

BASC

*Biodiversité,
Agroécosystèmes,
Société, Climat*



OxyMORE
 **île de France**

Journée scientifique
**« Piégeage des contaminants chimiques dans les milieux naturels :
rôles majeurs joués par les interfaces organominérales et biologiques »**
30 septembre 2014

Particules et métaux urbains en rivière : spéciation, mobilité et biodisponibilité

Sophie Ayrault

LSCE (CEA-CNRS-UVSQ) sophie.ayrault@lsce.ipsl.fr

Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement

Resp. Géochimie des Impacts

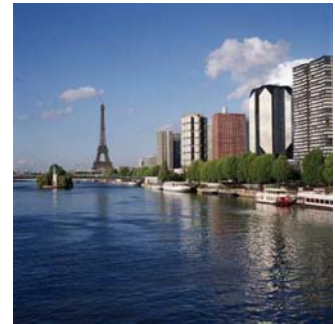


LABORATOIRE DES SCIENCES DU CLIMAT & DE L'ENVIRONNEMENT
Interfaces organominérales et biologiques

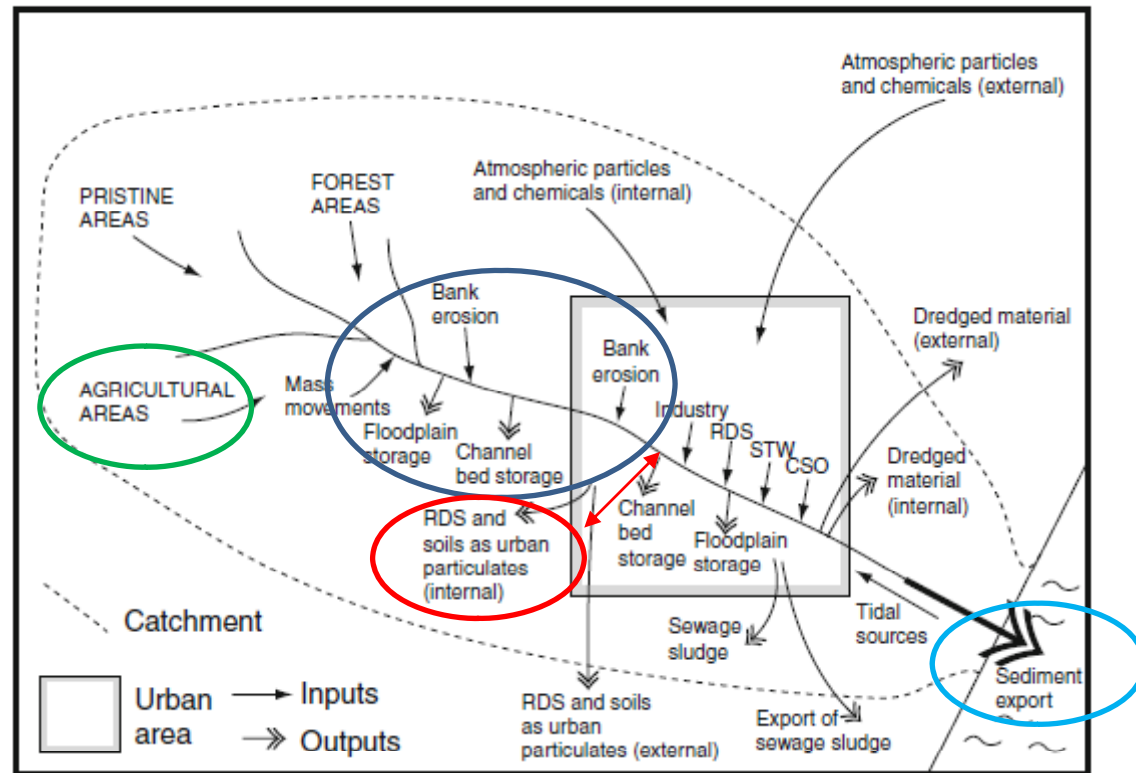


Particules et métaux urbains

- Les sources de contaminants métalliques et leur évolution temporelle
- Les anciens et les nouveaux (contaminants, sources)
- La contamination particulaire
 - Part vs fraction dissoute (DCE)
 - Processus et temps de transfert (sol-rivière)
 - Description des phases porteuses (relation entre phase porteuse, source et processus)
 - Transfert vers le biote (voie trophique)

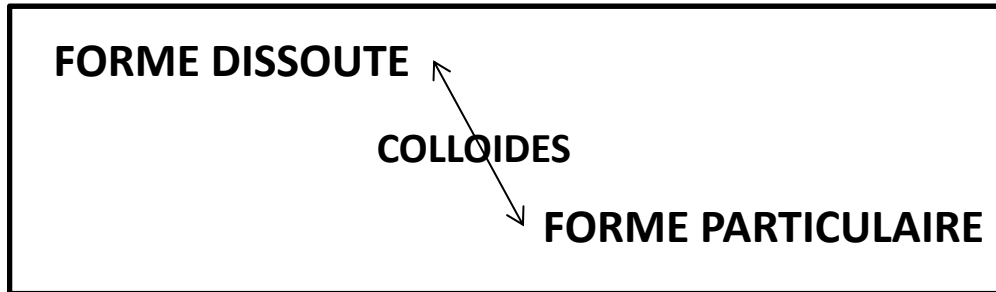


Les sources et trajets des particules en milieu urbain : complexité !



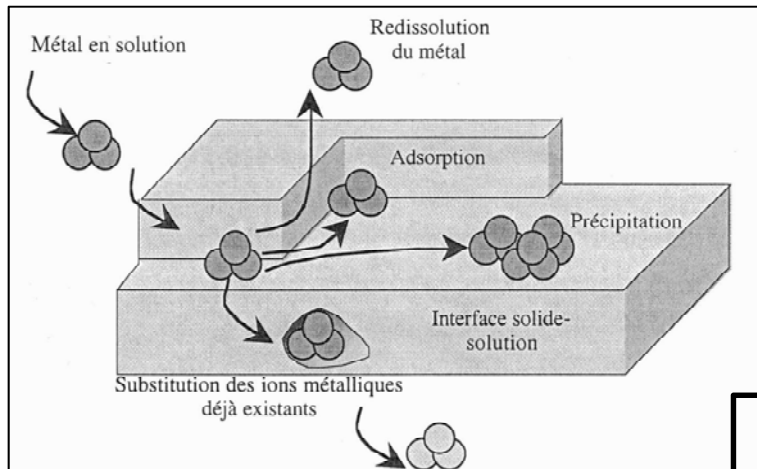
Taylor et Owens, JSS, 2009

Partition

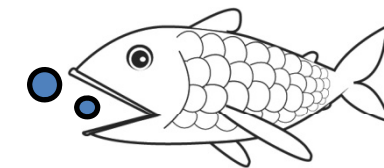
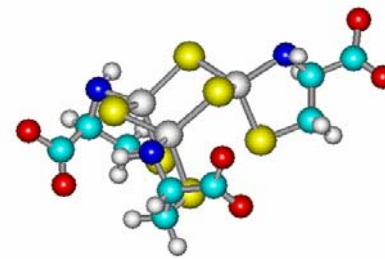


Exportation du contaminant

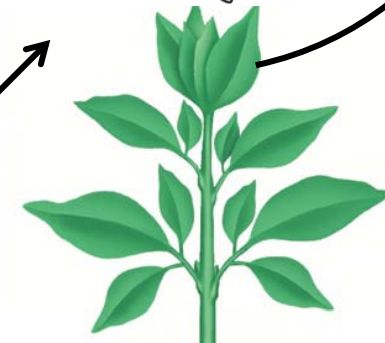
Spéciation



Colonne d'eau



Ecosystème



Spéciation

Toxicité

Mobilité, disponibilité

Particules et métaux urbains en rivière : spéciation, mobilité et biodisponibilité



Sophie Ayrault, Cindy Priadi, Pierre Le Pape,
LSCE, IPSL/CEA/CNRS/UVSQ, Gif sur Yvette, France

Cécile Quantin, Pierre Le Pape
GEOPS, UP Sud, Orsay, France

Guillaume Morin et al.
IMPMC, UMR 7590, CNRS/UPMC/UP7, Campus Jussieu, Paris, France

Isabelle Kieffer, Olivier Proux, Denis Testemale, Isabelle Llorens
FAME, CRG, ESRF, Grenoble, France

Gordon E. Brown Jr.
Stanford University, SSRL, SLAC National Accelerator Laboratory, Stanford, USA

Adeline Bourgeault, Catherine Gourlay-Francé, Marie-Hélène Tusseau-Vuillemin,
IRSTEA, Antony, France

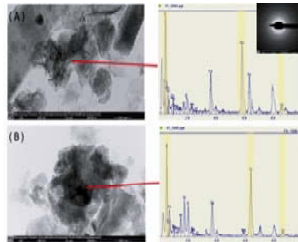
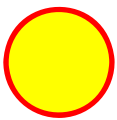


LABORATOIRE DES SCIENCES DU CLIMAT & DE L'ENVIRONNEMENT
Interfaces organominérales et biologiques

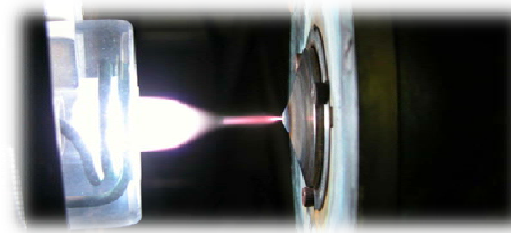
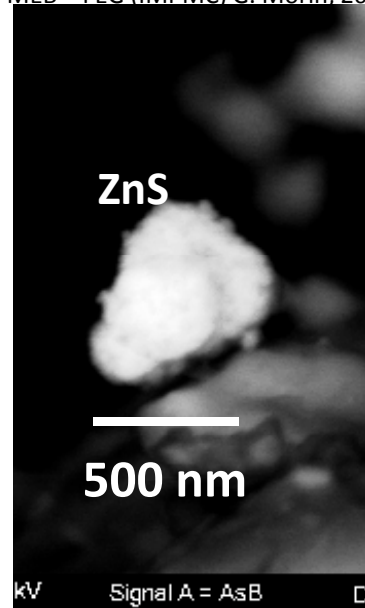




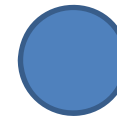
Microscopies, DRX, XAS



MEB – FEG (IMPMC) G. Morin, 2010



Analyses totales et multi-élémentaires, extractions

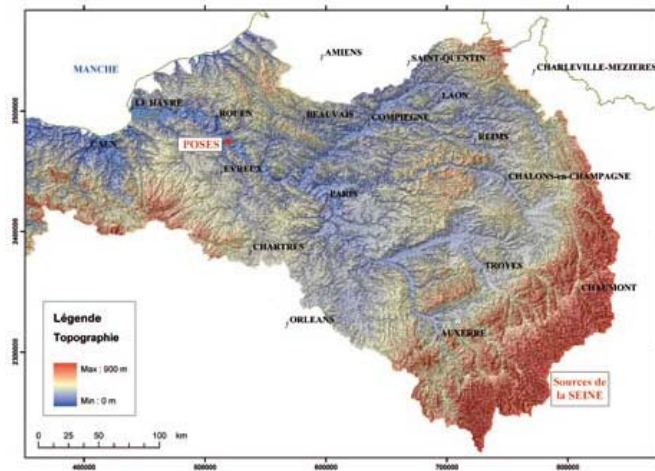


Expositions terrain + labo, modèle biodynamique

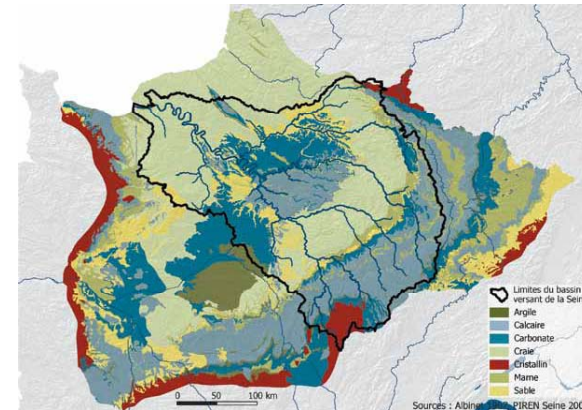
$$C_{org}(t_i) = C_{org}(t_{i-1}) \cdot e^{-(k_e + g) \cdot (t_i - t_{i-1})} + C_{org_{ss}} \cdot (1 - e^{-(k_e + g) \cdot (t_i - t_{i-1})}) \quad (3)$$

$$\text{where } C_{org_{ss}} = \frac{k_u \cdot C_w + AE \cdot TSS \cdot FR \cdot C_f}{k_e + g} \quad (4)$$

La Seine, un court fleuve tranquille

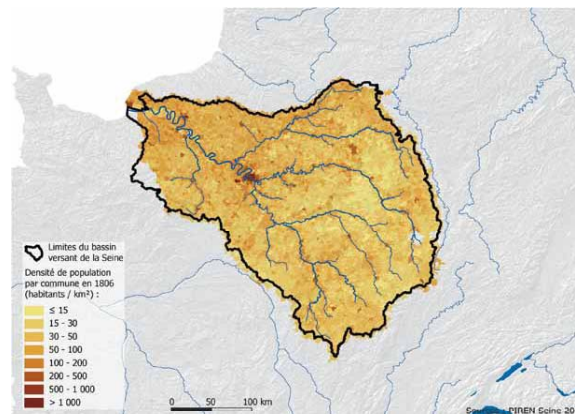


Peu de reliefs



Des roches carbonatées

Une érosion faible pour une population forte



Une répartition très hétérogène de la population

Contaminants métalliques : que de sources !



Outlet: urban rivers

Resuspension of
contaminated sediments



Runoff on roads, **roofs**
and infrastructures

Historical Zn-roofing
contamination of Paris City
(Gromaire et al., 2002)

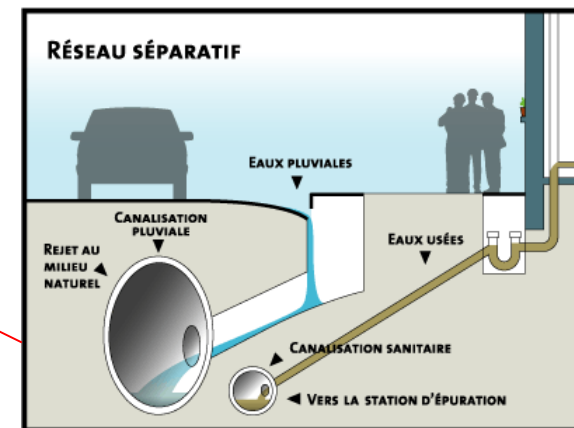


Toits de Paris, R. Ricart

Waste Water Treatment Plant
(WWTP) (Chen et al., 2007)

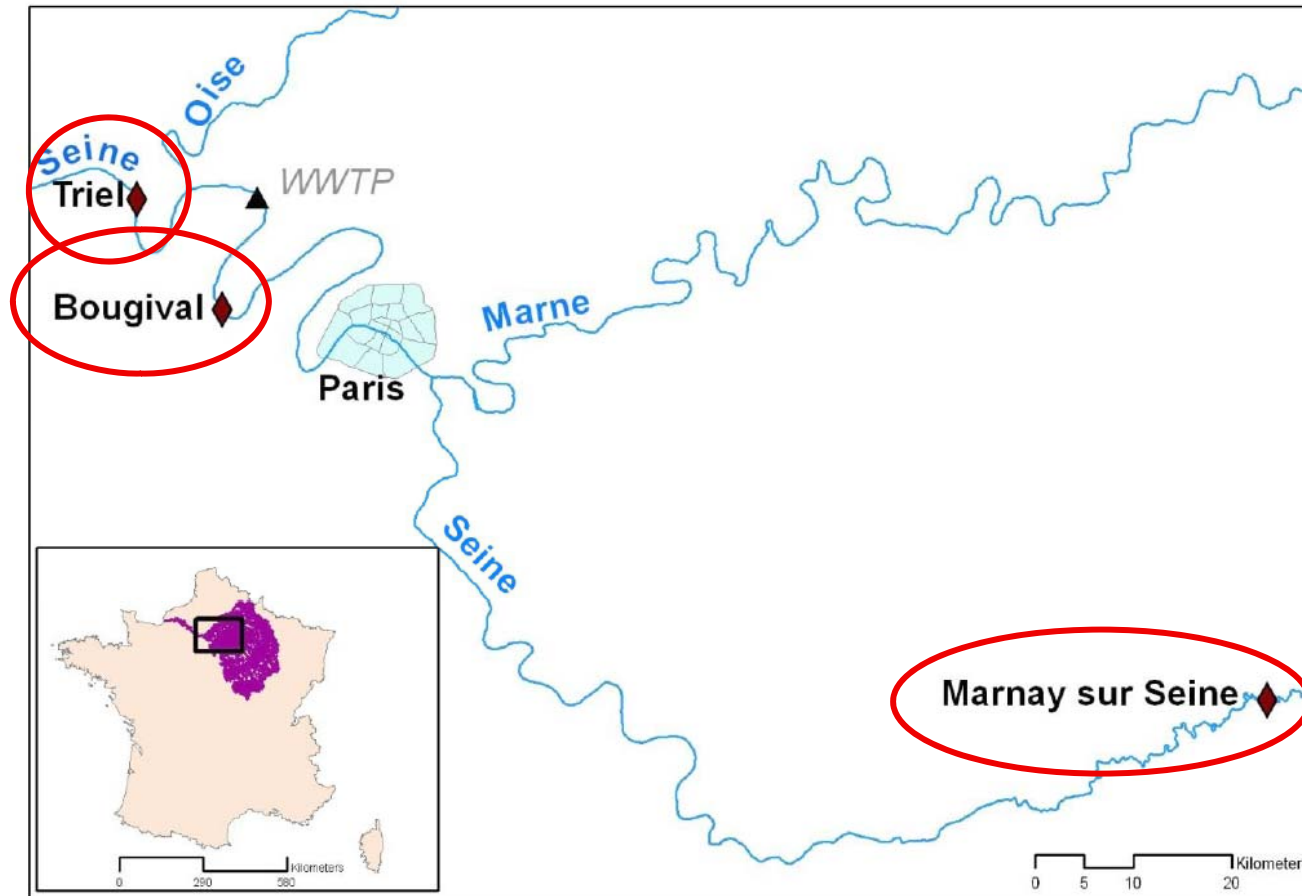


Atmospheric
emissions: waste
incinerators



Sewer networks releases
due to connecting problems

Spatial trends
(oct 2008 – oct. 2009)



Sampled monthly:

- Suspended matter (SPM > 0.45µm)
- Dissolved <0.22µm

Sampled continuously

- Sediment trap (1 month immersed)

Priadi, PhD thesis 2010

Spatial trends (oct 2008 – oct. 2009)



Sampled monthly:

- Suspended matter (SPM > 0.45µm)
- Dissolved <0.22µm

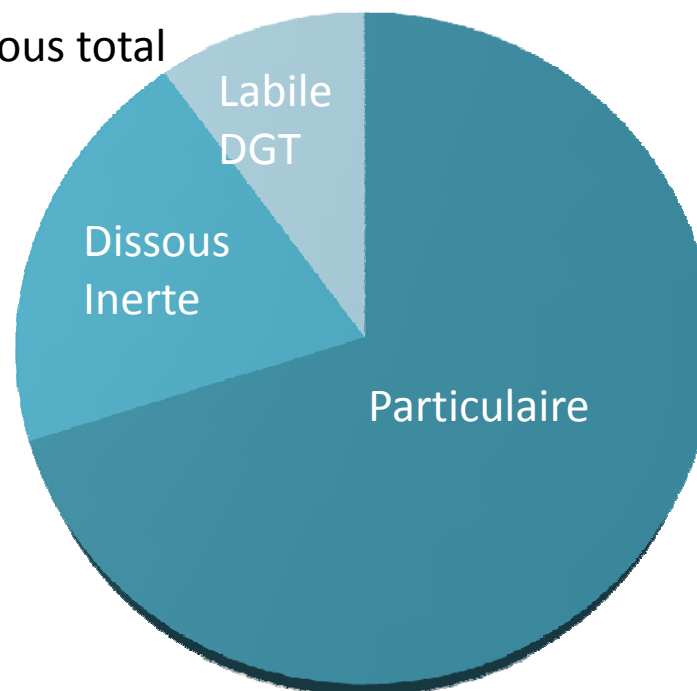
Sampled continuously

- Sediment trap (1 month immersed)

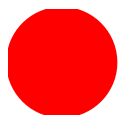




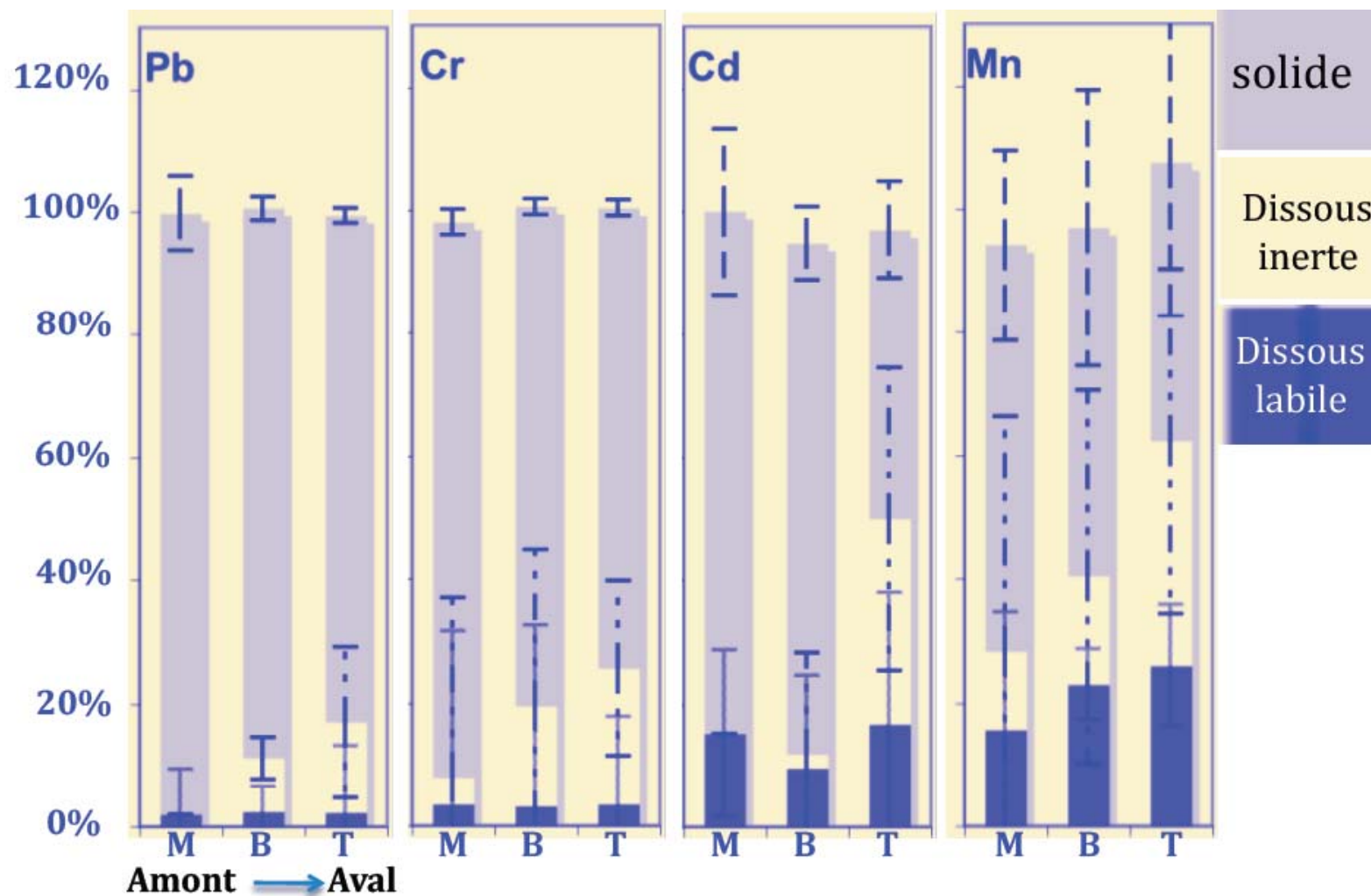
Dissous total



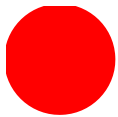
Doctorats Cindy Priadi (2010), Adeline Bourgeault (2010), Pierre Le Pape (2012)
 Priadi et al., JEM 2011, IJEST 2011
 Bourgeault et al, Env. Pollut 2011
 Le Pape et al, J. Hydrol. 2012



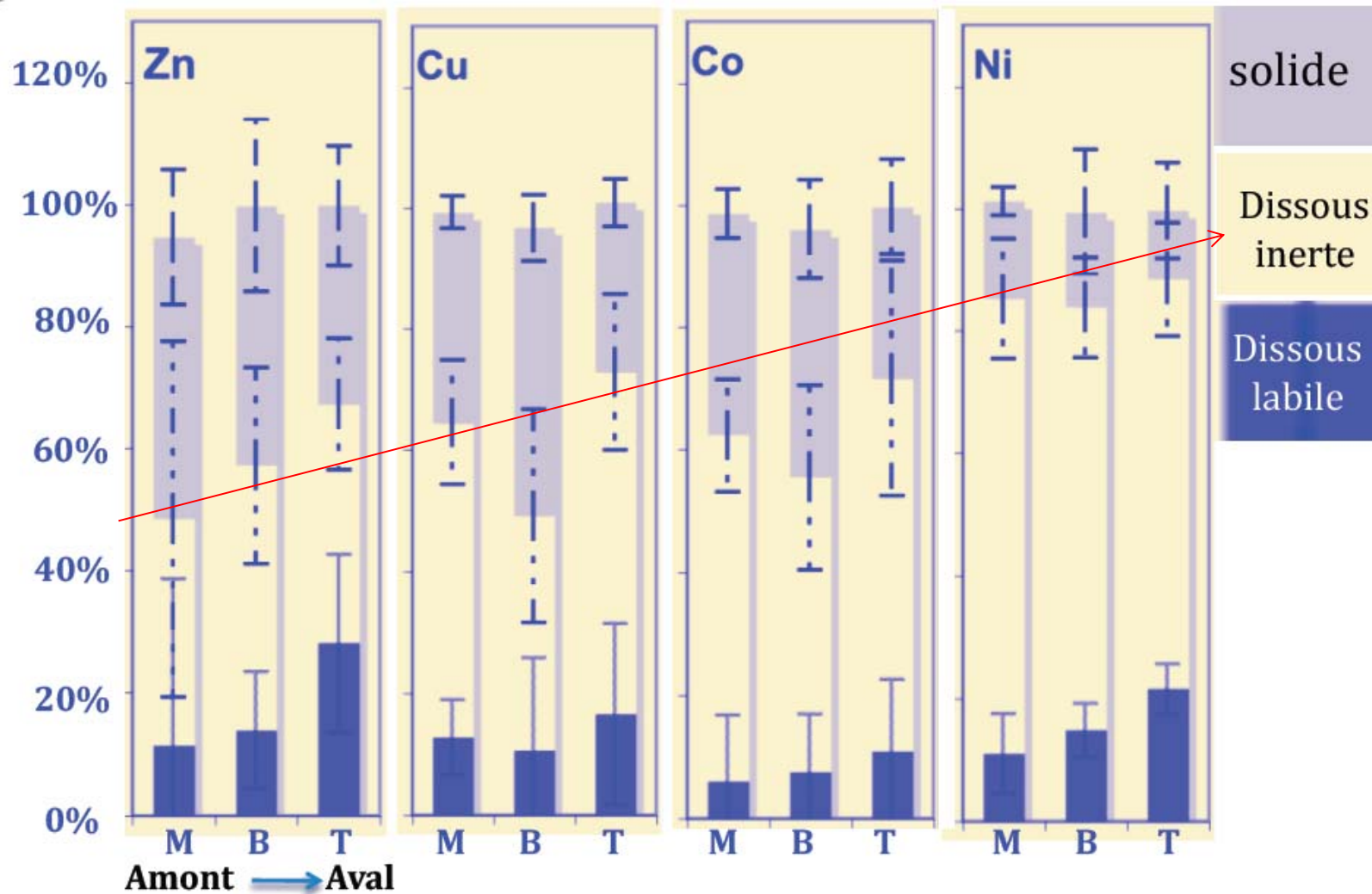
Partition des métaux en Seine : suivi mensuel



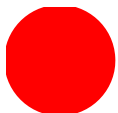
Priadi et al., JEM 2011



Partition des métaux en Seine : suivi mensuel



Priadi et al., JEM 2011



La mobilité explorée par extraction séquentielle : exemple du zinc Impact de Paris

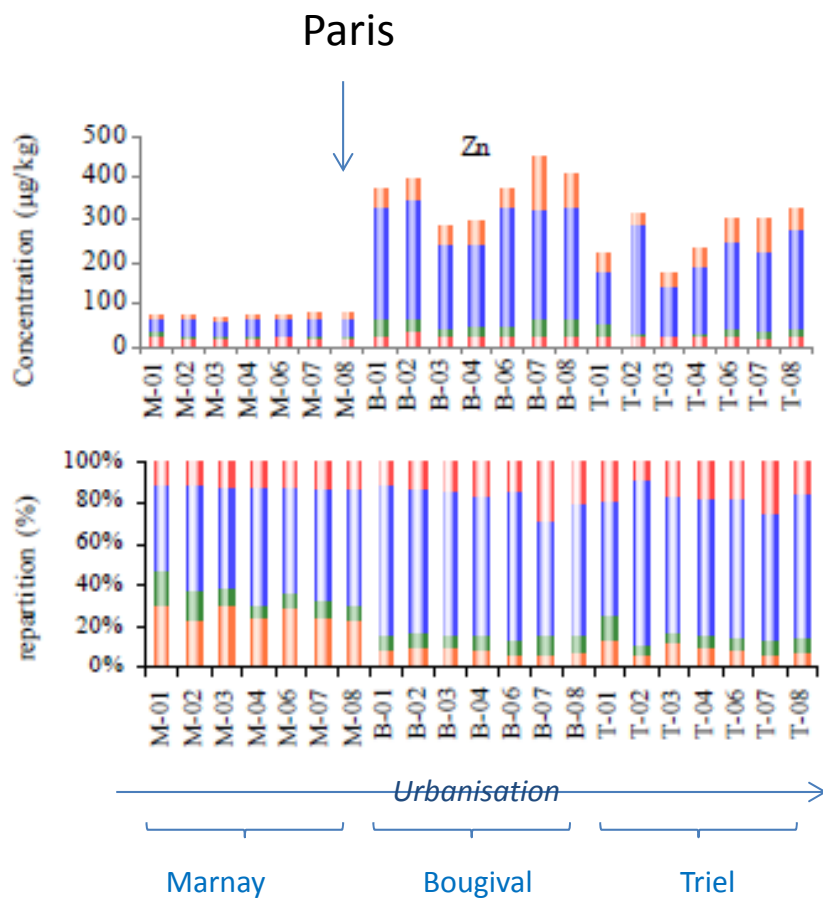
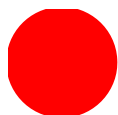
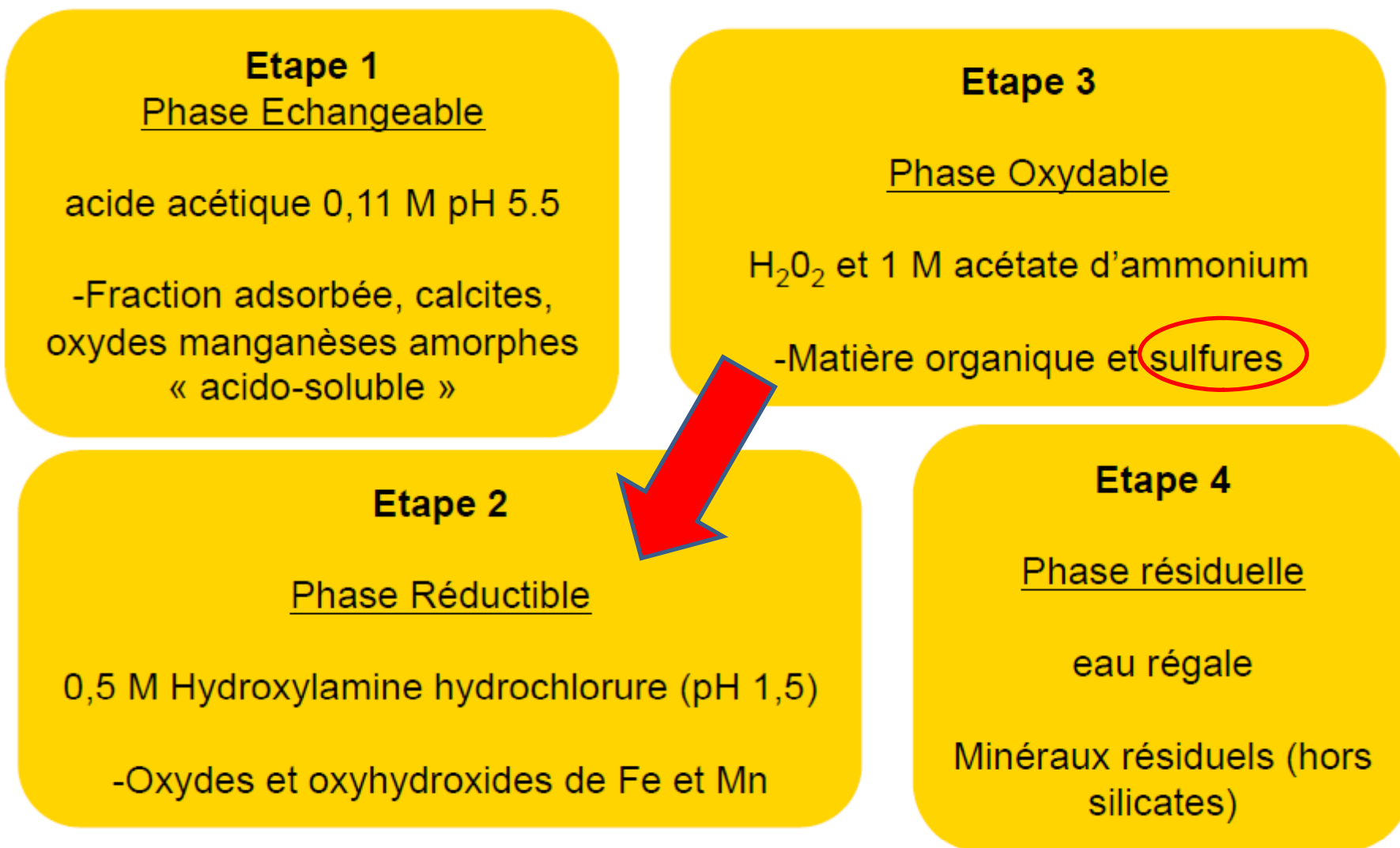


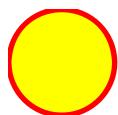
Schéma BCR

Reagent	Operationally defined fraction	Mobilité
step 1 0.11 mol/L CH_3COOH	exchangeable	+
step 2 0.5 mol/L $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ at pH 1.5	reducible	
step 3 H_2O_2 (85°C) then 1.0 mol/L $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	oxidisable	
step 4 aqua regia	residual	-

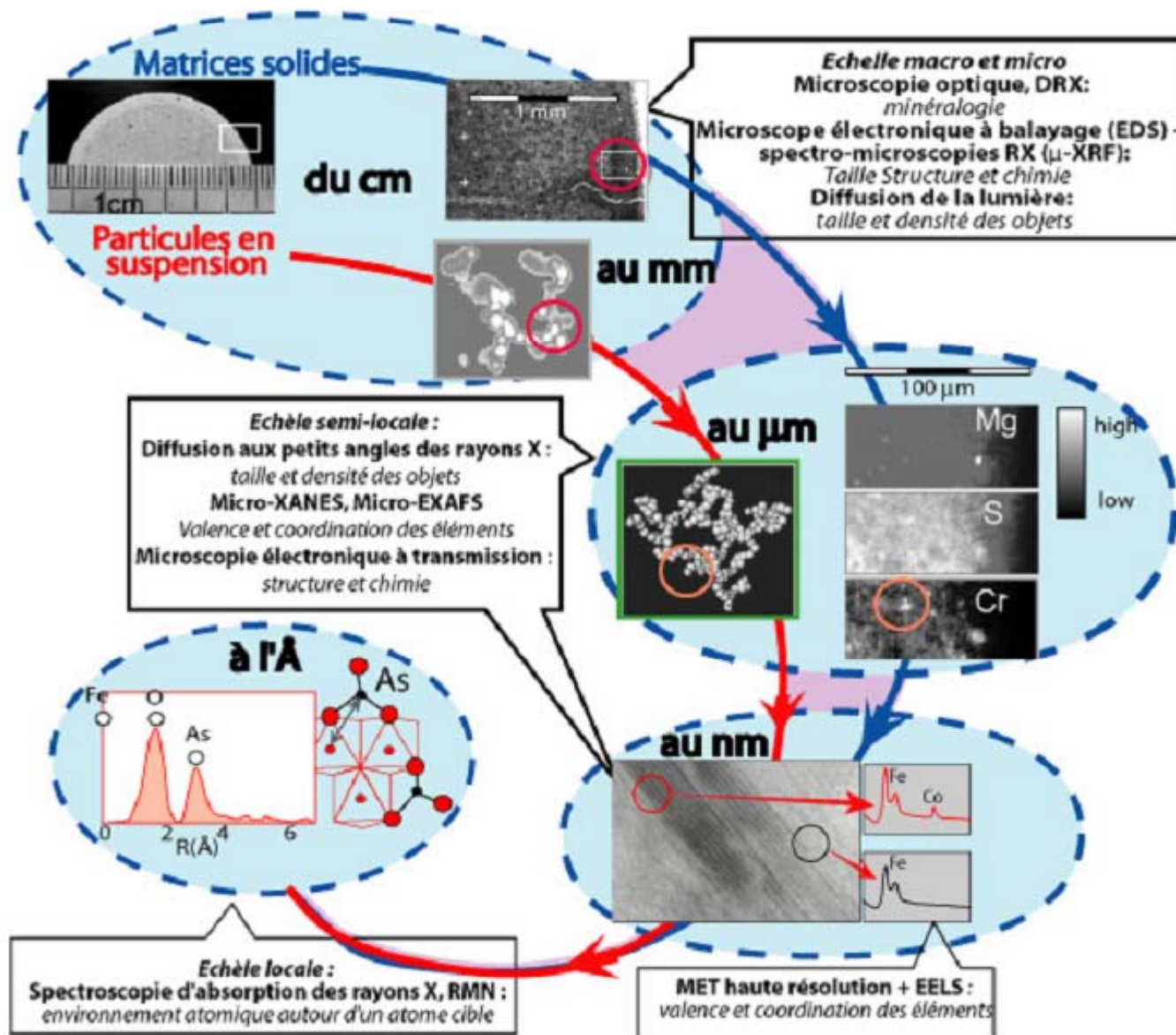


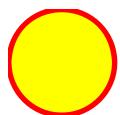
La mobilité explorée par extraction séquentielle : ses limites





Des méthodes analytiques multi-échelles et complémentaires pour caractériser la spéciation solide





Spéciation du zinc par spectroscopie d'absorption des rayons X : EXAFS

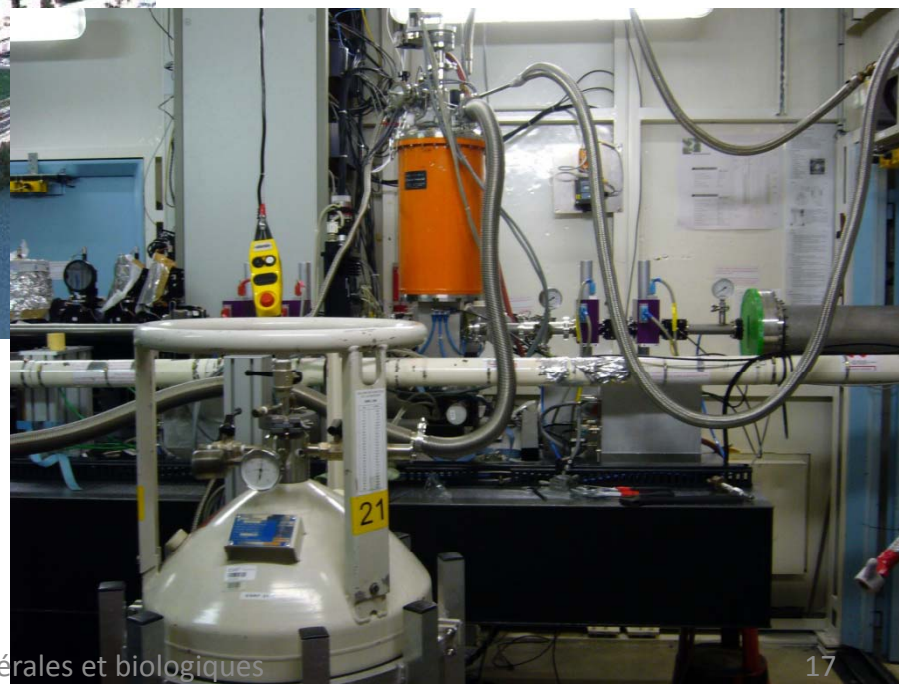
ESRF – BM30B beamline *FAME*

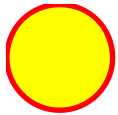
Détecteur



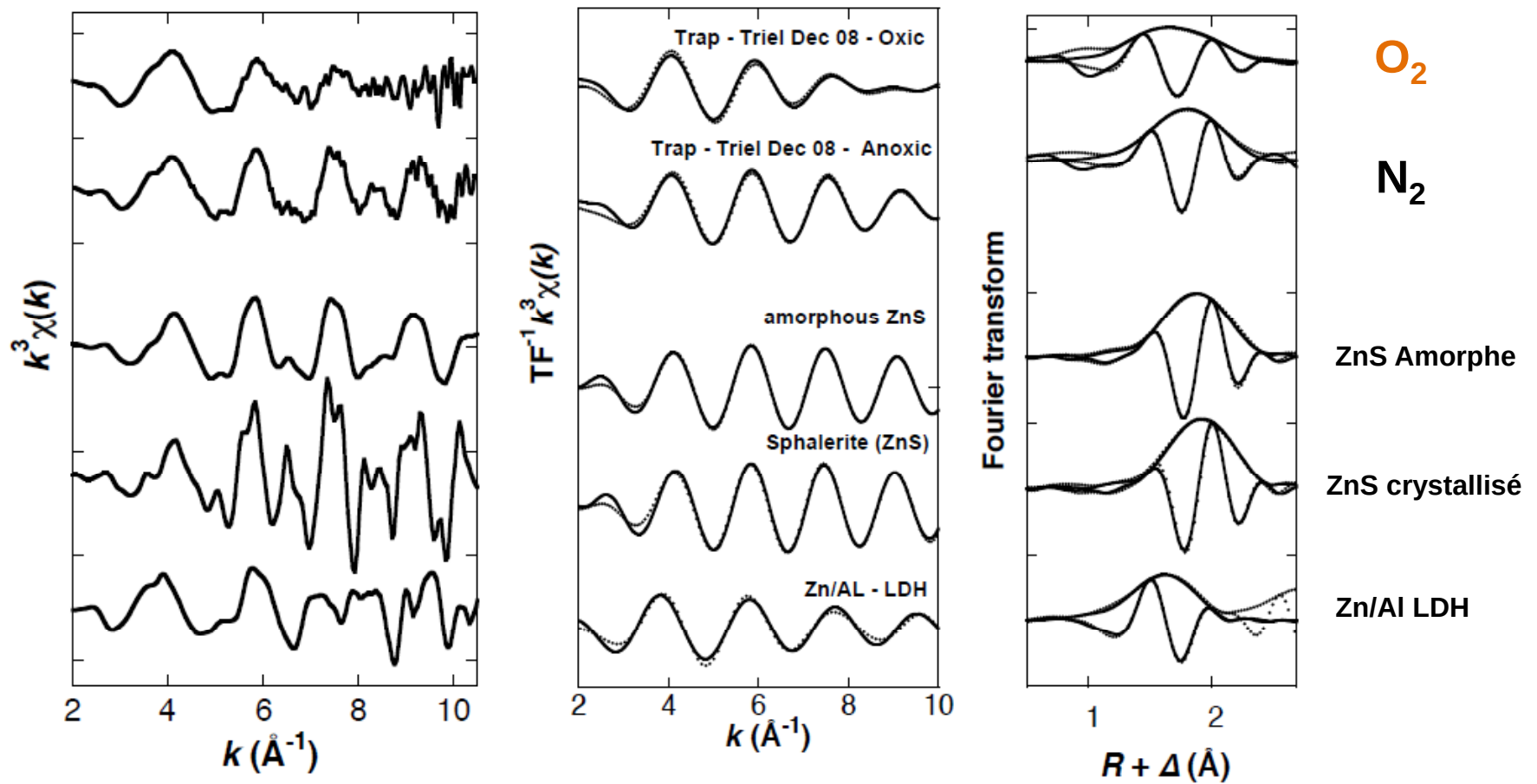
Détails :

- Ligne dédiée SAX
- Cryostat He : mesure en dessous de 15 K
- Détecteur de fluorescence germanium 30 éléments Canberra
- Mesure EXAFS au seuil K du zinc (9,66 Kev)

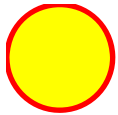




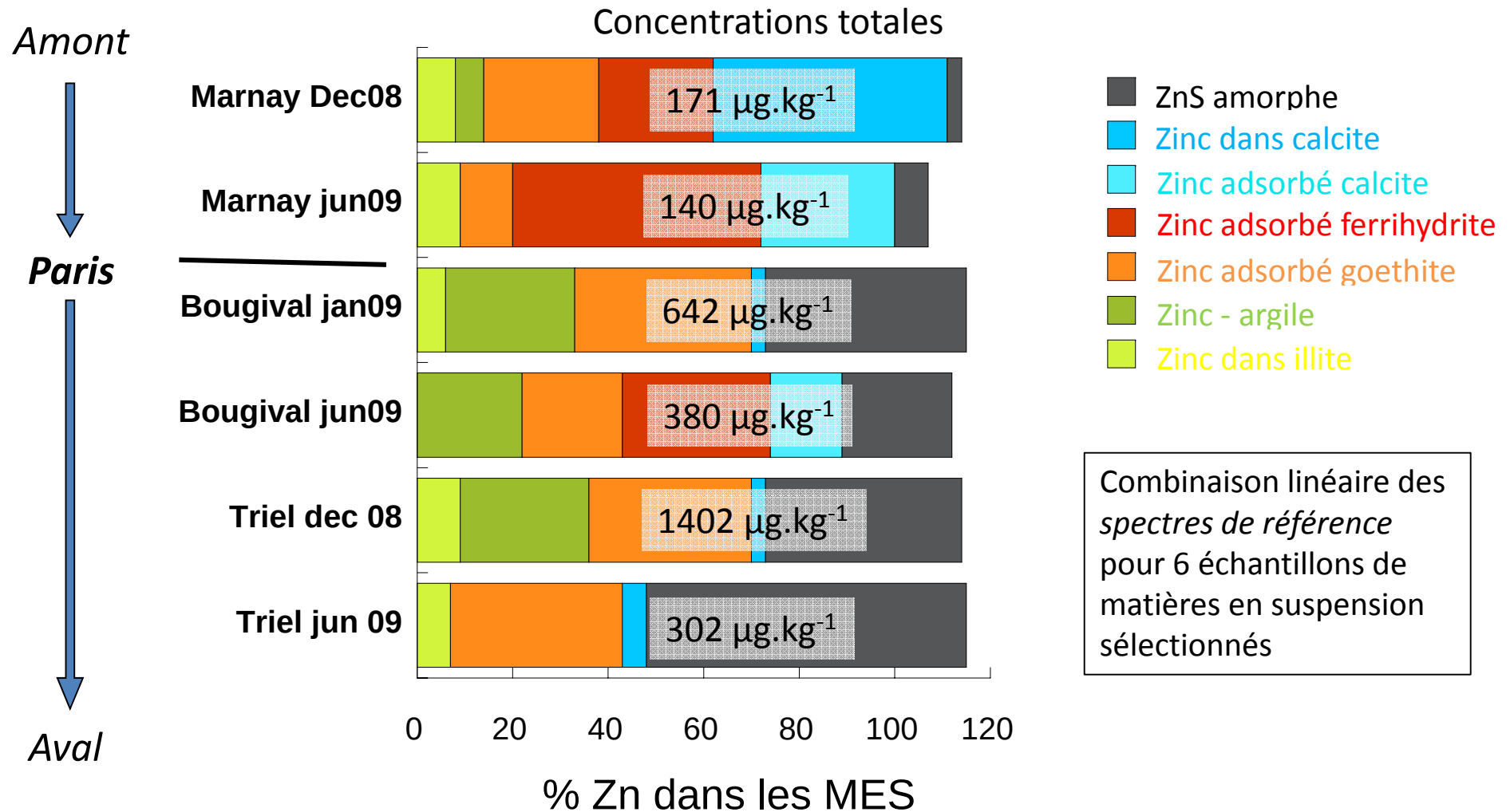
Effets de la procédure de filtration sur la spéciation

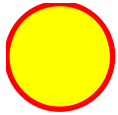


Zn K-edge EXAFS des matières en suspension (Triel, décembre 2008)



Quantification fine de la spéciation du zinc en Seine





Axe Seine : les grandes tendances spatiales de l'impact de l'urbanisation

Résultat méthodologique :

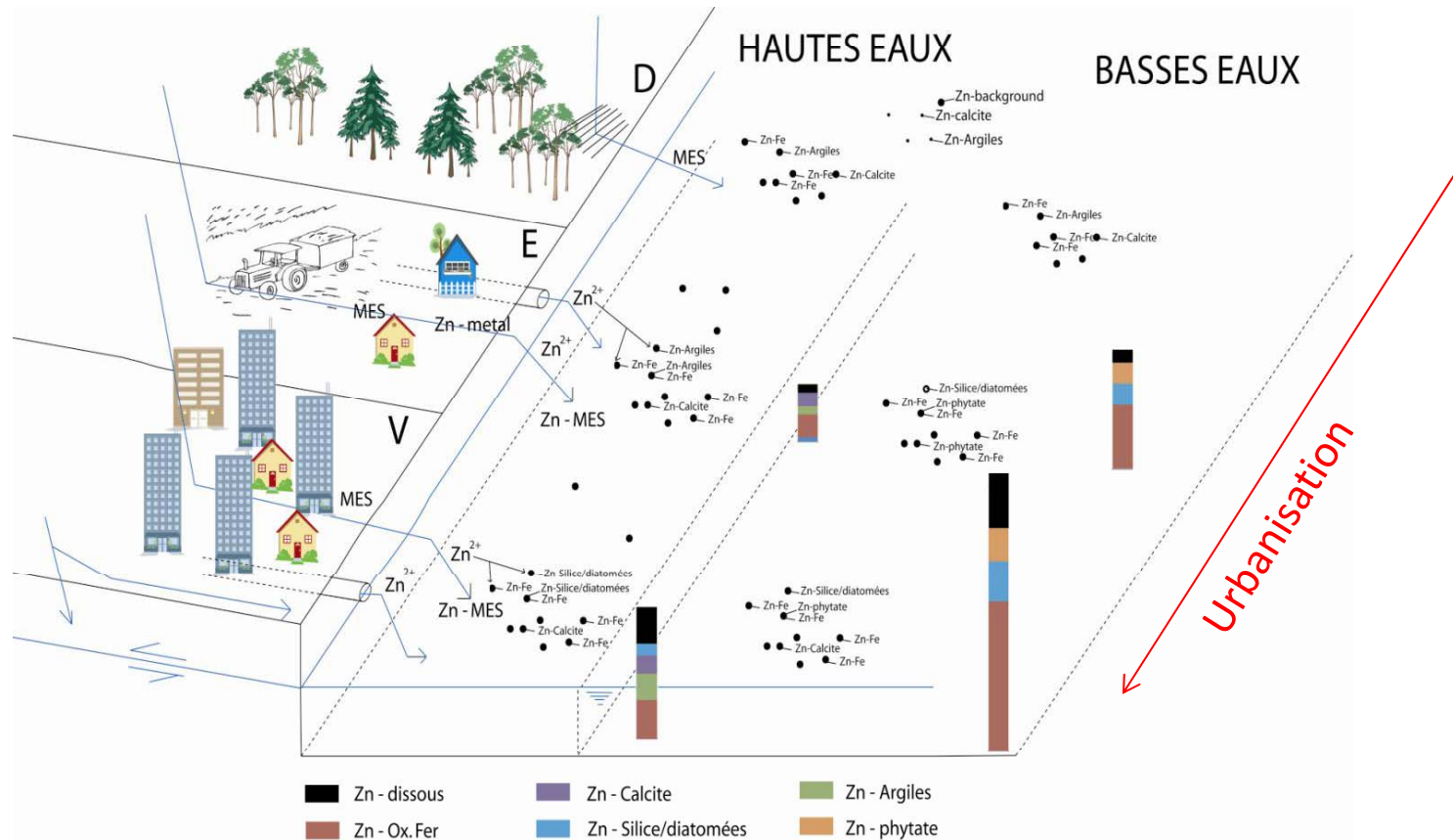
- la filtration et conservation des échantillons de matières en suspension sous N_2 pour conserver la spéciation sont obligatoires (rupture avec « les habitudes »).

Résultat conceptuel :

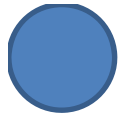
- l'urbanisation augmente la mobilité du zinc : on observe un enrichissement en ZnS après Paris (la présence de ZnS n'était pas prédite par les modèles de géochimie)

Priadi, 2010; Priadi et al., ES&T, 2013

L'Orge : un sous-bassin "laboratoire" de l'urbanisation pour comprendre les processus de formation des phases non prédites



Contribution des différentes sources en fonction de la pression urbaine (land use) et de l'hydrodynamique de la rivière (saisonnalité) : évolution 2D de la spéciation



Evaluation de la biodisponibilité des métaux particulaires pour la dreissène

Modèle biodynamique

$$\frac{dC_{org}}{dt} = \overset{\text{Voie dissoute}}{k_u \cdot C_d} + \overset{\text{Voie trophique}}{AE \cdot IR \cdot C_p} - \overset{\text{Elimination}}{(k_e + g) \cdot C_{org}}$$

- Le modèle permet de formaliser les facteurs de contrôles bioaccumulation par voie trophique

IR : Taux d'ingestion = Ingestion Rate

AE : Efficacité d'assimilation = Assimilation Efficiency

Données chimie :

- Concentration dissout, particulaire, organismes

C_d

C_p

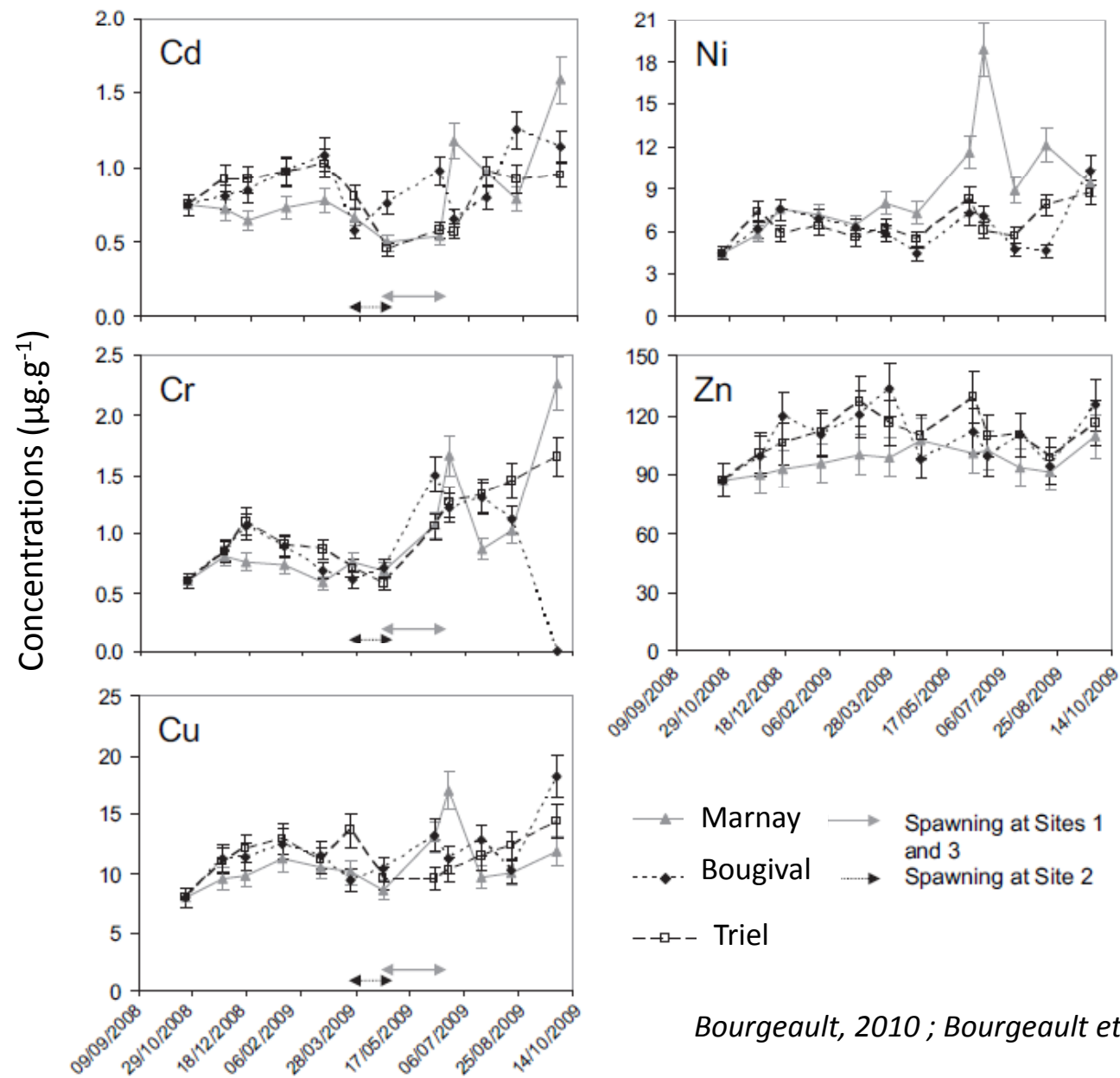
C_{org}

Exposition in situ





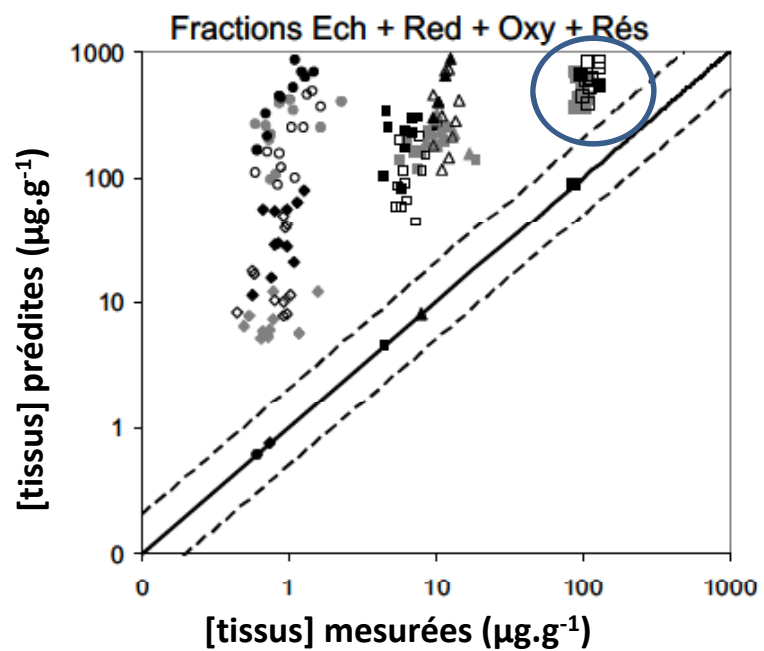
Les teneurs bioaccumulées ...



Bourgeault, 2010 ; Bourgeault et al., Environ. Pollut. 2011



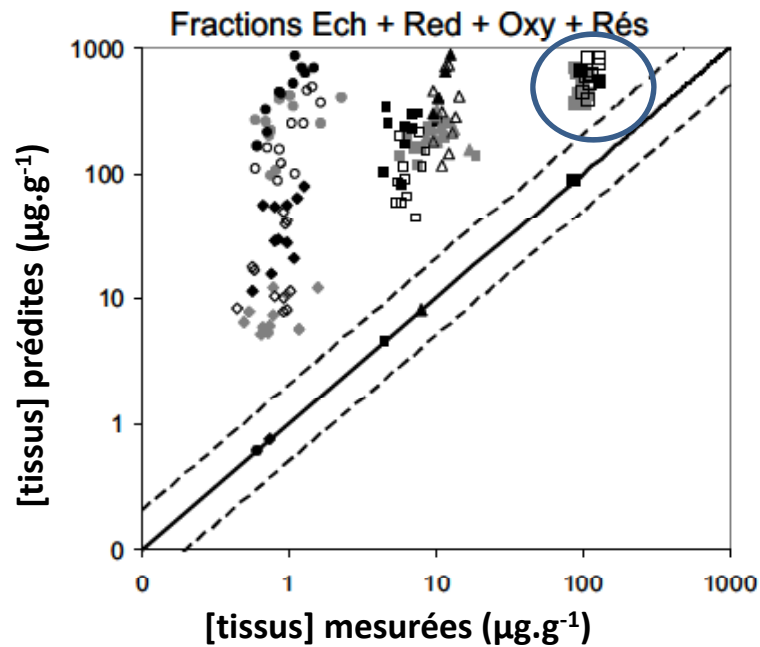
... expliquées par les fractions particulaires les plus mobiles



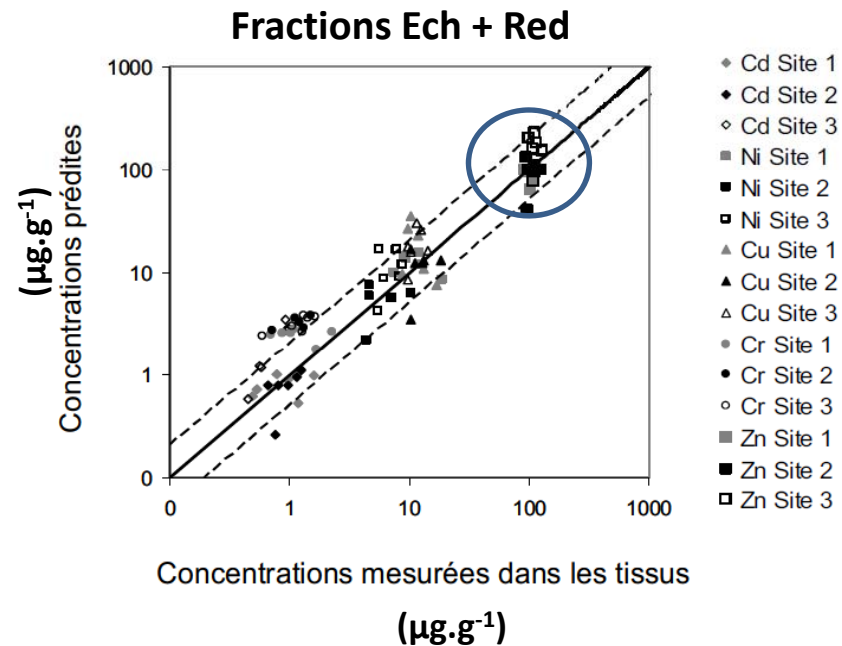
Bourgeault, 2010 ; Bourgeault et al., Environ. Pollut. 2011

Interfaces organominérales et biologiques

... expliquées par les fractions particulaires les plus mobiles



- Efficacités d'assimilation **site-spécifique** mesurées sur le terrain
- Sélection **fractions particulaires les plus mobiles** ("échangeables" et "réductibles")



Bourgeault, 2010 ; Bourgeault et al., Environ. Pollut. 2011

Interfaces organominérales et biologiques

Quelques leçons à tirer

- Suivi chimie terrain
- Fractions mobiles particulières
- Approches microscopiques
- Spéciation XAS
- Etat du milieu (espace/temps)
- Simplificatrices mais significatives
- Descriptives : matériaux “modèle”
- Phase anoxique !

Particules

Processus d'interaction

Contaminants

Quelques leçons à tirer

- Suivi chimie terrain
- Fractions mobiles particulières
- Approches microscopiques
- Spéciation XAS
- Etat du milieu (espace/temps)
- Simplificatrices mais significatives
- Descriptives : matériaux “modèle”
- Phase anoxique !

Particules

Processus d'interaction

Contaminants

- Concentrations totales
- Exposition terrain
- Expérimentations labo
- Modèles de bioaccumulation
- Impact sur biote ?
- Organismes modèles
- Explorer les facteurs biologiques
- Fractions “clés” voie trophique

Particules

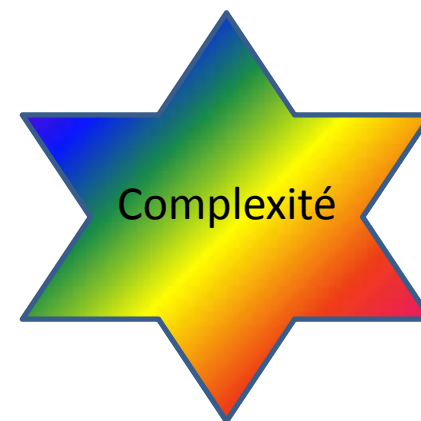
Processus d'interaction

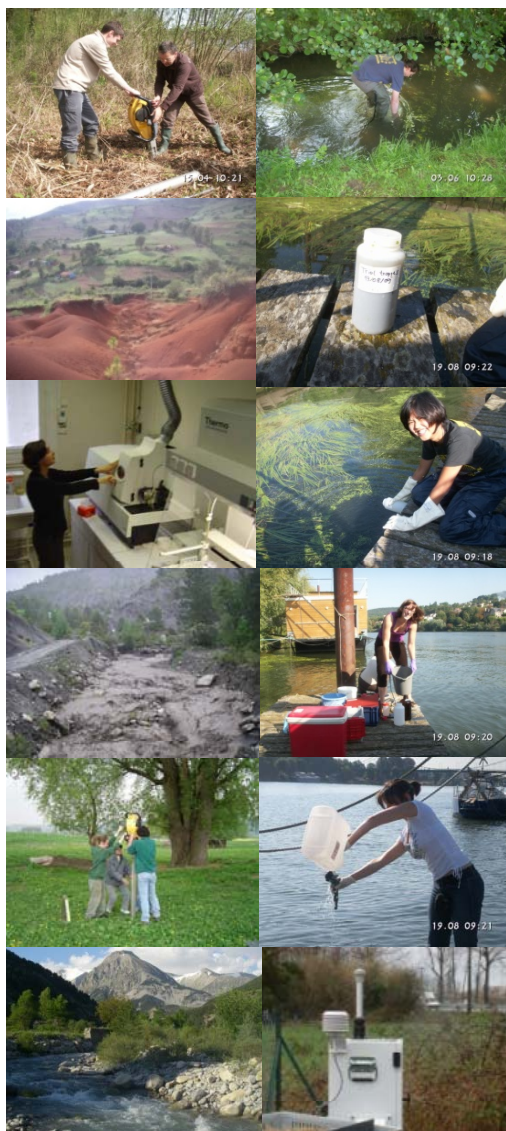
Organismes aquatiques

Améliorer la définition de la fraction particulaire biodisponible

- Expositions contrôlées en mésocosmes
 - Particules “réalistes”, séparer voie dissoute/voie trophique
 - Apport des isotopes stables
 - Multi-contamination
- Expérimentations sur le terrain
 - Intégration
 - Temps, espace
 - Outils
 - Disciplines

Pellet et al., EES 2014





Merci de votre attention !

