



ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA TERRE



université
**PARIS
DIDEROT**
PARIS 7



Sujet proposé pour un début de contrat en Octobre ou Novembre 2011

TITRE du SUJET : VULCAIN - VULnérabilité et Cycles biogéochimiques des métaux en Seine.

Directeur (trice) :

Benedetti Marc, Professeur, benedetti@ipgp.fr

Co-directeur (trice) / Co-encadrant(e) :

Gelabert , Alexandre MCF, gelabert@ipgp.fr

Equipe d'accueil : à préciser et supprimer la ligne inutile

IPGP- Equipe de géochimie des eaux – UMR7154

Financement : **Bourse Région IdF DIM R2DS**

*Plus de renseignement voir : <http://ed109.ipgp.fr>, Rubrique : Offres_de_thèse
Il est indispensable de faire acte de candidature sur le site de l'Ecole doctorale*

Développement du Sujet : (1 à 2 pages)

De fortes quantités de métaux sont émises vers la Seine et ses affluents, notamment des apports industriels estimés à 0,016 t/an de Cadmium, 4 t/an de Cuivre, 1t/an de Plomb et 34,6t/an de Zinc avec pour ce dernier des maxima annuels pouvant atteindre 70t/an. Les flux d'exportation de ces métaux à l'estuaire sont de 1,75 t/an de Cadmium, 84 t/an de Cuivre, 87,5 t/an de Plomb et 315 t/an de Zinc pour la fraction particulaire et serait de 0,44 t/an de Cadmium, 25 t/an de Cuivre, 9 t/an de Plomb et 135 t/an de Zinc pour la fraction dissoute. Ces données montrent, aux erreurs d'estimation près, que d'autres sources significatives contribuent au bilan (naturelle, urbaine diffuse...). Elles montrent aussi qu'une partie importante des flux de certains éléments comme le zinc, le cuivre et le cadmium transitent sous forme dissoute, et donc a priori plus facilement disponible pour les compartiments les plus vulnérable de l'écosystème Seine. Par ailleurs ces mêmes données permettent de calculer pour le Pb par exemple un temps de résidence d'environ 6000 ans, cette valeur élevée démontre qu'il existe une vulnérabilité temporelle persistante au sein de l'écosystème Seine.

Les processus qui contrôlent la concentration des éléments traces et leur variabilité, sont encore mal connus. Trois facteurs font l'objet d'un consensus dans la littérature à ce jour: une modification du chemin de l'eau (facteur hydrologique), des échanges entre fraction dissoute et particulaire voire sédiment de fond ou de berge (facteur chimique et/ou biologique) et apports dus aux activités humaines sur le bassin versant des hydrosystèmes considérés (facteur source). Les normes de qualité environnementale provisoires (NQE) françaises, à retenir pour le Zinc, font référence à la valeur du fond géochimique, qui à ce jour est une inconnue. A cette valeur probablement variable dans le temps et l'espace il est proposé d'ajouter une valeur de 3 ou 8 µg/L de Zinc en fonction de la dureté de l'eau.

Cette hypothèse de travail pose le problème de la bonne évaluation du fond géochimique, qui suppose une bonne compréhension du fonctionnement des cycles géochimique du bassin et de l'influence des interactions entre usage des terres, régime hydrologique et les cycles biogéochimiques.

Nos données récentes (Phase V PIREN) montrent des fluctuations rapides des concentrations en métaux (sur 2 jours par exemple pour le Zn) sans lien particulier avec des paramètres hydrologiques ou de la qualité de l'eau (concentration en matière organique dissoute, pH ou alcalinité). Les travaux précédents ont montré que les sédiments restent peu de temps dans le lit mineur, car ils sont rapidement évacués lors de crues. D'un autre côté, ces sédiments contiennent des phases très réactives formées sous conditions réductrices (sédiment de fond, sédiment de réseau), qui sont moins stables en conditions oxydantes et peuvent donc alimenter la phase dissoute en métaux lors de la réoxygénation du sédiment (remise en suspension) et lorsque qu'une particule est ingérée.

Les travaux précédents montrent que lors d'un épisode de déversement d'orage, la contamination de la colonne d'eau est plus le fait du brassage des sédiments de fond par l'augmentation brutale de débit que celui

Ecole Doctorale des Sciences de la Terre ☒ IPGP – 1, rue Jussieu – Bureau P27 – 75005 Paris

Directrice : Laure Meynadier - ✉ dir-Ed@ipgp.fr

Secrétariat : Prisca Rasolofomanana ☎ +33(0)1.83.95.75.10 - ✉ scol-Ed@ipgp.fr

d'un apport de contaminants métalliques par le rejet lui-même. Enfin, les techniques de spéciation physique basées sur la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) a notamment permis de montrer qu'une fraction significative du zinc (jusqu'à 40% du Zn total dans certains échantillons prélevés en aval de Paris) est présente sous forme de sulfures de Zn dans les particules en suspension. En parallèle, les premières mesures isotopiques réalisées lors de la phase V montrent que l'analyse des rapports isotopiques du zinc permettra une meilleure caractérisation des processus conduisant à la formation et la transformation de ces phases réactives.

Sur la base de cette analyse des données existantes, nous proposons donc de faire une évaluation plus fine des flux de ces éléments pour mieux identifier les sources (fond géochimique inclus), les échelles de temps représentatives et les facteurs de contrôle de la concentration, de ses variations et du rôle de la spéciation des phases solides:

La thèse adressera les questions suivantes

Axe 1 : Quelle est la valeur du fond géochimique et la source de Zn et Pb dans le bassin versant de la Seine ?

Axe 2 : Quels sont les concentrations, la spéciation dissoute et les flux des éléments cités plus haut sur les sites tests choisis dans le cadre de ce projet ?

Axe 3 : Quelle est la spéciation des métaux sur les phases solides?

Les métaux visés sont en priorité le zinc et le plomb. Les résultats préliminaires de la phase V obtenus avec les approches spectroscopiques et isotopiques ont démontré les besoins de données supplémentaires sur le zinc pour mieux contraindre son cycle biogéochimique en Seine. Le plomb n'a jamais fait l'objet d'une étude couplée isotopie et spectroscopie même si des travaux anciens en isotopie proposait un modèle de fonctionnement pour cet élément dans le bassin versant. Il nous semble judicieux de l'associer au Zn pour une meilleure compréhension des processus chimiques gouvernant leur devenir, notamment ceux impliquant la matière organique. Une nouvelle analyse de la composition isotopique du Pb permettra aussi de renseigner l'évolution du devenir d'un métal fortement réglementé.

L'étude nous permettra donc d'obtenir i) un bilan des sources de métaux particuliers et de leur spéciation, ii) nous connaissons la distribution spatiale et saisonnière de ces espèces métalliques dans les particules en suspension en amont et en aval de Paris, iii) Nous obtiendrons des données sur la réactivité des particules porteuses des métaux et la cinétique de transfert des éléments métalliques vers la phase dissoute.

Plan de la recherche proposée :

Axe 1 - En ce qui concerne les sources d'éléments métalliques, une attention particulière sera portée aux sédiments de réseau et aux sédiments de fond :

- Etude couplée de la spéciation et de la composition isotopique sur des échantillons d'eaux et de sédiments de réseau préservés en atmosphère inerte. Nous ferons une caractérisation géochimique de ces échantillons (composition chimique globale, spéciation des métaux, composition isotopique du Pb et du Zn)
- Etude couplée de la spéciation et de la composition isotopique sur des échantillons de la colonne d'eau et de sédiments de fond préservés en atmosphère inerte avec un repérage de lieux potentiels de stockage temporaire (bras morts, berges enrochées)

Axe 2- La compréhension de la variation subite des concentrations passe aussi par la détermination de la spéciation des métaux divalents. Au delà de leur intérêt direct pour l'évaluation de la biodisponibilité, Les éventuelles modifications de la spéciation peuvent nous aider à déterminer les processus actifs dans le milieu. Nous proposons de déployer sur un seul site deux dispositifs complémentaires permettant la détermination de la spéciation sous ses deux formes (équilibre vs dynamique). Nous pouvons déployer des préleveurs de types DMT et DGT permettant la détermination des flux d'éléments à travers un dispositif simulant le prélèvement naturel par un organisme vivant. Avec la mesure des concentrations totales et les mesures décrites plus haut, il sera possible de déterminer la fraction des métaux complexée soit par la matière organique soit par des colloïdes organo-minéraux.

Sur les sites définis pour le suivi en métaux dissous, nous calculerons la spéciation à partir des modèles développés ou utilisés dans notre équipe (approche NICA-Donnan pour la matière organique par exemple). Cette modélisation sera confrontée aux mesures faites in situ.

Axe 3- La spéciation des métaux sur les phase solides et des signatures isotopiques du zinc et plomb sera étudiée en utilisant le signal des minéraux marqueurs spécifiques de conditions de formation particulières : milieux anoxiques des sédiments de réseau et de sédiments de fond. Cette approche, complétée par une caractérisation fine des sources (Axe 1), permettra de mieux comprendre la part des différentes sources dans le stock de métaux transportés par les matières en suspension. Il s'agira en particulier de déterminer l'impact des rejets d'orage sur le milieu, de même que celui des crues qui favorisent la remobilisation de sédiments.