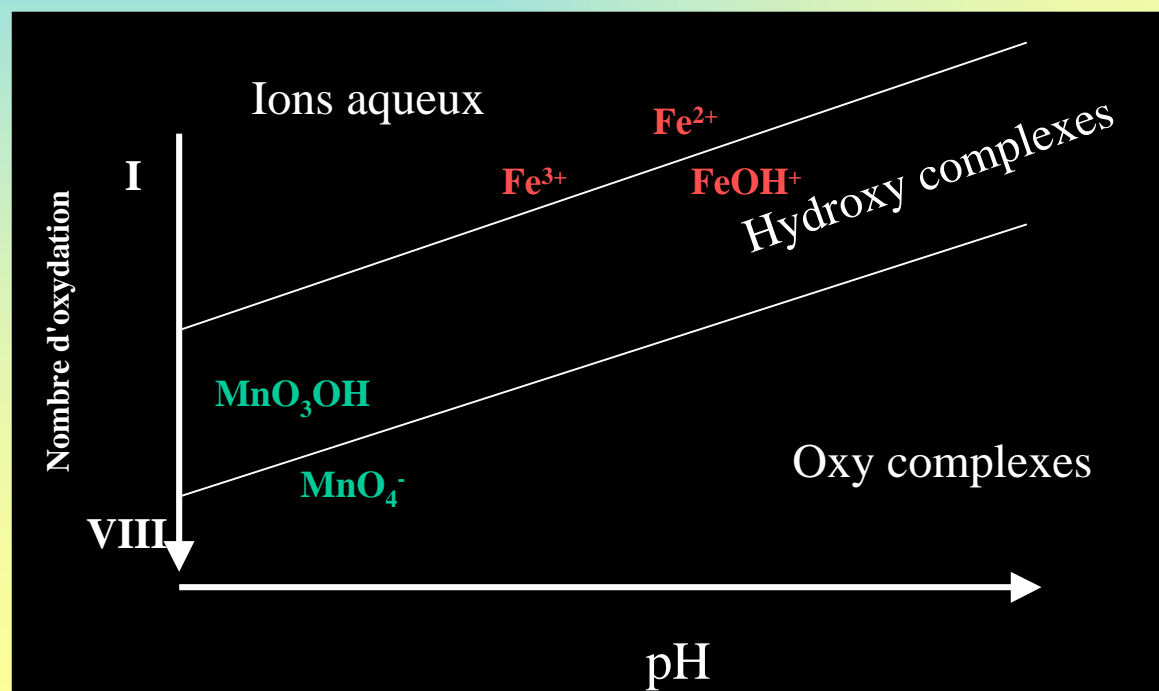
- **Classification périodique de Mendeleïev: propriétés chimiques**
- **Classification de Goldsmidt: propriétés géochimiques**



Généralités métaux

- Classification de Goldsmidt: propriétés géochimiques
- Classification d'après chimie de coordination

Exemple:



- Colonne d'eau: oxygène, particules-
Réactions majeures: complexation,
AB(AD)sorption..

Stumm W. and Morgan J.J. (1996). Aquatic Chemistry.
Wiley-Interscience, NY.



ABsorption



ADsorption



- **Colonne d'eau: oxique, particules-
Réactions majeures: complexation,
AB(AD)sorption...**

Stumm W. and Morgan J.J. (1996). Aquatic Chemistry.
Wiley-Interscience, NY.

- **Colonne sédimentaire: oxique à anoxique,
particules +++
Réactions majeures: dissolution,
précipitation...**

Berner R.A

- 1971: Principles of Chemical Sedimentology.
- 1980: Early diagenesis: a theoretical approach.

✓ Etude du cycle biogéochimique des contaminants et gestion de l'environnement:

⇒ Objectifs majeurs = Comprendre et Prévoir le comportement des contaminants dans le milieu et les mécanismes de transfert dans les chaînes trophiques



Les difficultés:

- ✓ Les milieux naturels: «on y trouve de tout et tout y est possible»
- ✓ La plupart des contaminants - **Eléments traces** de comportement **non-conservatif** (notamment les métaux): échanges dissous - particules régis par différents paramètres et variables
- ✓ Mesures des concentrations «opérationnelles» (dissous / particulaire):
 - ⇒ donnent quelques informations sur la **réactivité** (mode de transport, échanges $D \Leftrightarrow P \dots$)
 - ⇒ ne donnent que peu d'informations sur la **biodisponibilité** (**toxicité**)



Relations Propriétés/ Réactivité/ Organismes

Ces caractéristiques vont conditionner une partie du comportement des contaminants

Hydrophiles:
principalement métaux

Hydrophobes:
principalement molécules
organiques

Schématiquement:

K_d < **K_d** Affinité +++ pour la M.O.P

$$K_d = \frac{[\text{contaminant dans les particules}]}{[\text{contaminant dans la phase dissoute}]}$$

Hydrophiles:
principalement métaux

Hydrophobes:
principalement molécules
organiques

Mode de transport dominant:

Phase dissoute
et Particules

Particules

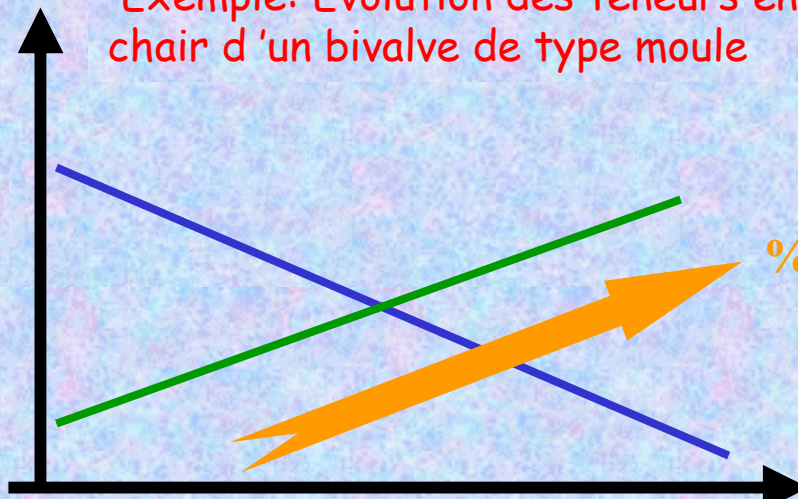
Voie de « contamination » dominante:

Phase dissoute
et Particules

Particules

Exemple: Evolution des teneurs en contaminants dans la
chair d'un bivalve de type moule

[contaminant] /
g p.s.



% de tissus « gras »

Période de repos sexuel

Spéciation (*s. stricto*) ≈ Distribution d 'un élément en différentes «espèces» physico-chimiques

 Spéciation (*s. ambigu*) ≈ Technique analytique ou expérimentale ayant servi à définir «opérationnellement» une ou plusieurs espèces d 'un élément donné

Lien direct

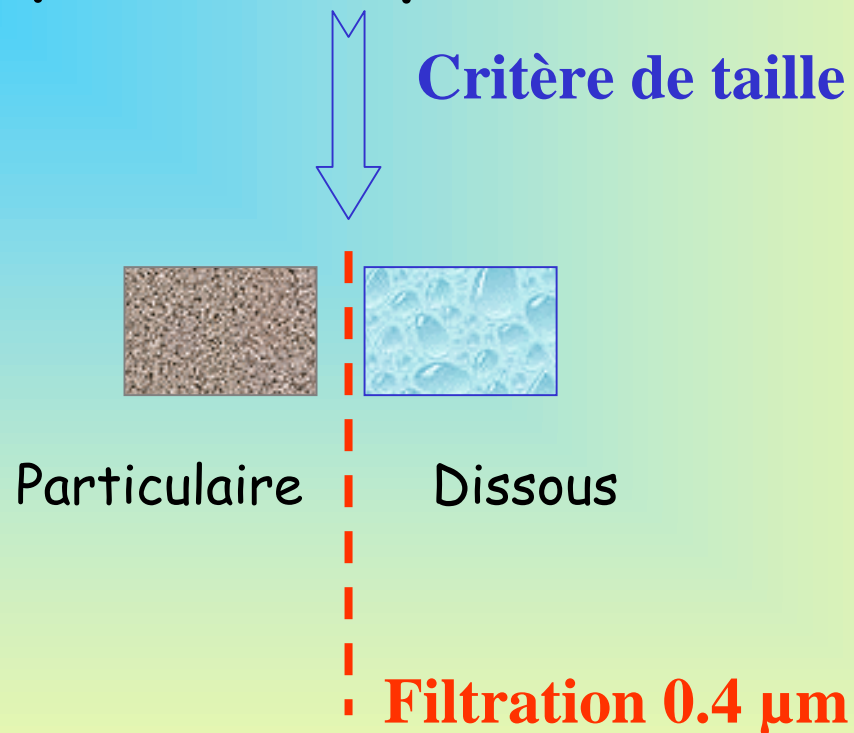
Biodisponibilité ≈ Forme ou «espèce» sous laquelle un élément est «accessible» pour un organisme

La notion de spéciation n'est pas uniquement utile pour comprendre les problèmes de biodisponibilité:

- ⇒ *La réactivité: interactions Variables environnementales / Processus possibles*
- ⇒ *Prévision des effets d'une modification du milieu*
- ⇒ *Choix et optimisation d'une méthode de traitement de rejets*
- ⇒ *Interprétation des données issues des réseaux de surveillance (organismes intégrateurs)*
- ⇒ *...etc*

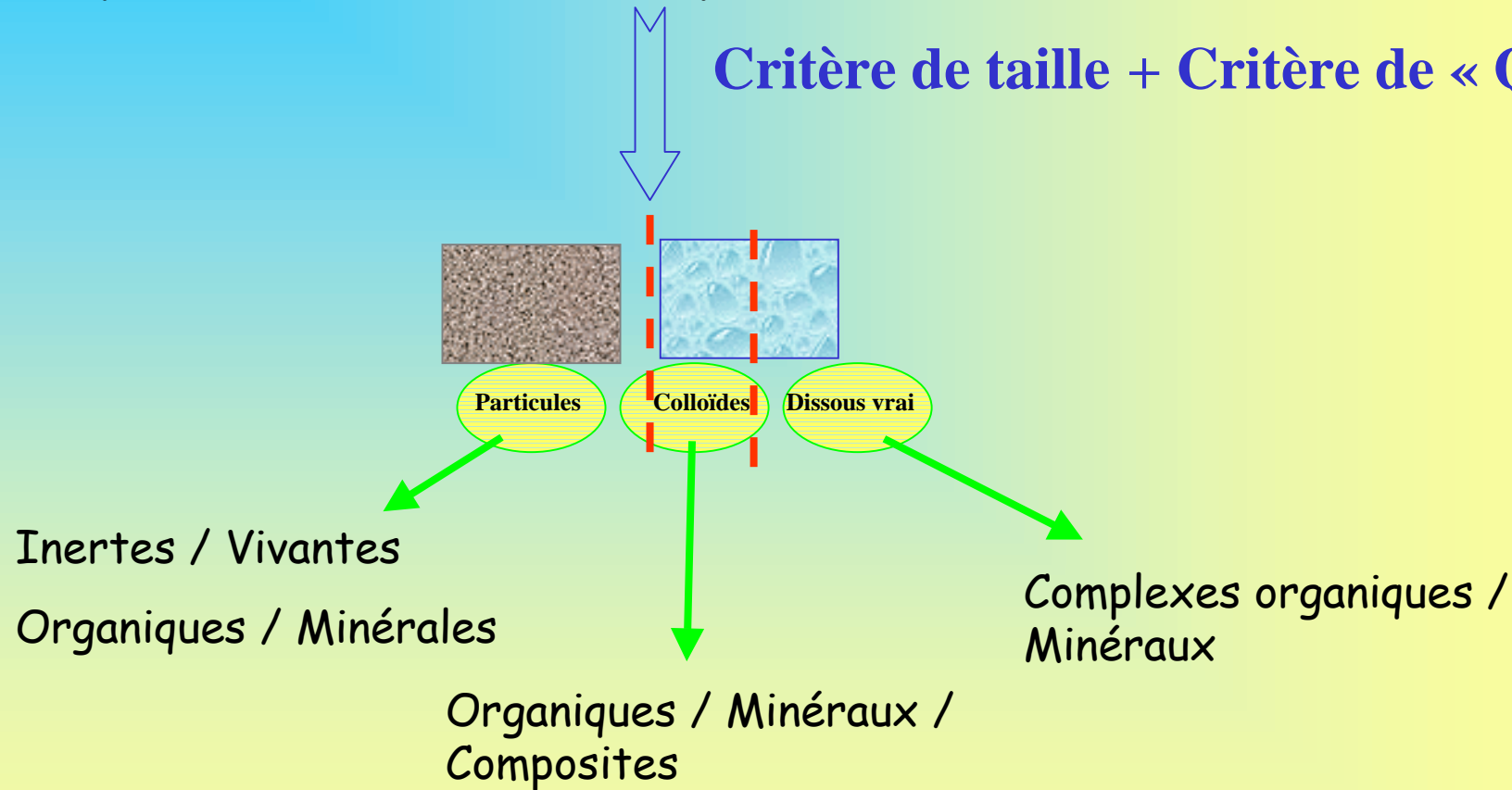


«Systématique» de la spéciation:



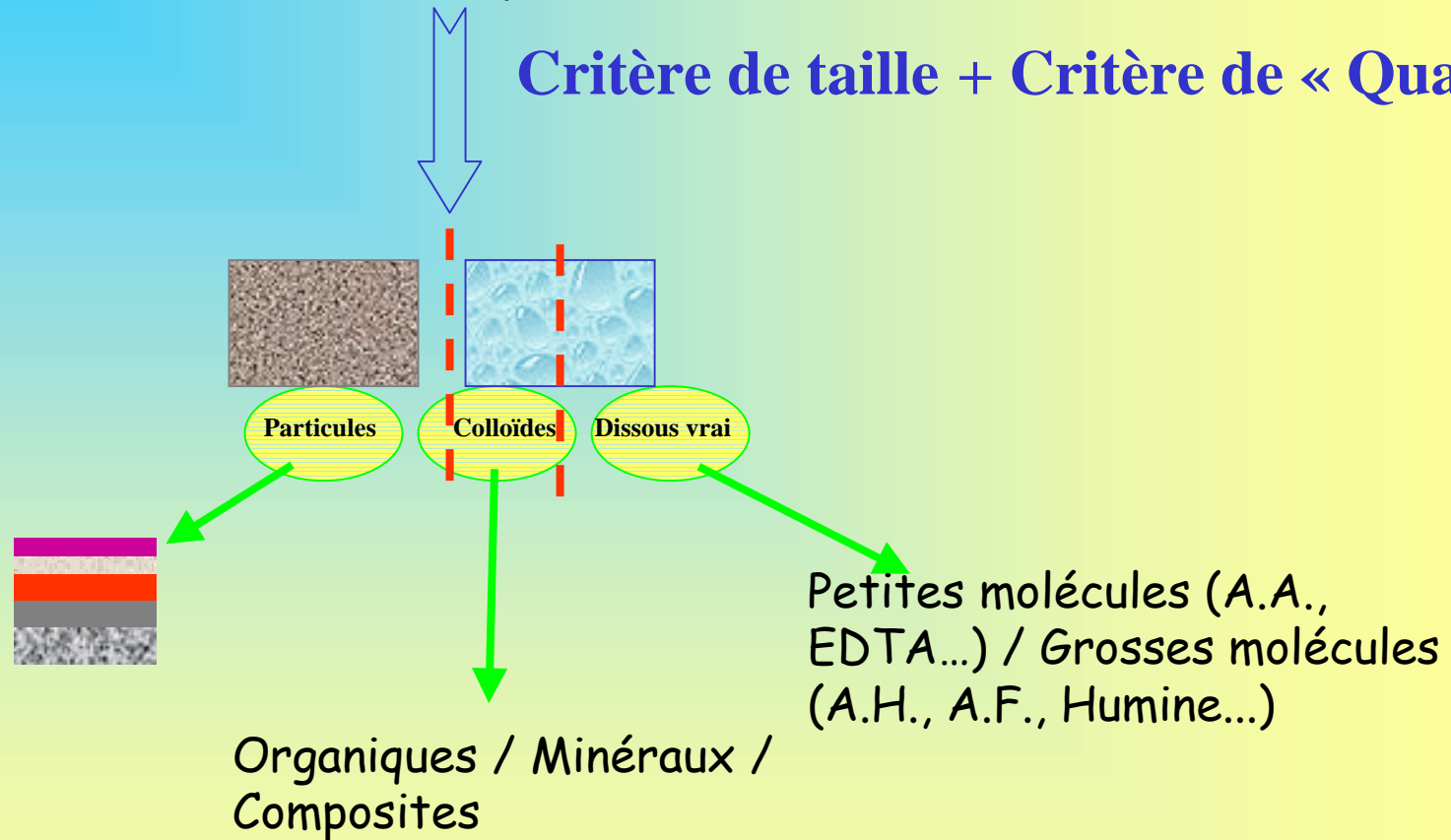
«Systématique» de la spéciation:

Critère de taille + Critère de « Qualité »

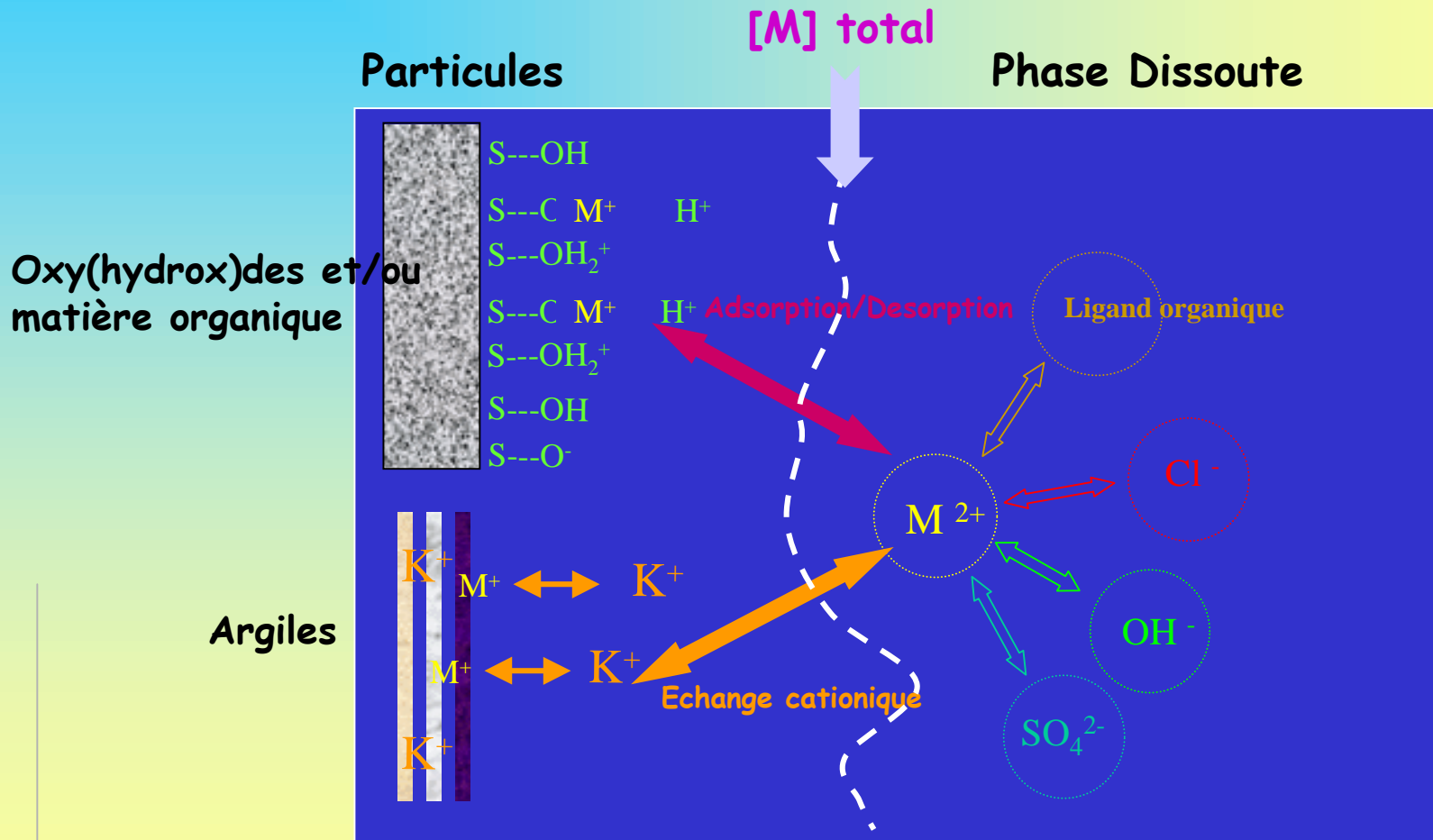


«Systématique» de la spéciation:

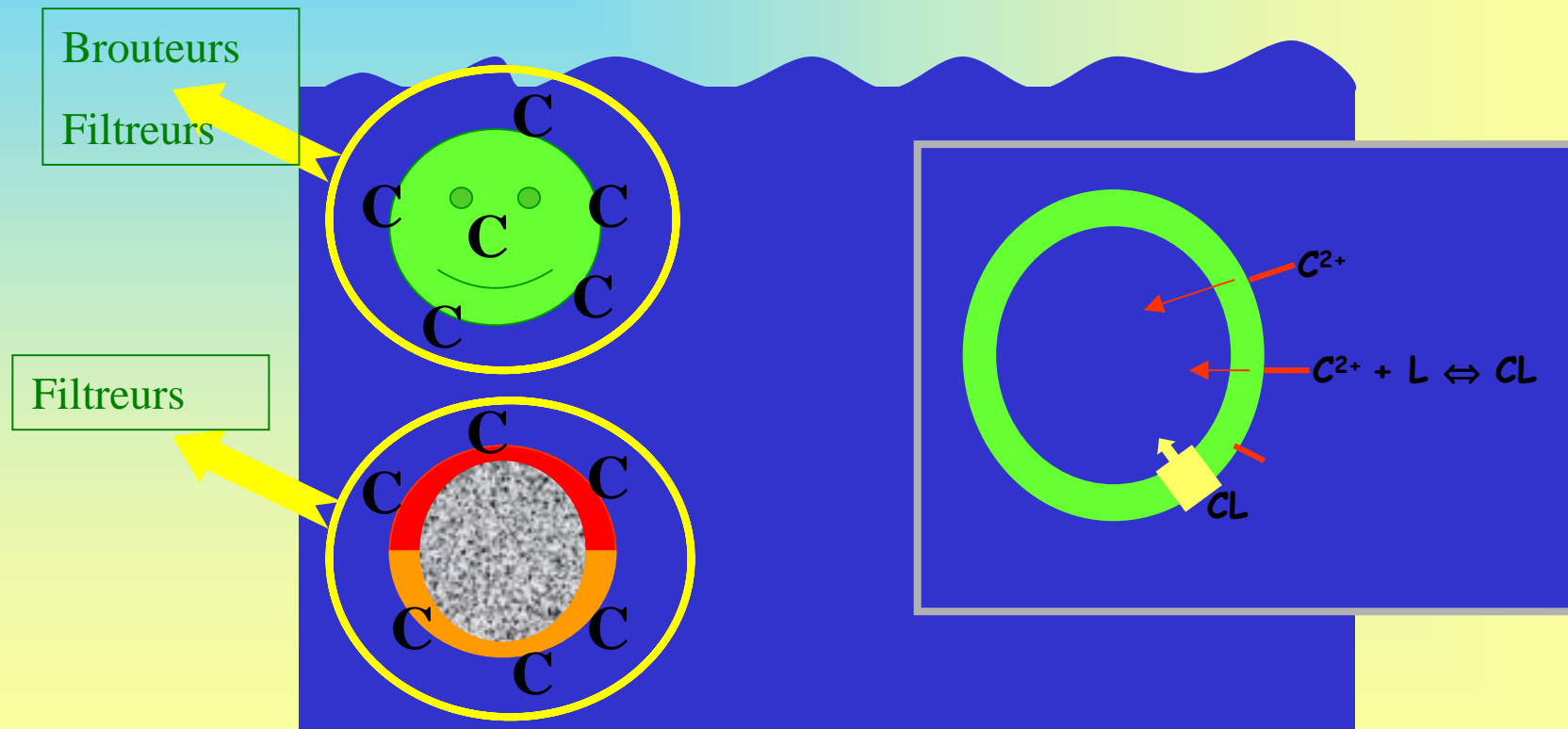
Critère de taille + Critère de « Qualité »

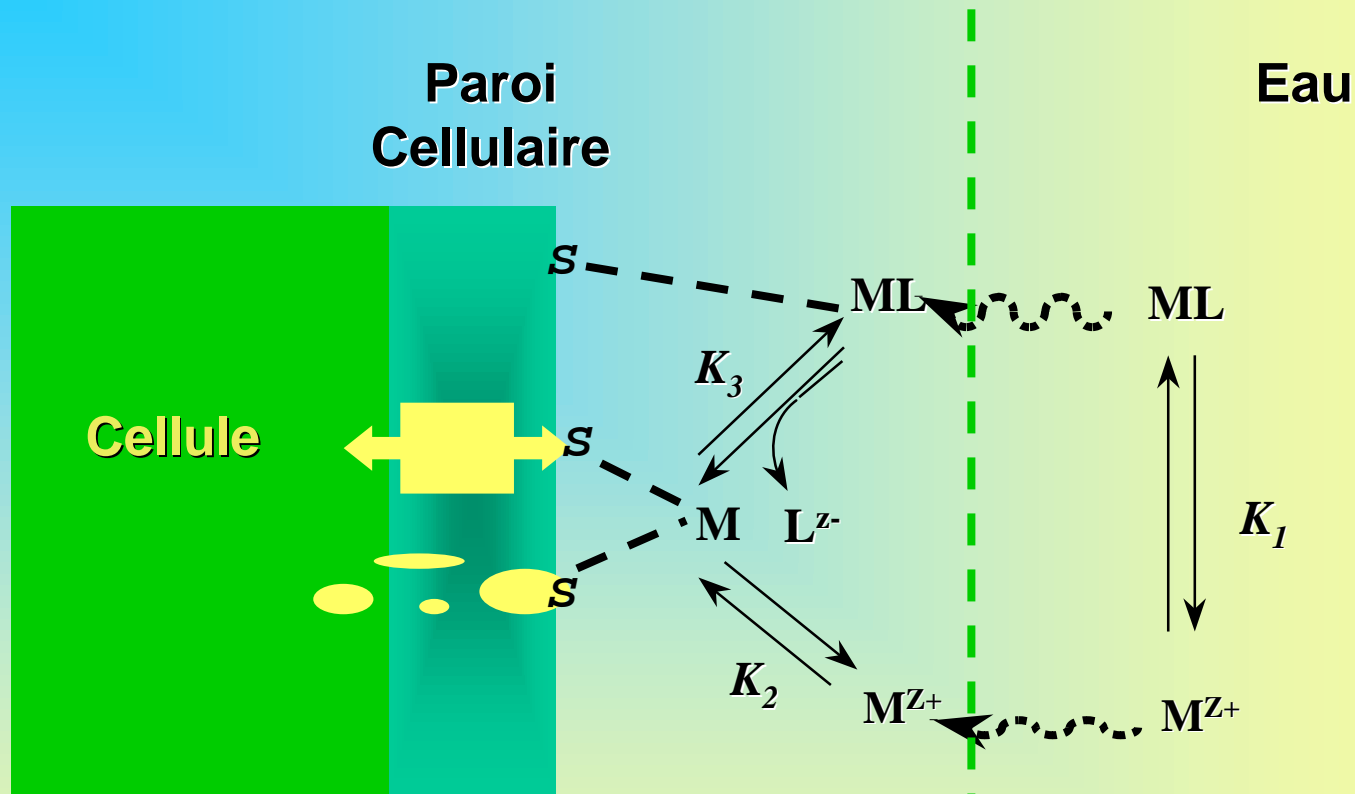


Exemple: Spéciation d'un cation métallique



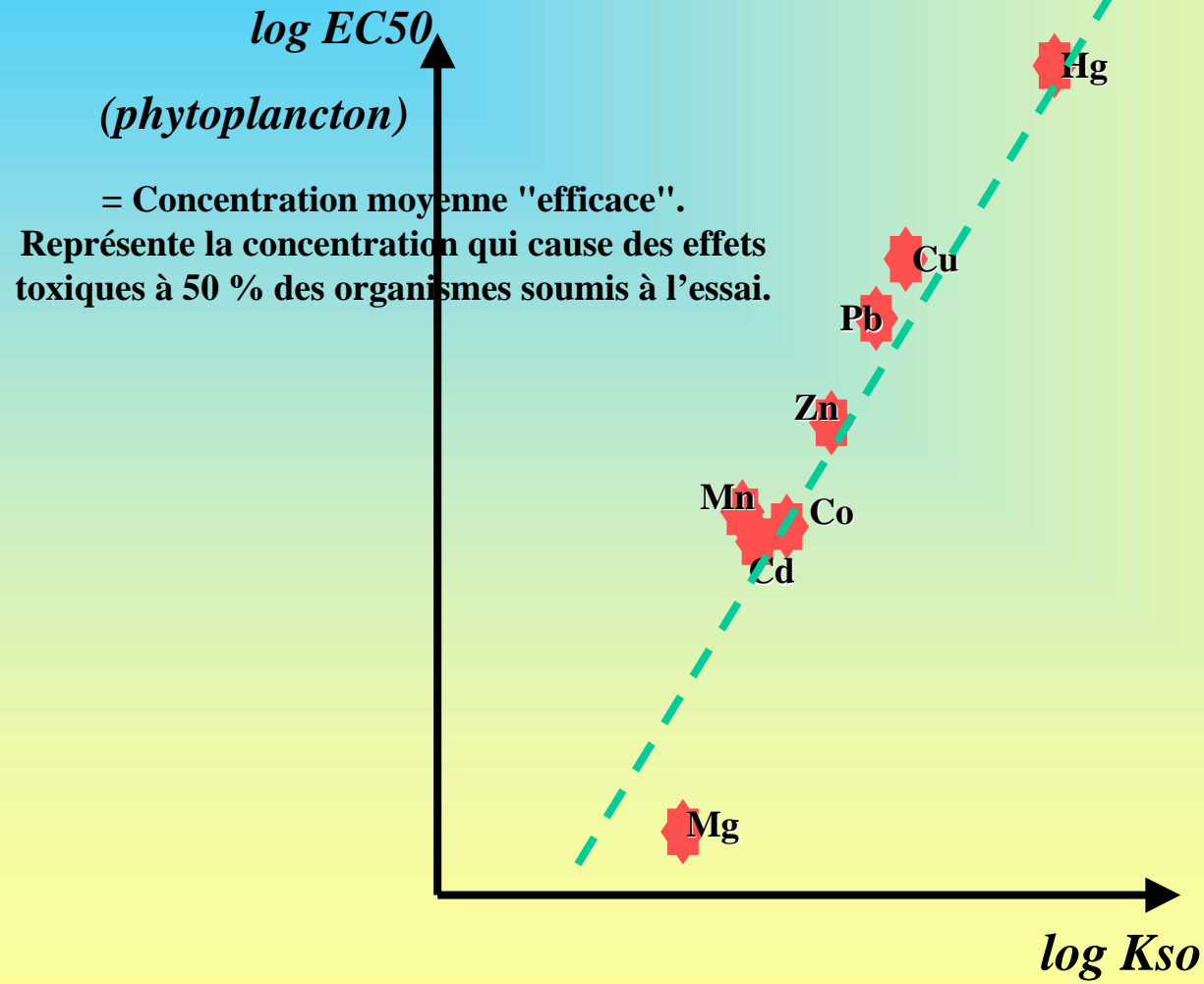
Relations Spéciation / Biodisponibilité: exemple des cations métalliques





- Certains complexes métalliques sont assimilables par des canaux spécifiques (B12, sidérophores...)
- Pas d'absorption: s'il y a formation de complexes ternaires de surface stables L-M-S-

Relation entre le produit de solubilité d'hydroxydes métalliques et toxicité [In Fisher (1986)]



Ex: Métaux / Phytoplancton

☺ **Co-facteurs dans réactions de synthèse (proteines) :**
Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Mo, Ni...

☠ **Inhibiteurs (en fonction de la concentration):**

Pb, Ag, Hg...
Cu, Ni, Zn

↓ Concentration ↗



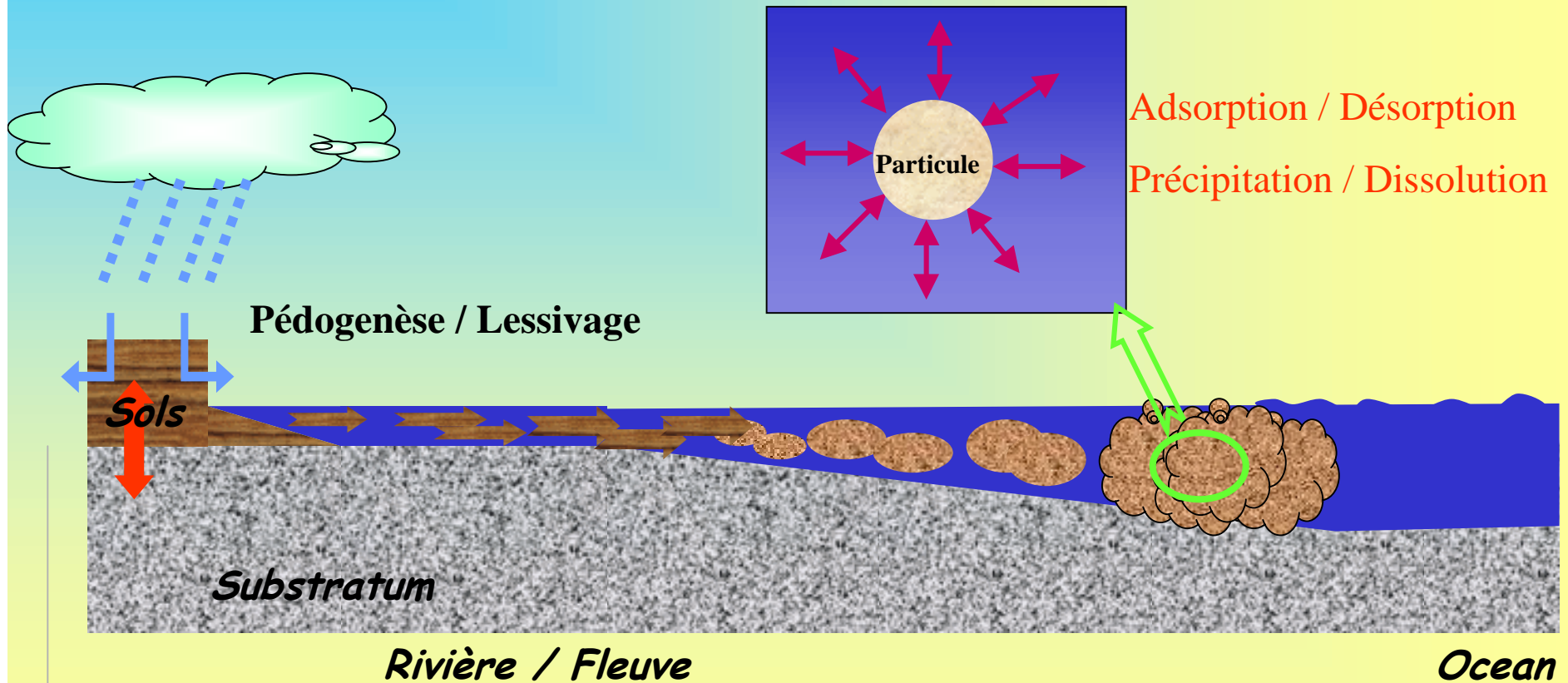
La spéciation c'est «Dynamique»

Les processus de «changement» couvrent une large gamme de temps et sont souvent réversibles:

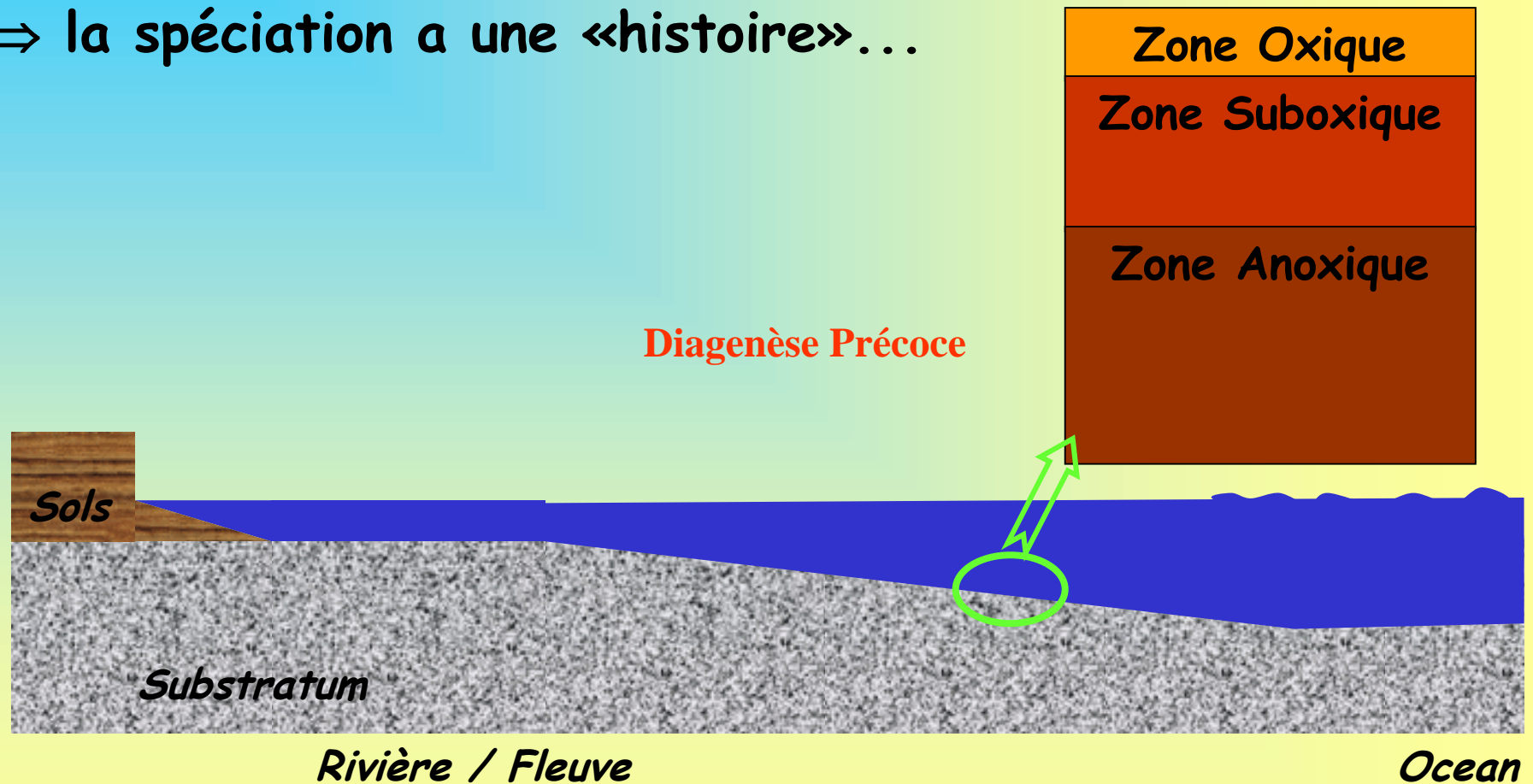
- équilibre quasi-instantané (adsorption métaux...)
- réactions «rapides » (floculation, désorption, hydrolyse...)
- réactions «lentes» (minéralisation de la M.O., dissolution...)



La spéciation c'est une «suite continue» de processus dans un continuum environnemental
⇒ la spéciation d'un contaminant a une «histoire»...



La spéciation c'est une «suite continue» de processus dans un continuum environnemental
⇒ la spéciation a une «histoire»...



Diagénèse Précoce :

Premières transformations (d'origine physique, chimique, biologique) conduisant à la consolidation du sédiment.

Moteur principal:

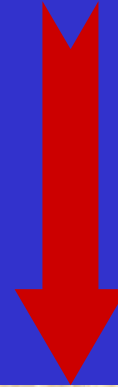
Dégradation de la matière organique associée aux particules qui sédimentent.

Ce processus induit de forts gradients redox dans la colonne sédimentaire.

Quel est le rôle de la diagénèse précoce sur le devenir des contaminants:

- colonne sédimentaire = piège définitif ?
- solubilisation de certains contaminants et flux vers la colonne d'eau sous des formes plus biodisponibles

Sédimentation: particules
composées principalement de
matière organique et d'oxydes



Colonne d'eau

Sédiments



Enfouissement des particules lié à la sédimentation

Colonne d'eau

Sédiments

Zone Oxique

Zone Suboxique

Zone Anoxique

Dégradation de la matière organique au cours de l'enfouissement (utilisation de différents oxydants). Création d'un gradient REDOX

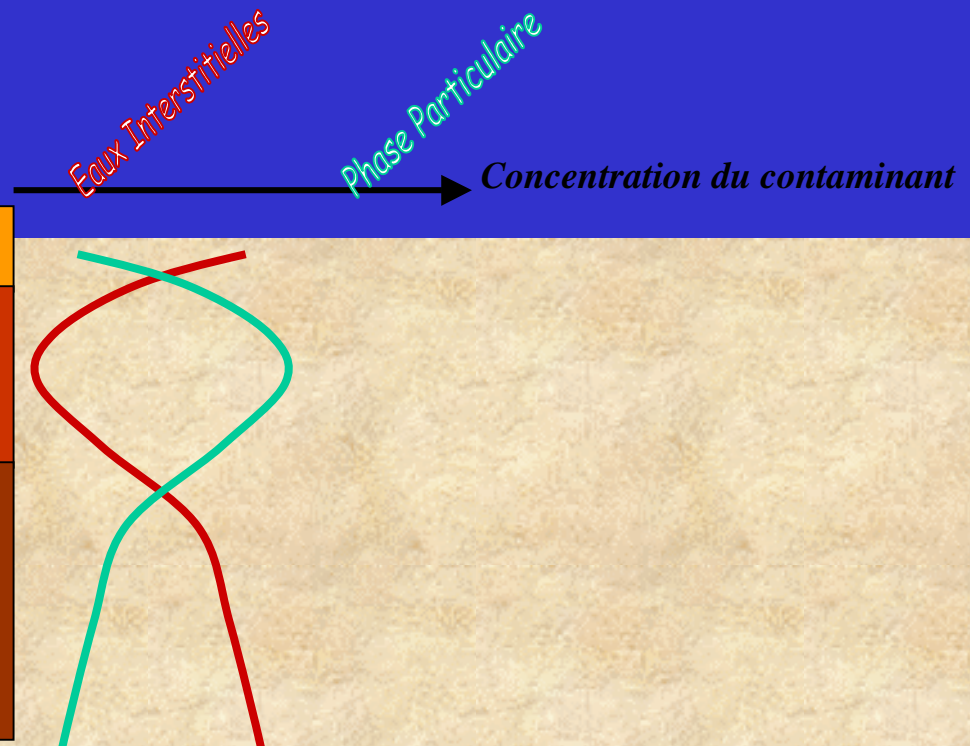
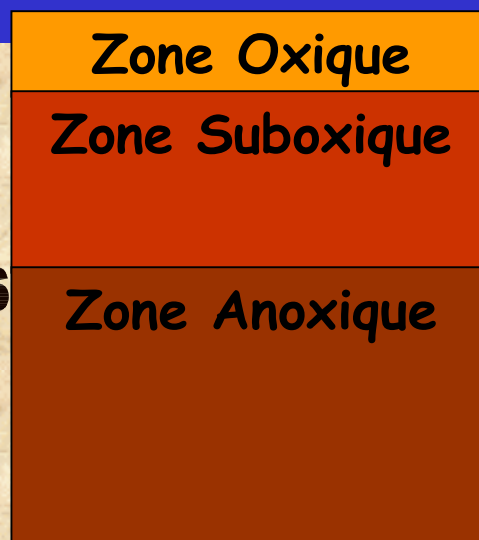
Schématiquement, le comportement des contaminants sera lié aux conditions REDOX et à la nature de phase géochimique avec laquelle ils intègrent la colonne sédimentaire

Les éléments associés aux phases géochimiques *réduites* (matière organique, sulfures..) seront solubilisés en zone **oxique** et précipiteront en zone **anoxique**

Tandis que ceux qui sont associés à des phases **oxydées** (oxydes et hydroxydes minéraux) seront solubilisés en zone **anoxique** et précipiteront en zone **oxique**

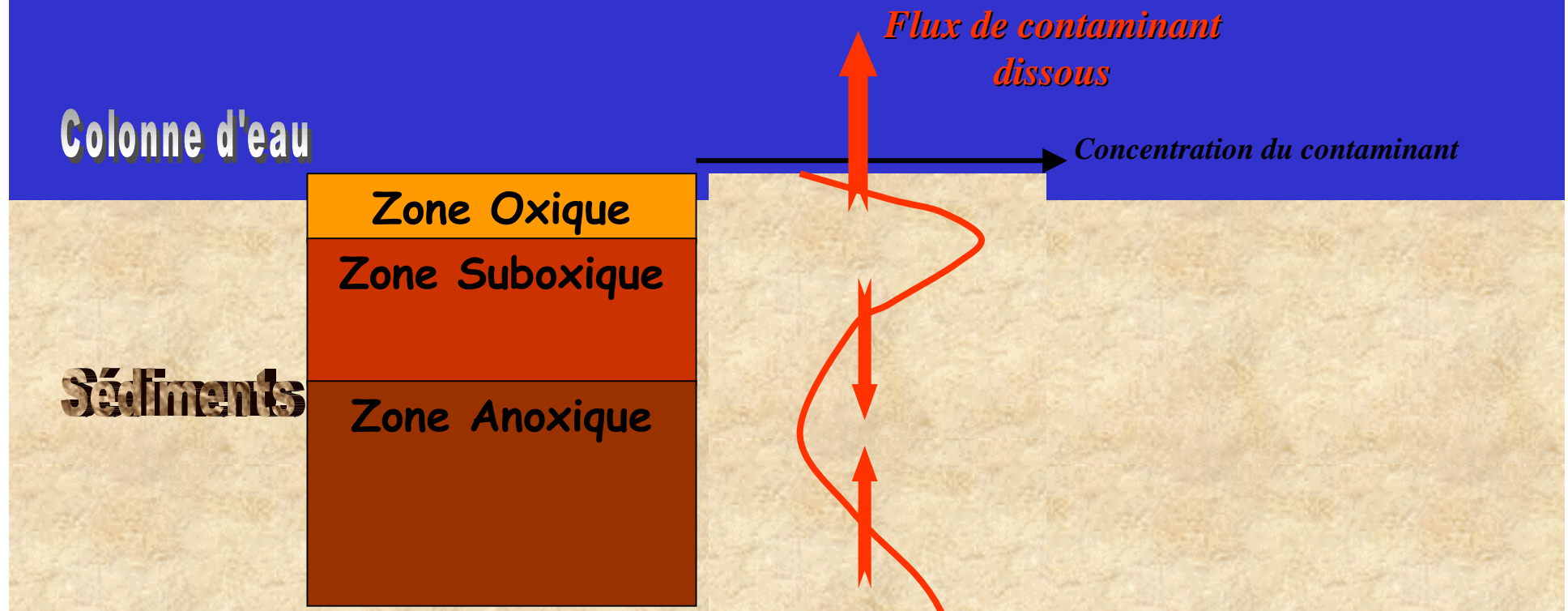
Colonne d'eau

Sédiments



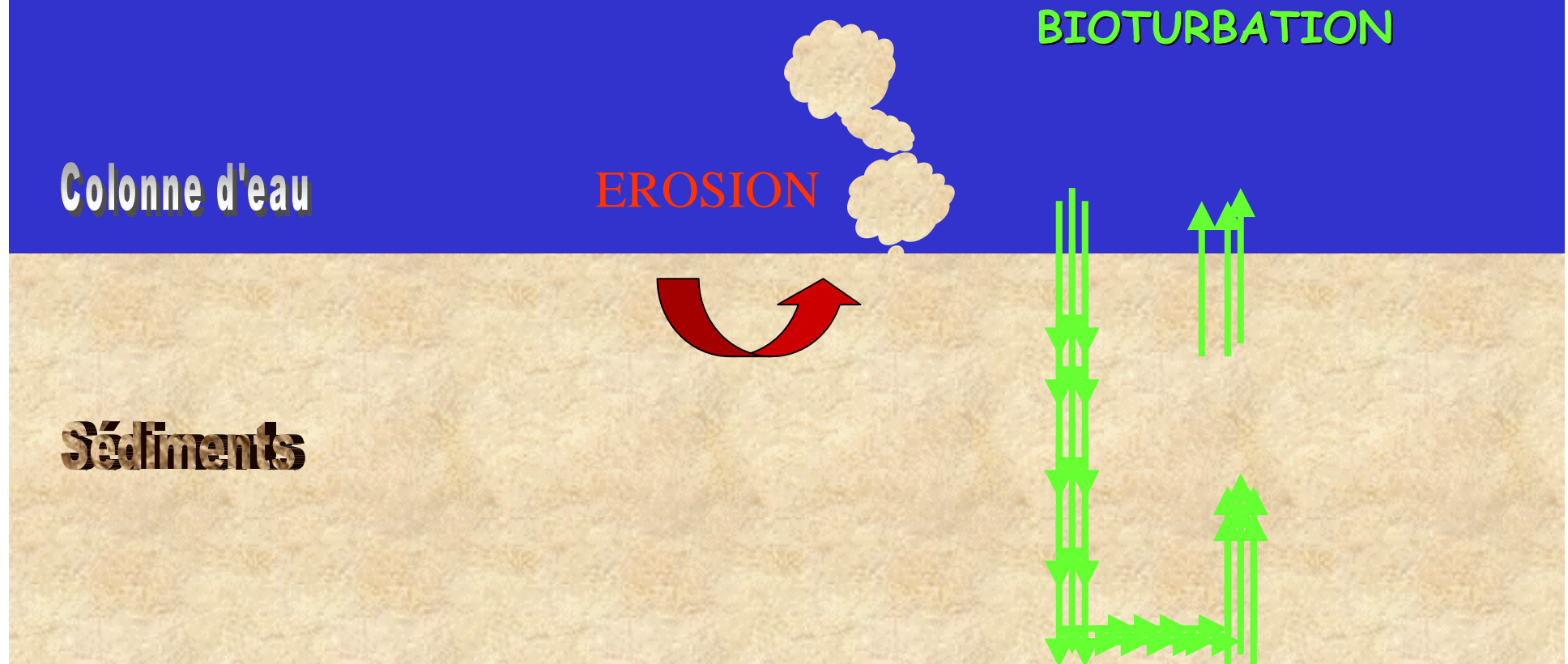
Les gradients de concentrations résultants induiront des flux diffusifs

Ce recyclage dans les sédiments, peut, pour certains éléments et dans certaines conditions, constituer une source importante de contaminant sous forme dissoute.

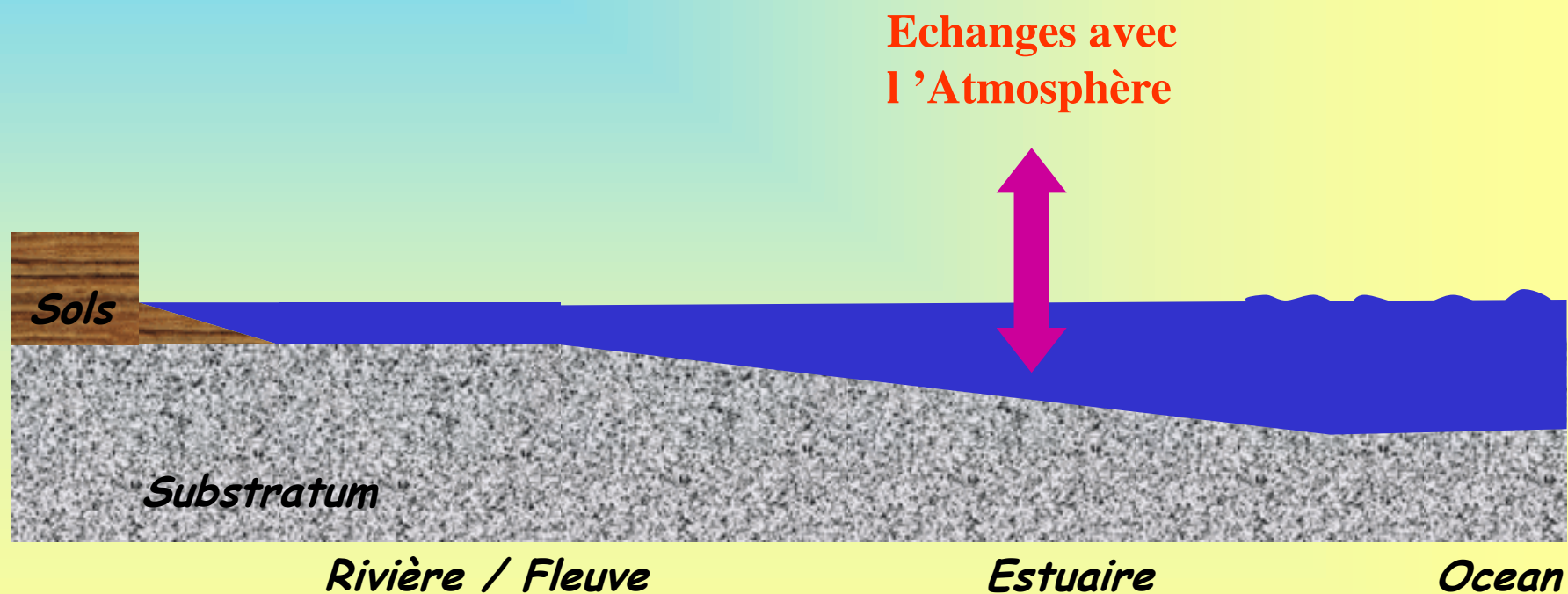


Certains processus connexes

peuvent avoir beaucoup d'importance en terme de flux ou de spéciation:



La spéciation c'est une «suite continue» de processus dans un continuum environnemental
⇒ la spéciation a une «histoire»...



L'exemple du cadmium dans l'estuaire de la Seine

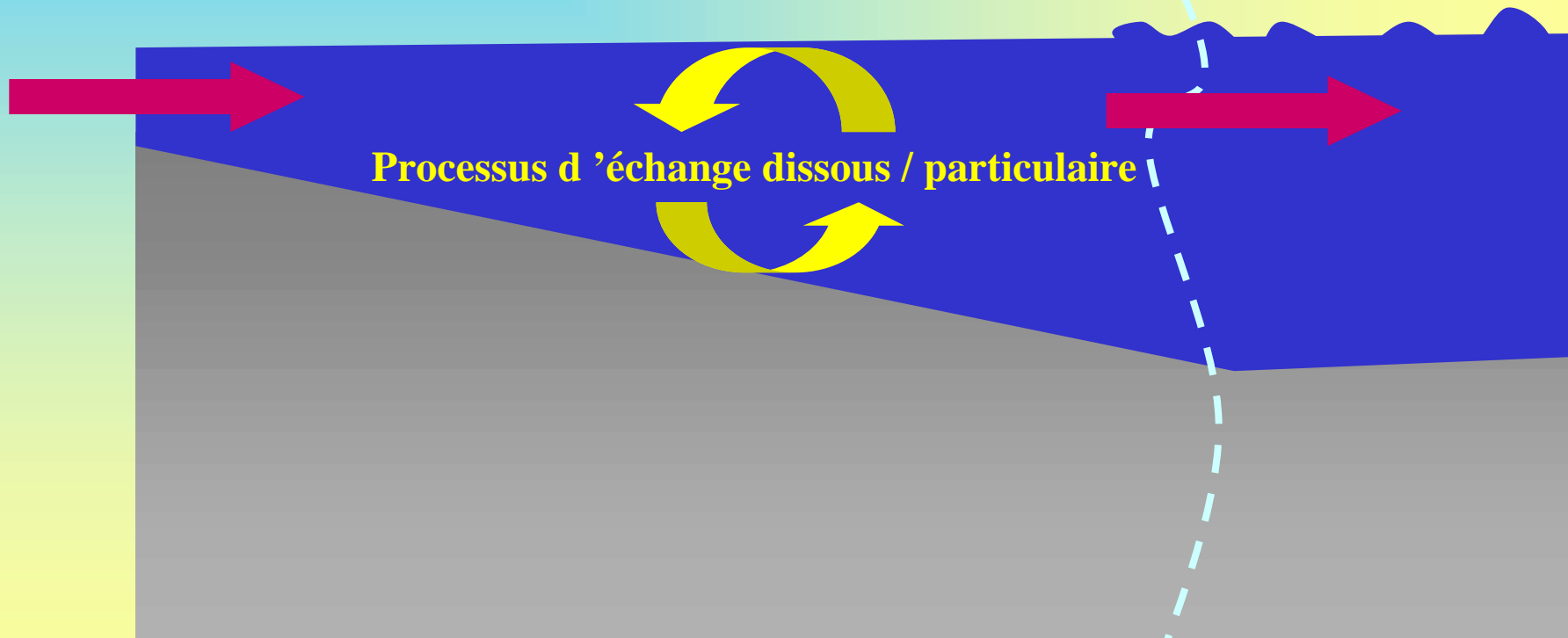
Entrée: 90% sous forme particulaire

10% sous forme dissoute

Biodisponibilité

Sortie: 10% sous forme particulaire

90% sous forme dissoute



Fleuve

Estuaire

Ocean

Les Outils

Analytiques et expérimentaux: 2 types d'informations

- sur les «variables explicatives» qui vont contrôler la réactivité des contaminants.

Par ex, pour un milieu donné: caractérisation de la nature des ligands organiques présents, type et concentration des groupements fonctionnels, propriétés acido-basiques...

Avantage: généralisation possible pour tous les contaminants



Les Outils

Analytiques et expérimentaux: 2 types d'informations

- sur les contaminants eux-mêmes

Par ex, pour un contaminant donné: fraction associée aux colloïdes en fonction des conditions du milieu...

Avantage: Information sur la nature des processus en jeu et des variables clés



Les Outils

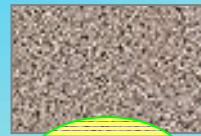
Analytiques et expérimentaux: Quelques exemples

1er écueil: Techniques d'échantillonnage, de séparation et de concentration



Les Outils

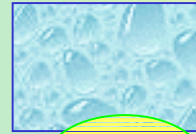
Analytiques et expérimentaux: Quelques exemples



Particules



Extractions séquentielles
Titrages acido-basiques
Utilisation de traceurs radioactifs
Microscopie
etc



Dissous



Polarographie (ASV, CSV...)
Chromatographie
Fluorescence
DGT
...

→ La modélisation

Les manques et les domaines à creuser

- Explorer les 2 "nébuleuses":

Particules naturelles: propriétés génériques et pertinentes

Matière organique Naturelle

M.O.N.= toute la matière organique présente dans le système étudié - organismes vivants - composés d'origine anthropique

= mélange complexe



Deux certitudes:

- Dans le milieu aquatique (eaux marines, eaux douces et eaux de transition) environ 80 % des composés constituant la N.O.M. ne sont pas connus

- Le rôle de cette inconnue est connu !!

Il peut être majeur en ce qui concerne la biodisponibilité et la toxicité des contaminants

