

Prise en compte des interfaces minérales et organiques dans la modélisation du devenir des contaminants

Quels besoins de recherche?

Cas des éléments traces métalliques dans les sols



BASC



INRA
SCIENCE & IMPACT

Isabelle LAMY



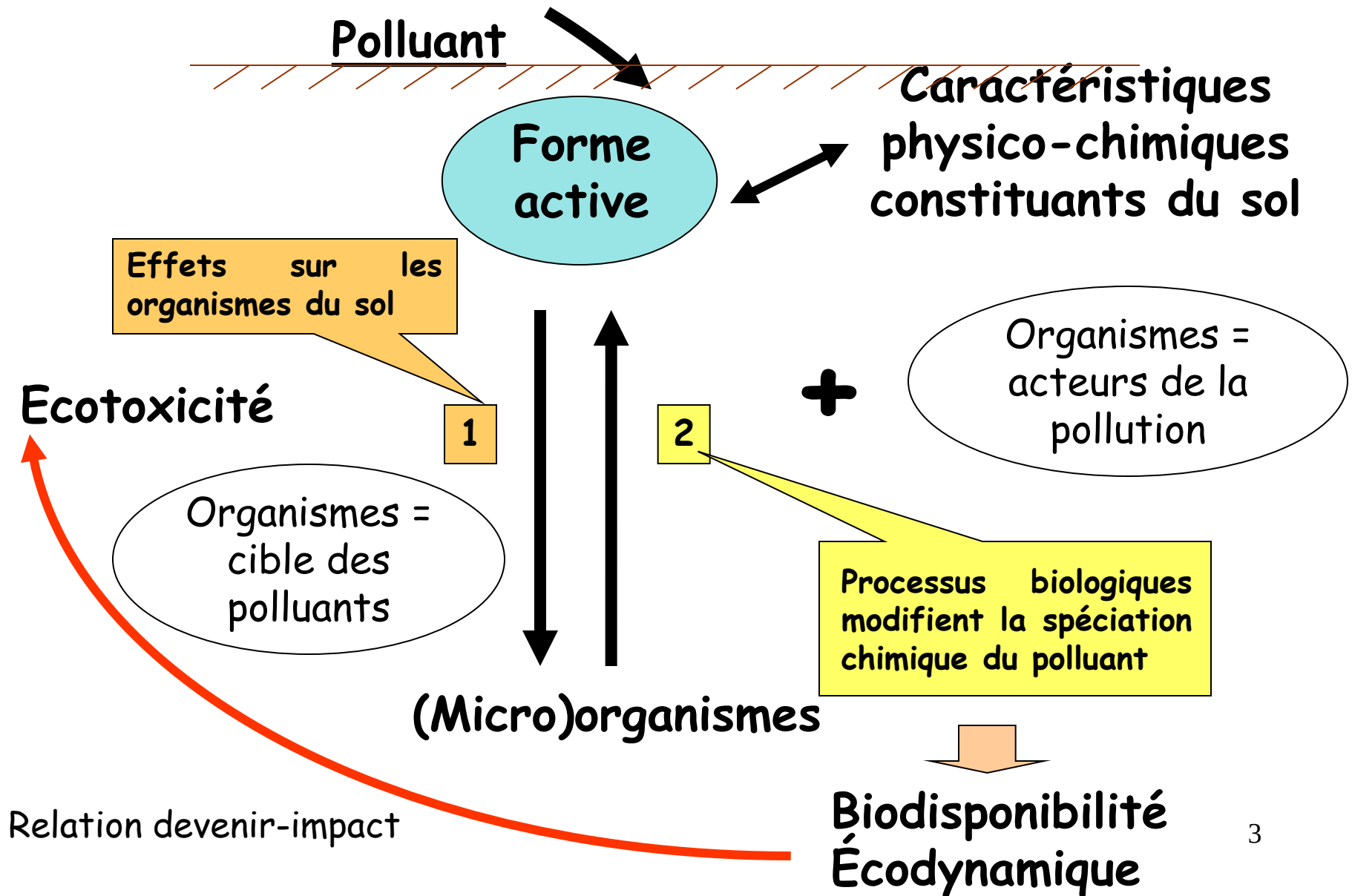
OxyMORE
* île de France

Journée Scientifique Oxymore 30/09/2014

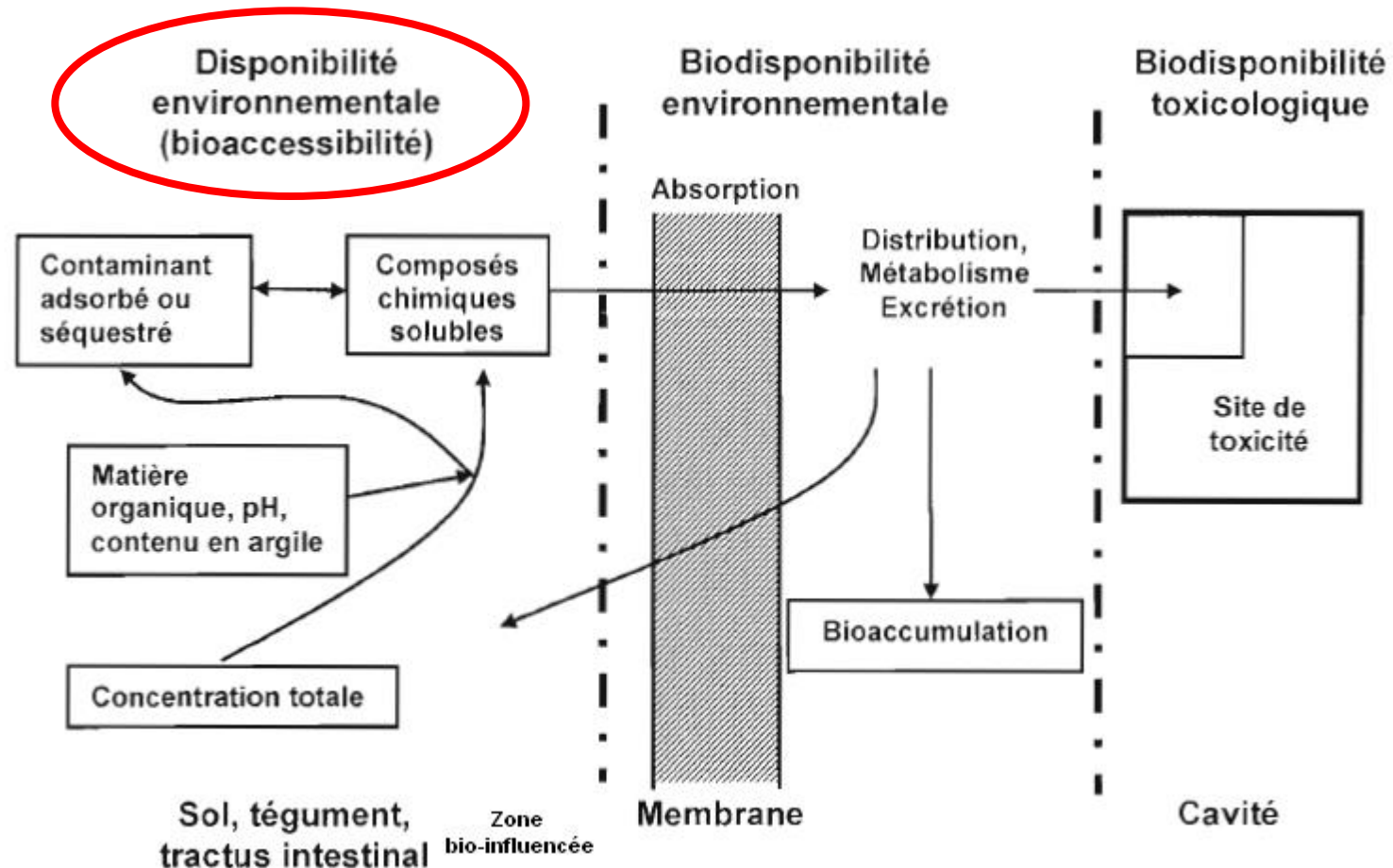
Tableau 1. Comparaison – métaux versus contaminants organiques synthétiques (adapté de CAMPBELL *et al.*, 2006).
 Table 1. *Comparison of metals and synthetic organic contaminants.*

Caractéristique	Contaminants organiques de synthèse	Métaux
Origine	anthropique, sauf pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques; bruit de fond → 0	géogénique (naturellement présents); bruit de fond variable
Devenir	sujets à divers processus de dégradation (hydrolyse, photolyse, biodégradation); demi-vies environnementales utiles; composé original → dérivé (changements irréversibles) bioamplification commune	pas sujets à des processus de dégradation; infiniment persistant, demi-vies environnementales sans signification; changements de spéciation (réversibles) bioamplification rare (exception = méthylHg)
Interactions avec des cellules vivantes	prise en charge se produisant normalement par diffusion à travers une barrière bilipidique; effets narcotiques communs et toxicité des métabolites	prise en charge se produit normalement par transport facilité; toxicité spécifique au métal
Fonction biologique	aucune; mécanismes complexes de défense contre la bioaccumulation des composés toxiques	souvent biologiquement essentiel; bioaccumulation un phénomène naturel

Le devenir dans l'écotoxicité et l'écodynamique des polluants



Le devenir dans la biodisponibilité des polluants

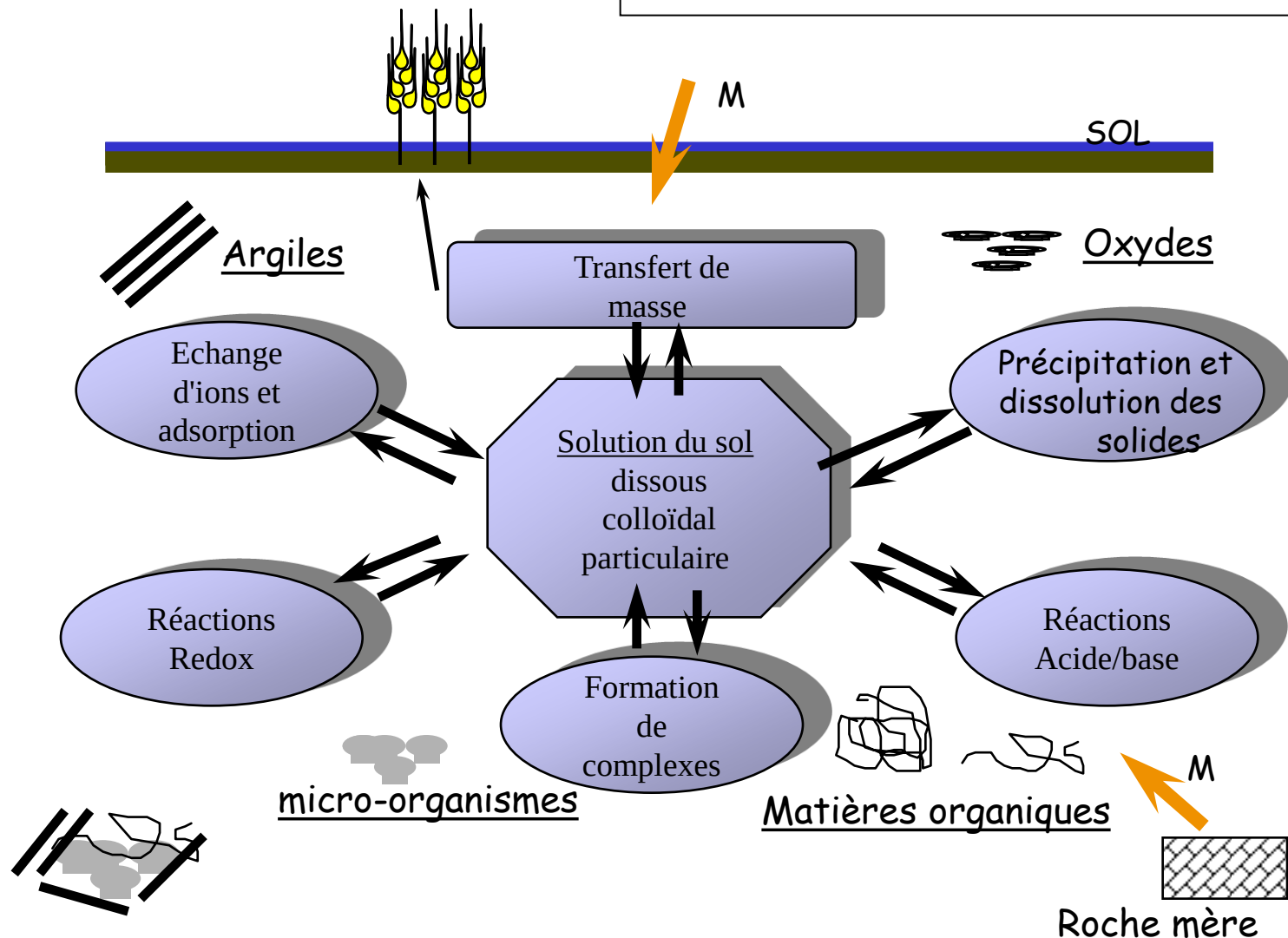


Modèle schématique de la biodisponibilité adapté à un organisme du sol

D'après Lanno et al, 2004

Connaître la forme des polluants

Teneur totale = Σ différentes formes



Intérêt de comprendre et modéliser le devenir

- L'absence de relation entre teneur totale en métaux et toxicité est due à de nombreux processus / exemples

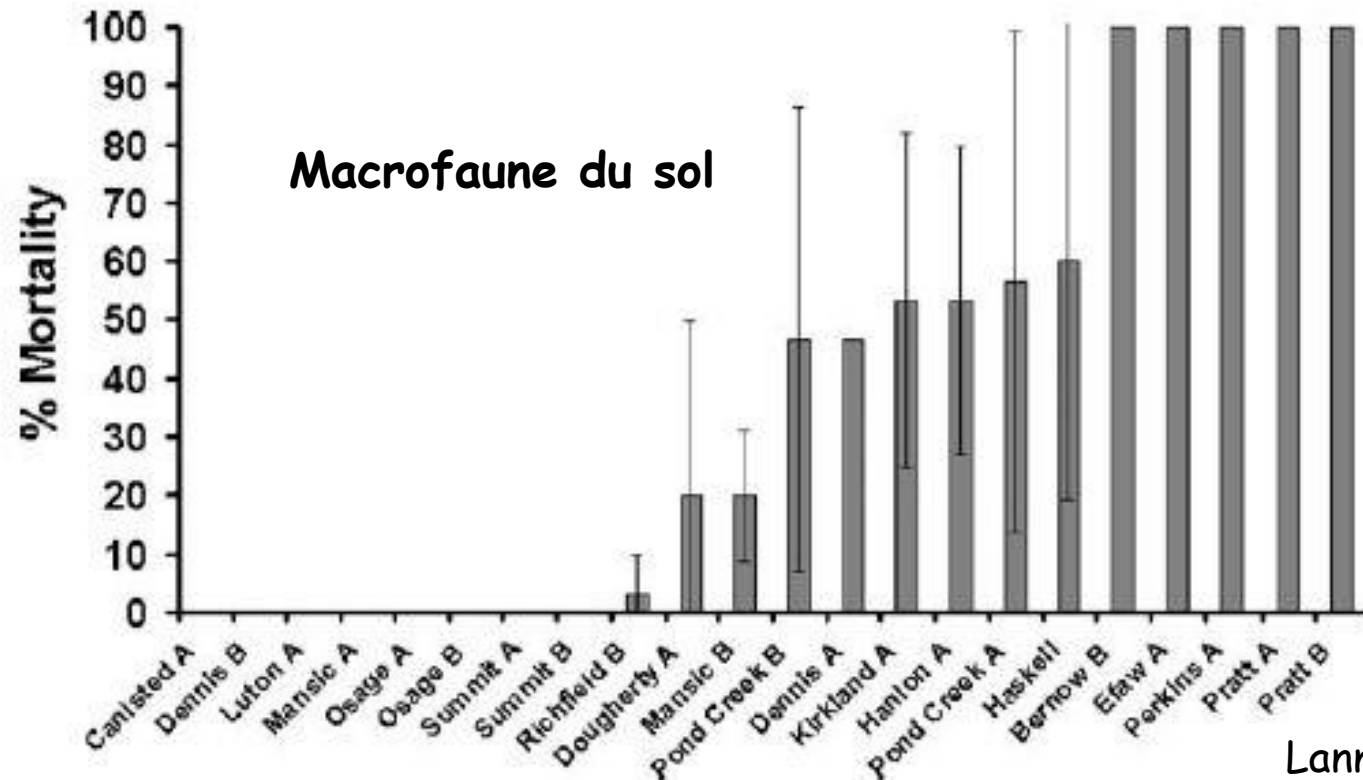


Fig. 1. Range of earthworm responses to soils varying in physical/chemical characteristics and spiked with 2000 mg Pb/kg (unpublished data).

20 % des sols → mortalité, 41 % mortalité variable de 5 à 60%, 40% sans effet

Intérêt de comprendre et modéliser le devenir

- L'absence de relation entre teneur totale en métaux et toxicité est due à de nombreux processus / exemples

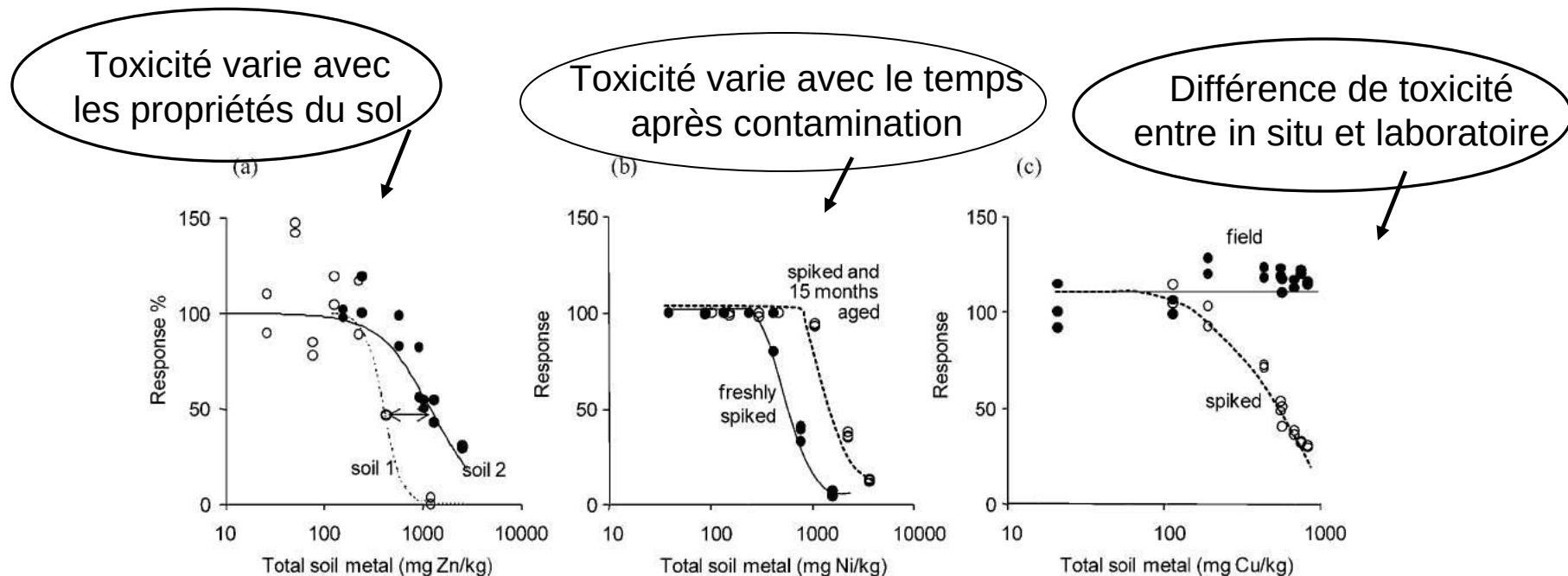


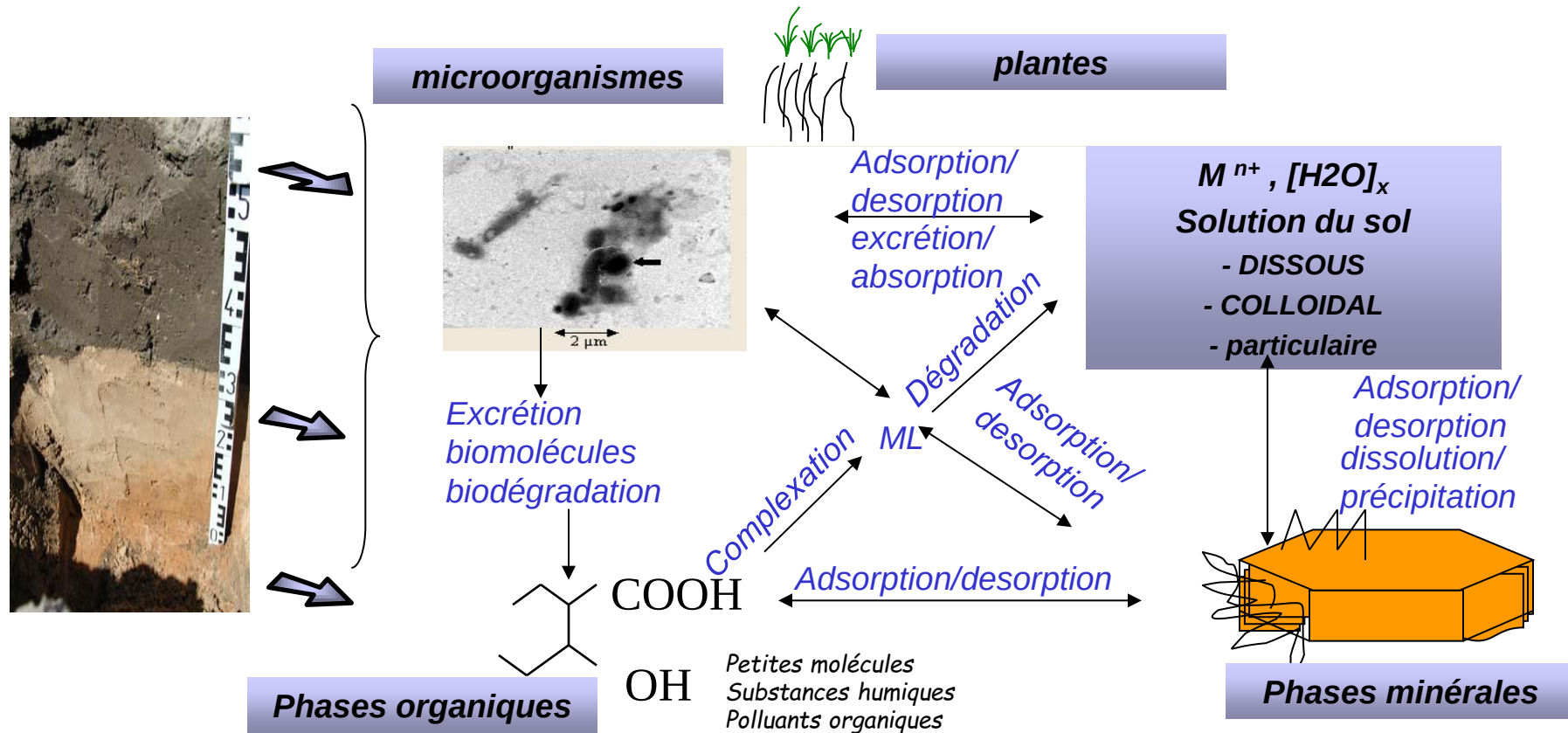
Fig. 1. Metal toxicity is affected by soil type (a), aging after metal amendment (b), and long-term reactions in field-contaminated soil (c). Panel (a): dry matter yield of wheat seedling in two ZnCl₂ amended soils, either with an effective cation exchange capacity of 4.7 cmol_c/kg (dashed lines) or 29.7 cmol_c/kg (full line; N. Waegeneers et al., unpublished data). Panel (b): toxicity of Ni to barley root elongation in soil amended with NiCl₂ that was tested after 7 d (full line) or 15 months (dashed line) after amendment (S.P. McGrath, unpublished data). Panel (c): effects of Cu on microbial respiration of glucose in soil contaminated by a CuSO₄ spill (>70 years old) versus that in CuCl₂ amended soil; differences are related to aging and microbial adaptation [21].

Dans l'environnement...

- Le développement d'organismes tolérants sur le long terme est une réponse écologique à la présence de métaux dans les sols qui participe aussi à l'absence de relation teneur totale/effet
- Si on exclut ce facteur écologique, l'absence de relation teneur totale dans le sol/effet est reliée à l'existence de différentes formes chimiques des micropolluants dans le sols, qui impactent différemment les organismes
- Problème majeur = Quantification et modélisation de ces formes impactantes, et de leur devenir

Décrire le devenir à partir de modèles géochimiques

Hyp : Ensemble des constituants **réactifs spécifiques des ET** qui gèrent leur redistribution dans le sol

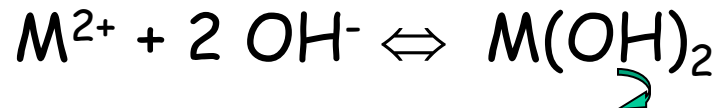


Identification des paramètres importants

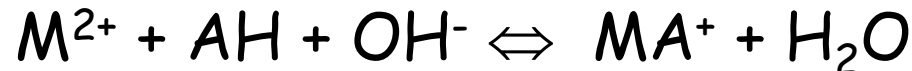
Paramètre important du sol = pH

-> Métaux plus mobiles en milieu acide
Lié à leur caractéristiques chimiques
Cas le plus général, en milieu alcalin

-> métaux précipitent



-> Réactions avec les constituants du sol favorisées

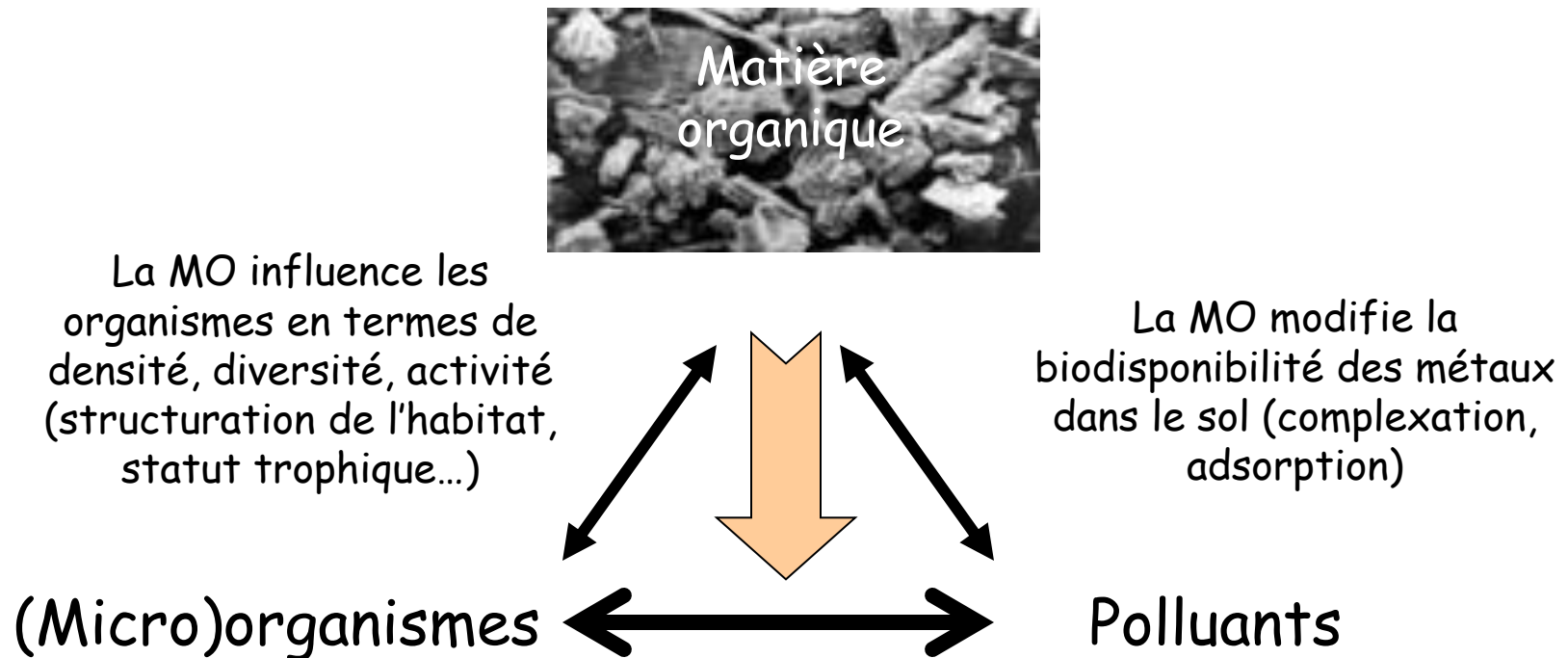


Mais pH = paramètre intégrateur



Paramètre important = la matière organique

-> Dans le sol la MO agit en tant que **substrat** mais aussi en tant que **ligand** pour les métaux



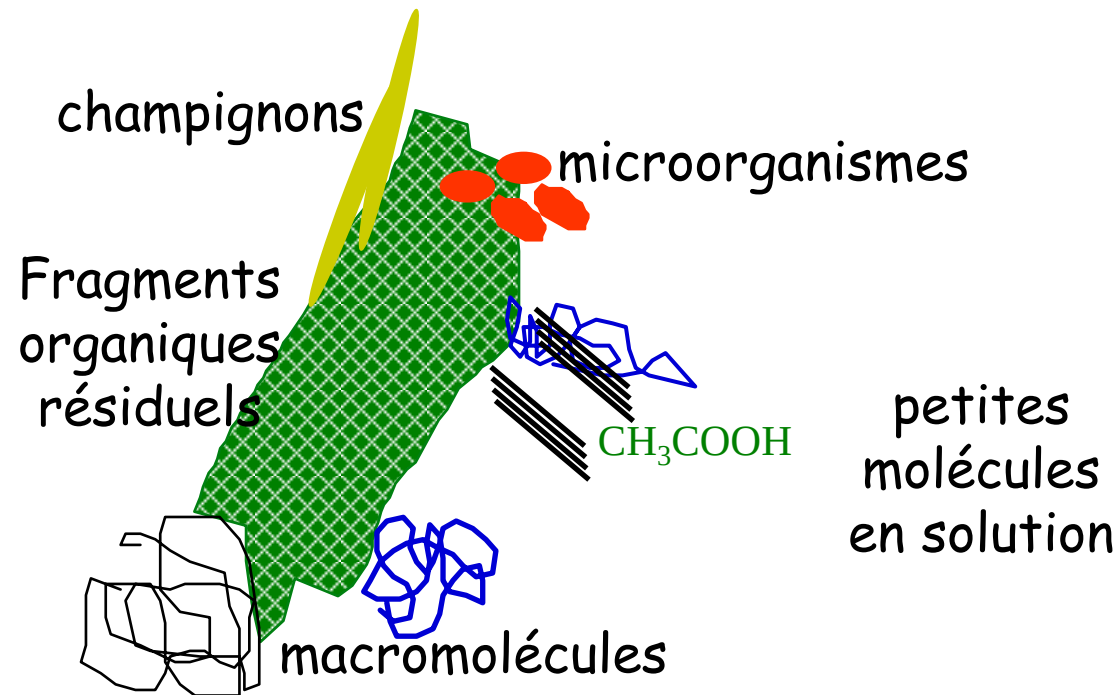
↳ Préciser le rôle des MOS dans la relation spéciation/biodisponibilité/effet

Problématique de la paramétrisation

1. Les matières organiques sont de diverses natures

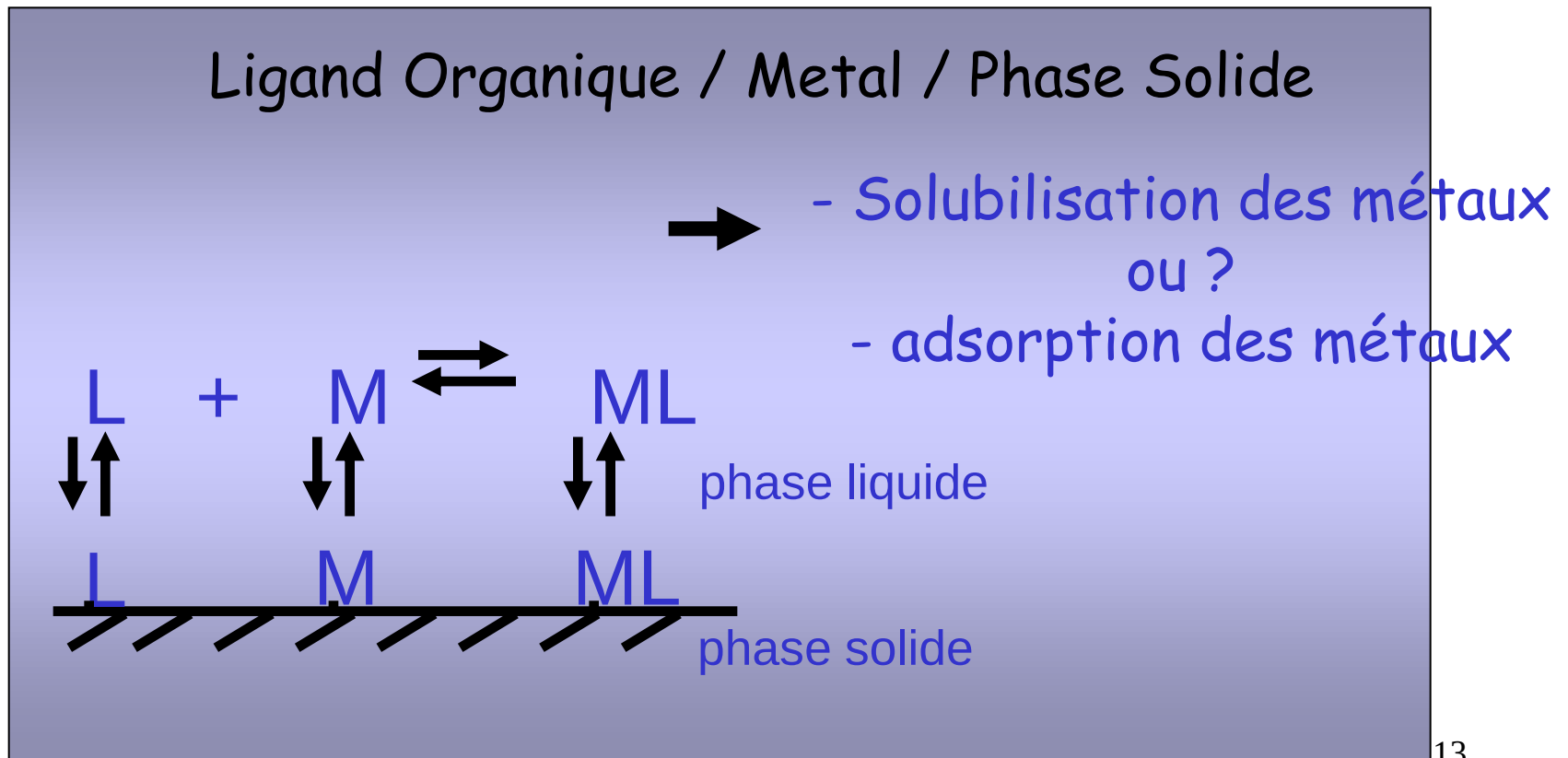
Toutes réactives, mais fractions à temps de vie très différents dans les sols

Quelle fraction prendre en compte pour les risques?



Problématique de la paramétrisation

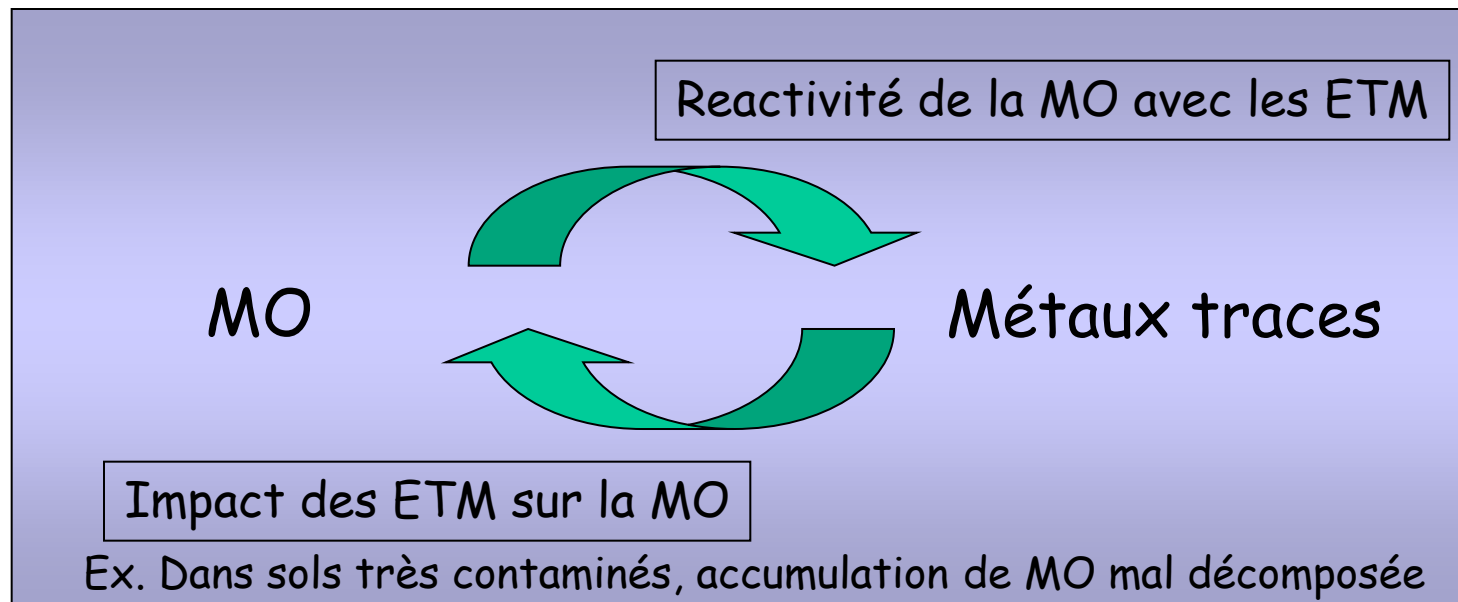
2. La réactivité de la MO est ambivalente
Suivant sa nature et les conditions physico-chimiques :
adsorption ou solubilisation



Problématique de la paramétrisation

3. La MO a son propre cycle, avec un renouvellement qui dépend de sa nature et de sa localisation dans le sol :

interactions réciproques entre MO et ETM?



Equations semi-empiriques

Critical Review

© 2000 American Chemical Society

VOL. 34, NO. 7, 2000 / ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY ■ 1125

Solid-Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal Burden, and Organic Matter

SÉBASTIEN SAUVÉ,^{*,†,‡,§} WILLIAM HENDERSHOT,[‡] AND HERBERT E. ALLEN^{||}

QSAR Risk Assessment Service Inc., 360 St-Jacques West, Suite 800, Montréal, Quebec, Canada, H2Y 1P5, Department of Natural Resource Sciences, McGill University—Macdonald Campus, Ste-Anne-de-Bellevue, Quebec, Canada,

Régressions linéaires multiples
70 études

➤ Prédiction de la teneur en solution

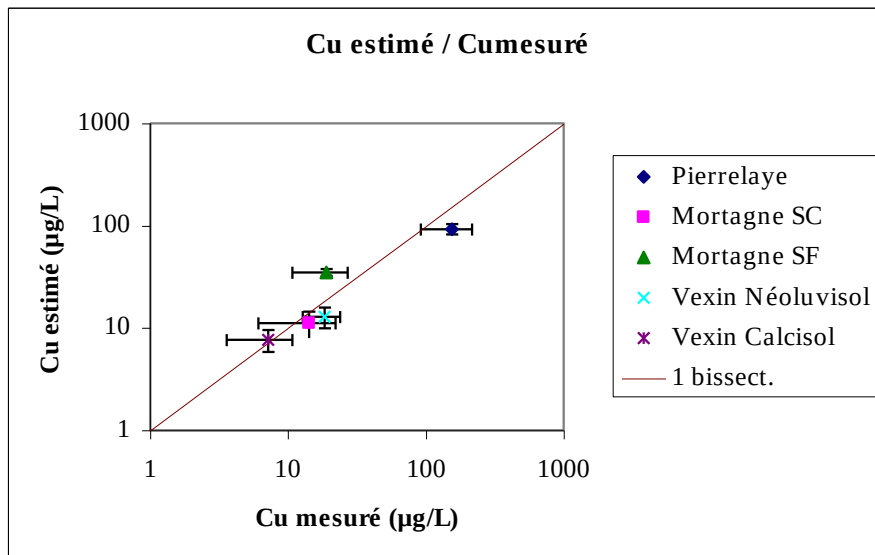
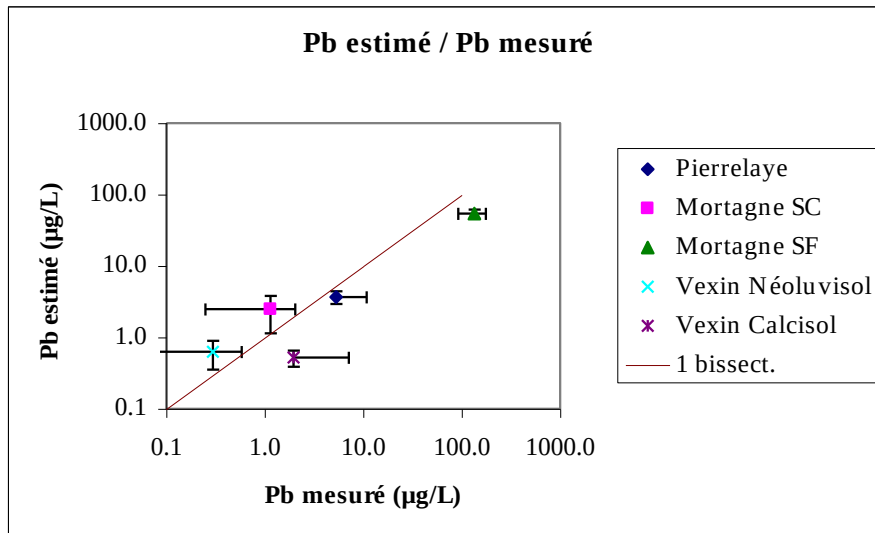
TABLE 4. Coefficients and Standard Errors for the Linear Regressions of Dissolved Metal Concentrations (mg L⁻¹) against Soil Solution pH, Soil Organic Matter^a and Log₁₀ (Total Metal)^b

log (dissolved)	parameters	constant	R ² ^c	SEE	N
Cd = -0.47 ± 0.02 • pH***	+ 1.08 ± 0.02 • log (total)***	- 0.81 ± 0.05 • log (SOM)***	+ 3.42 ± 0.11	0.884***	0.62 751
Cu = -0.21 ± 0.02 • pH***	+ 0.93 ± 0.05 • log (total)***	- 0.21 ± 0.02 • log (SOM)***	+ 1.37 ± 0.14	0.611***	0.47 353
Ni = -1.05 ± 0.09 • pH***	+ 1.21 ± 0.22 • log (total)***	- 0.85 ± 0.21 • log (SOM)***	+ 7.02 ± 0.62	0.727***	0.61 69
Pb = -0.37 ± 0.04 • pH***	+ 0.56 ± 0.07 • log (total)***	log (SOM) ^{NS}	+ 1.81 ± 0.22	0.347***	0.53 204
Zn = -0.55 ± 0.04 • pH***	+ 0.94 ± 0.08 • log (total)***	- 0.34 ± 0.12 • log (SOM)**	+ 3.68 ± 0.31	0.618***	0.72 212

^a SOM, in % C. ^b In mg (kg of dry soil)⁻¹. ^c Statistical significance: * for $p < 0.1$, ** for $p < 0.01$, *** for $p < 0.001$, and NS for $p > 0.1$.

➤ Cd dissous = -0.47 pH + 1.08 log₁₀(total) - 0.81 log₁₀(SOM) + 3.42 ...

Equations semi-empiriques



- Modélisation des équilibres sol-eau

- Prédiction des teneurs en solution en fonction de différents paramètres pédochimiques du sol /

Teneur en ions libre -> modèle géochimique

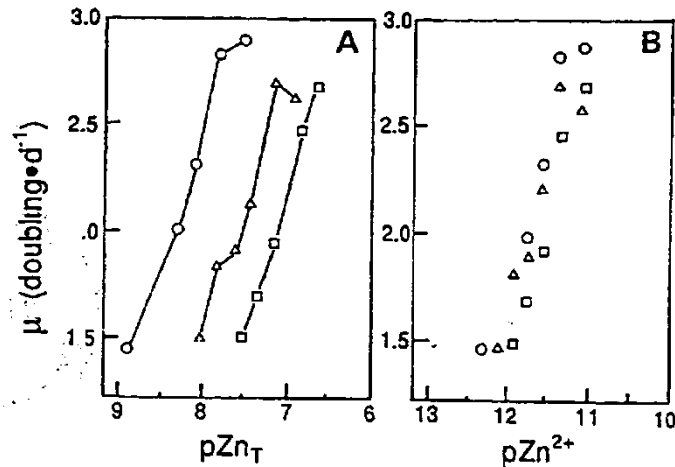


Figure 2. Variation in the growth rate of the marine diatom, *Thalassiosira weissflogii*, as a function of (A) total Zn, $[Zn]_T$, or (B) free-Zn concentration, $[Zn^{2+}]$. Three different EDTA concentrations were used: 10^{-5} M ($\circ$); $10^{-4.5}$ M ($\triangle$), and 10^{-4} M ($\square$). [Modified from Anderson, M. A., et al., *Nature*, 276, 70 (1978)]

Chemosphere 85 (2011) 1057–1065

Liens entre
biodisponibilité et
spéciation chimique ?



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere

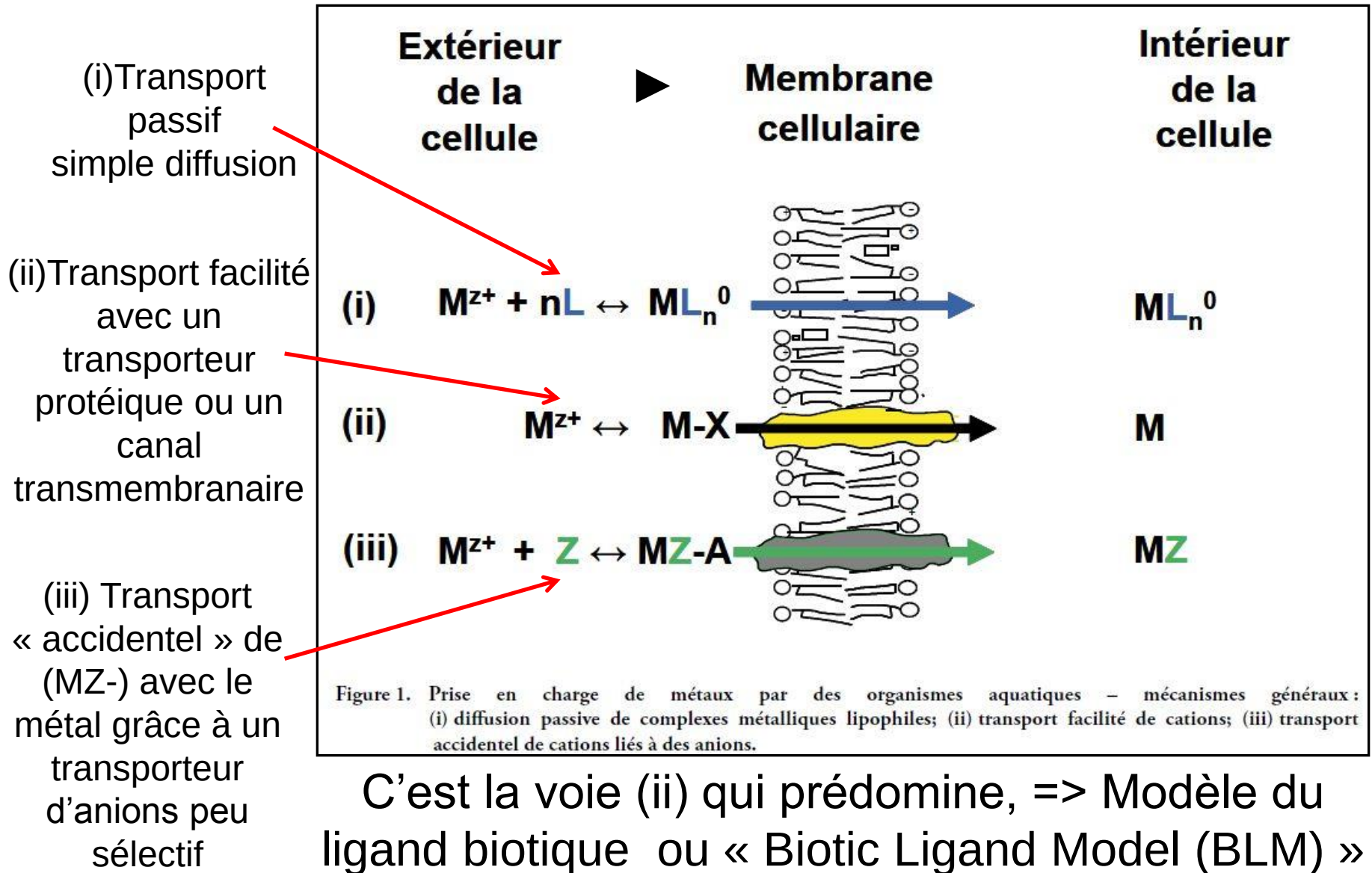


Chemical extractions and predicted free ion activities fail to estimate metal transfer from soil to field land snails

Brice Mourier, Clémentine Fritsch, Elie Dhivert, Frédéric Gimbert, Michaël Cœurdassier, Benjamin Pauget, Annette de Vaufléury, Renaud Scheifler*

Chrono-Environnement, UMR 6249 University of Franche-Comté/CNRS UoC INRA, Place Leclerc, F-25030 Besançon Cedex, France

Premières hypothèses de mécanismes de prise en charge / organisme aquatique



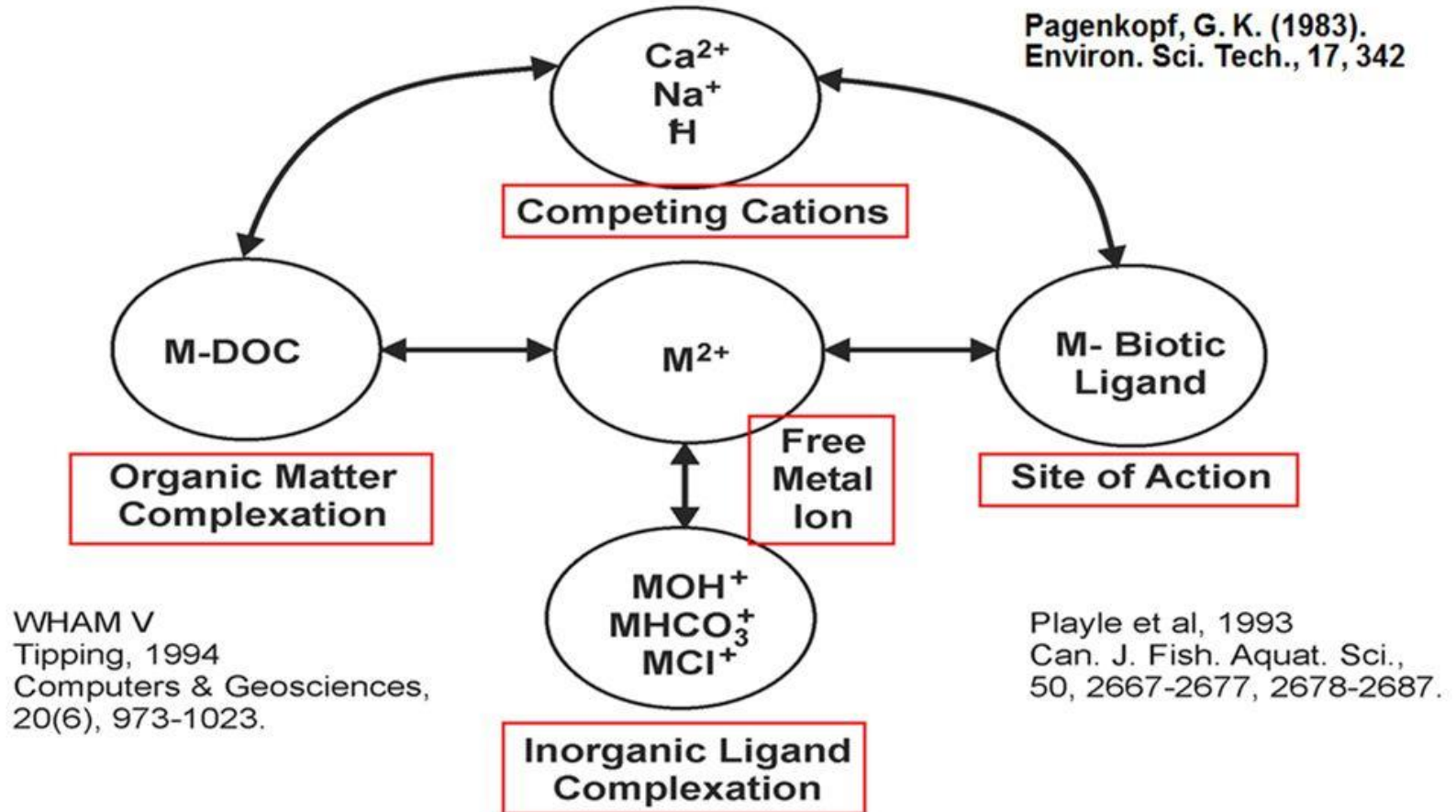
► Les hypothèses du BLM

- Description simplifiée de l'interaction des métaux avec les organismes vivants -> lien entre la spéciation du métal et sa biodisponibilité et importance de la concentration de l'ion métallique libre
 - effet biologique proportionnel à la concentration interne, « complexation » sur la membrane biologique nécessaire, Internalisation = étape limitante (i.e. la complexation est à l'équilibre)
 - [ion libre] insuffisant à prédire -> BLM inclut la compétition avec cations Ca^{2+} , Mg^{2+} etc (= dureté de l'eau), et pH (compétition avec H^+) pour les sites membranaires
 - Le BLM est essentiellement un modèle d'équilibres chimiques qui prédit la répartition du métal entre divers ligands (libres en solution + le « ligand biotique » à la surface cellulaire)

► Les limites du BLM

- Modèle développé et calibré avec les résultats de tests de toxicité aiguë, expositions courtes -> application à des cas de toxicité chronique? (possibilité d'acclimatation, réactions aux interfaces)
- le BLM ne considère que l'exposition via l'eau ambiante (=> hypothèse implicite, les métaux apportés par ingestion ne provoquent pas d'effets)
- Il existe des modèles prenant en compte le rôle de la nourriture comme vecteur d'exposition aux métaux, pour décrire le transfert trophique = approche biodynamique où l'organisme est assimilé à un compartiment et on considère des voies d'accumulation et d'élimination (ex: Luoma et Rainbow, 2005)
- Problème de vouloir prédire la toxicité du métal en fonction de sa concentration totale dans un organe donné car certains organismes réussissent à détoxiquer les métaux en les séquestrant sous une forme inactive (Mason et Jenkins, 1995) -> recherche de la répartition subcellulaire des métaux (c.-à-d. leur « spéciation intracellulaire »)

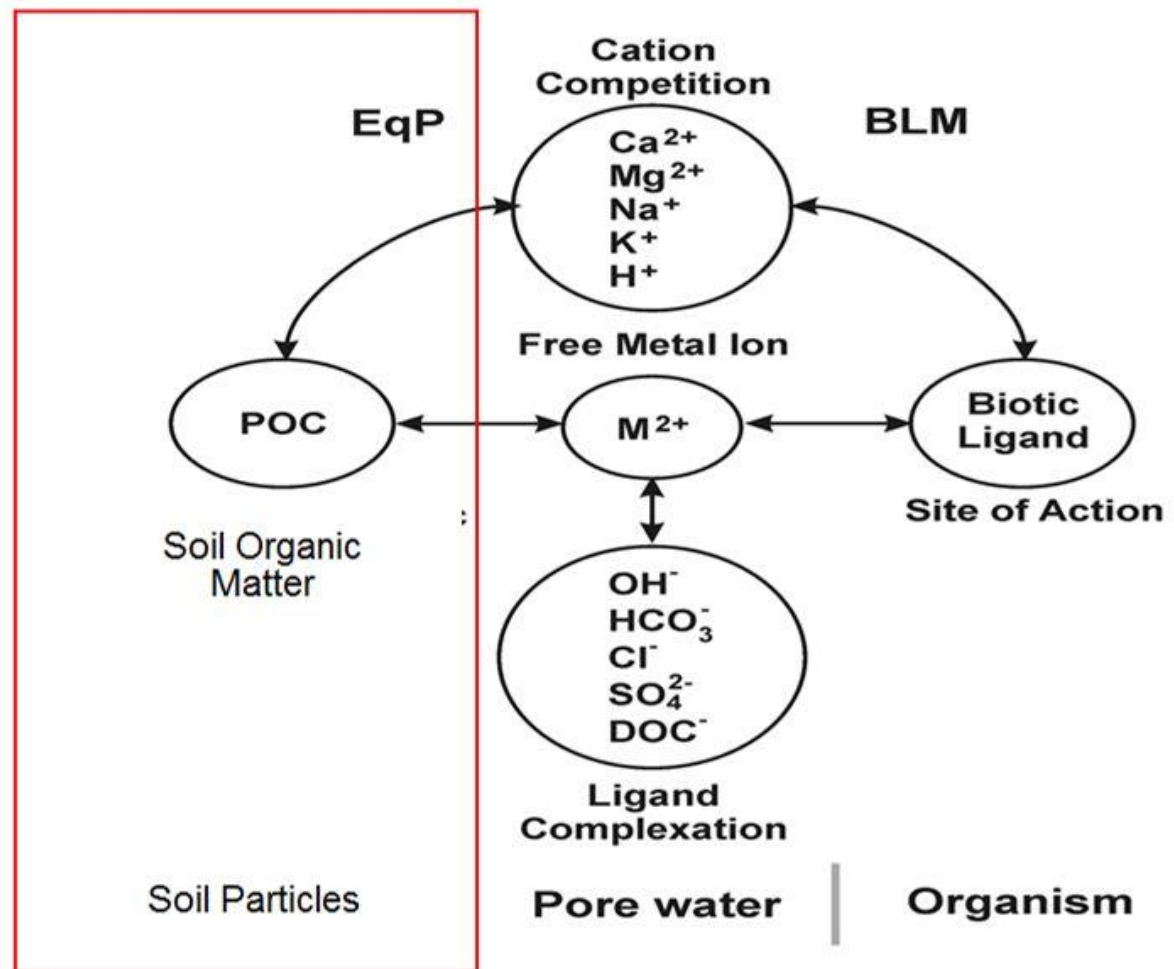
Biotic Ligand Model



Di Toro, D. M., Allen, H. E., Bergman, H. L., Meyer, J. S., Paquun, P. R., & Santore, R. C. (2001).
Environ. Tox. Chem., 20(10), 2383

Application to Soils

Soil POC Modeled as Humic Acid



Thakali, S., Allen, H. E., Di Toro, D. M., Ponizovsky, A. A., Rooney, C. P., Zhao, F.-J., and McGrath, S. P. "A terrestrial biotic ligand model I: Development and application to Cu and Ni toxicities to barley root elongation in soils." *Environ. Sci. Tech.*, 40(22) (2006): 7085-7093.

Il existe différents code de spéciation

SOILCHEM (Sposito & Coves, 1988)
PHREEQC (Parkhurst and Appelo; 2013)
ECOSAT (Keizer & van Riemsdijk, 2009)
MINTEQA2 (Felmy et al., 1984; Allison et al., 1990)
Visual MINTEQ (Gustafsson, 2000)

.....

Visual MINTEQ ver. 3.0 / 3.1 ■



Note: this site will soon be disabled! A new Visual MINTEQ site is being created at yminteq.lwr.kth.se

Visual MINTEQ is a freeware chemical equilibrium model for the calculation of metal speciation, solubility equilibria, sorption etc. for natural waters. It combines state-of-the-art descriptions of sorption and complexation reactions with easy-to-use menus and options for M1SE-Geochimie-MQ2012-1.pdf, 51206723 octets, 30/09/2013 20:54 equilibrium modelling has never been easier!

The code, originally built on USEPA's [MINTEQA2](#) software, is maintained by [Jon Petter Gustafsson](#) at KTH, Sweden, since 2000.

Visual MINTEQ will run on most Windows platforms and relies on .NET Framework. For more details, [see here](#).

► Données d'entrée d'un modèle de spéciation

Exemple pour le cuivre

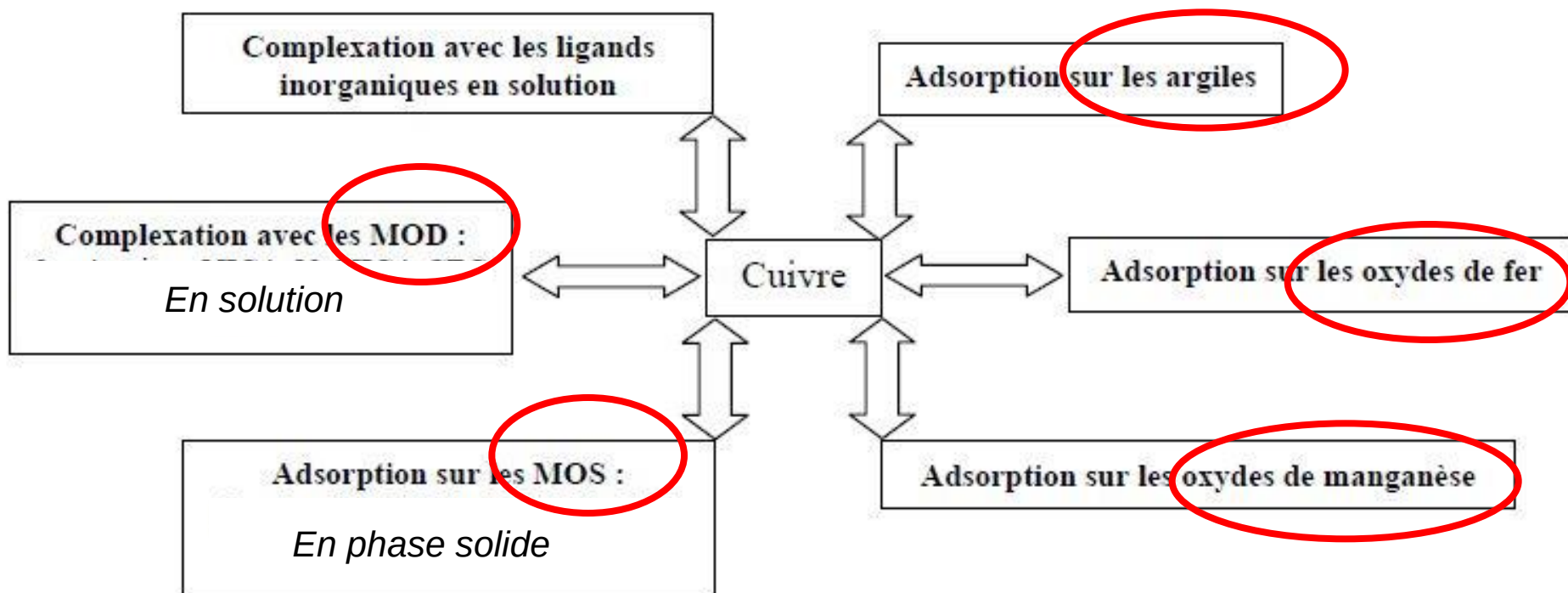


Figure 6.1 Schéma conceptuel du modèle multi-surfaces utilisé (inspiré de Weng et al., 2001)

► Fenetre Vminteq, liste des paramètres

New file - Visual MINTEQ main menu

File Parameters **Solid phases and excluded species** Adsorption Gases Redox Multi-problem / Sweep Database management Help

Visual MINTEQ



Activity Davies

Concentration unit Molal
Millimolal

Temperature 25 deg C

pH Calculated from mass balance

Ionic strength Fixed at...
To be calculated

Add components

Component name	Total concentration	Fixed activity
Select from list	0 Molal	

☐ Show organic components

Add SOM

Add to list

View / edit list

Reset

Run MINTEQ

View output files

► Les surfaces minérales

Specify finite solid phases - Visual MINTEQ

Add finite solid phases

☐ Limit list to those species that can form based on the components that have been defined

Name of solid	log Ks	ΔH_r	Amount of solid	
Goethite	.491	-60.5843		Add
		<i>kJ / mol</i>	<i>Molal</i>	

Stoichiometry of this solid:

1	Fe+3
2	H2O
-3	H+1

List of finite solids List of components Back to main menu

Specify infinite solid phases - Visual MINTEQ

Add infinite solid phases

☐ Limit list to those species that can form based on the components that have been defined

Name of solid	log Ks	ΔH_r	
Lepidocrocite	1.371	0	Add
		<i>kJ / mol</i>	

Stoichiometry of this solid:

-3	H+1
1	Fe+3
2	H2O

List of fixed species List of components Back to main menu

► Les surfaces minérales

➤ Celles considérées = (hydr)oxydes, amorphes / cristallines

➤ Oxydes de Fe :

- amorphes = modélisés HFO hydroxyde de fer, Modèle à double couche (Dzombak et Morel, 1990, SSA = 600 m²/g)
- Cristallins = goethite, réactivité de surface modélisée par CD-MUSIC (Charge-distributed Multi-site complexation model, Hiemstra and van Riemsdijk, 1999; paramètres de Weng et al, 2001), SSA = 100 m²/g

Teneur en goethite estimée par différence entre extractions DCB (dithionite-citrate-bicarbonate) et oxalate, avec un facteur de conversion (Lumsdon, 2004);
teneur en fer amorphe = teneur en fer de l'extrait oxalate et facteur de conversion

➤ Oxydes de Mn ... moins bien connus mais utiles pour Pb

► Les surfaces organiques

Add components

Component name: DOC (NICA-Donnan) Total concentration: 10 mg/l Fixed activity: ☐

☒ Show organic components

NICA-Donnan Edit SOM parameters Add to list View / edit list Reset

NICA-Donnan menu - Visual MINTEQ

mg / L DOC: 10

Parameters for dissolved organic carbon

1.65 Ratio of active DOM to DOC
100 % of active DOM that is FA

	Fulvic acid	Humic acid	Fulvic acid
Solid / dissolved	Solid	Solid	Dissolved
Total concentration (g / l)	03	07	.0165
Site conc. (type 1; mmol / l)	17.64	22.05	.09702
Site conc. (type 2; mmol / l)	5.58	17.85	.03069

Acid-base parameters from: genFA_solid.npf.txt genHA_solid.npf.txt genFA.npf.txt

Complexation database: genericfa.nic genericha08.nic genericfa.nic

Counter-ion accumulation: ☒ ☒ ☒

Counter-ion database: sonnica.cdb sonnica.cdb donnica.cdb

Symbol: (6) (7) (8)

Options

La teneur en matière organique

Geoderma 156 (2010) 75–83



Contents lists available at ScienceDirect

Geoderma

journal homepage: www.elsevier.com/locate/geoderma



Review

A critical review of the conventional SOC to SOM conversion factor

Douglas W. Pribyl *

Department of Soil, Water, Climate, University of Minnesota, United States

A B S T R A C T

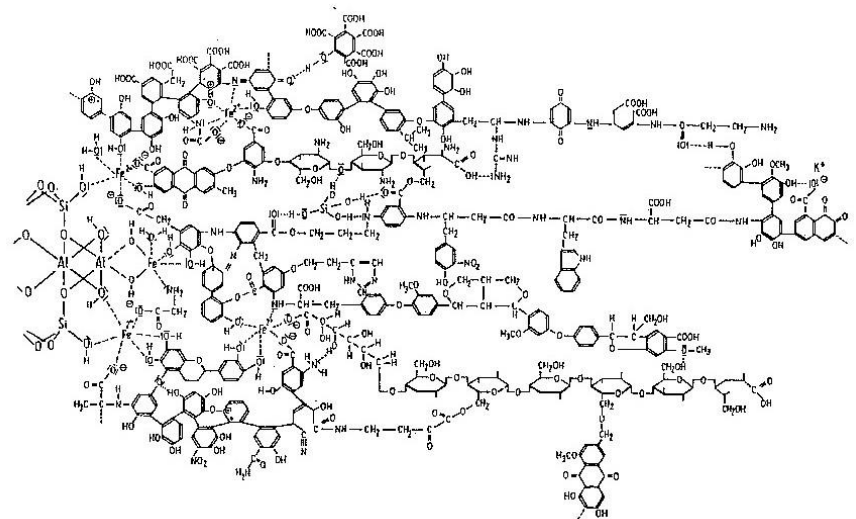
Use of a single factor for converting soil organic carbon to soil organic matter is challenged. The basis for this challenge arises from four sources: the original papers published in the nineteenth century, empirical studies published throughout the twentieth century, theoretical considerations of organic matter composition, and a consideration of what led to the popularity and general acceptance of the conventional factor. The conventional factor of 1.724, based on the assumption that soil organic matter contains 58% carbon, applies only to some soils or only to particular components of soil organic matter. Studies published since the end of the nineteenth century have consistently shown that the factor of 1.724 is too low for most soils. In a review of previously published data, the median value for the conversion factor was found to be 1.9 from empirical studies and 2 from more theoretical considerations. A factor of 2, based on the assumption that organic matter is 50% carbon, would in almost all cases be more accurate than the conventional factor of 1.724. A consideration of the possible variation in organic matter composition predicts a range of factor values between 1.4 and 2.5, a range that is narrower than empirical results at least in part because of the interaction between the methods used to estimate organic matter and soil composition. Convenience, authority, and tradition rather than strength of evidence are in large part responsible for the widespread acceptance of the conventional factor.

Modélisation de la réactivité MOS-ETM

→ Objectif prédictif:

Hypothèse : les substances humiques sont représentatives de la réactivité des MOS

d Kleinhempel's model

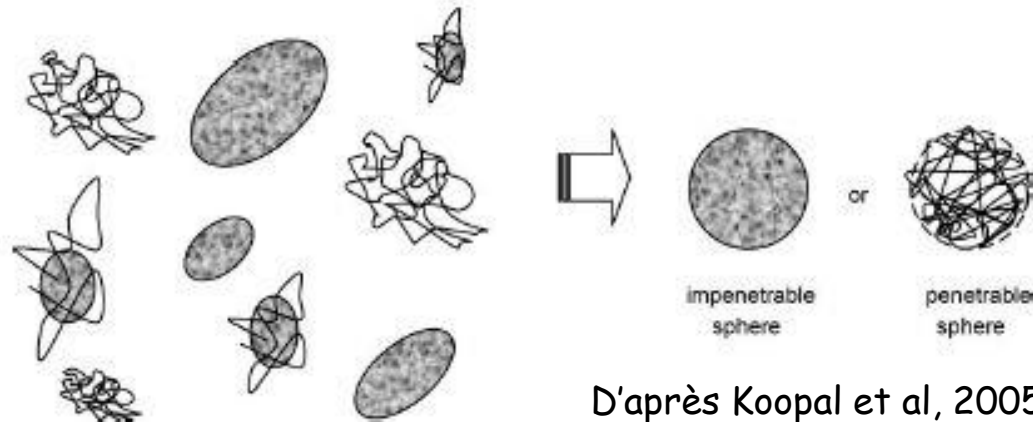


➤ La modélisation de la réactivité de ce type de matériau met en jeu différentes hypothèses, en particulier sur la répartition spatiale de la charge totale des substances humiques

La réactivité MOS-ETM

Deux Hypothèses majeures :

- Soit les SH sont des sphères impénétrables en 2D, la charge est alors distribuée uniformément et sa relation avec le potentiel de surface est donnée par des modèles de la double couche diffuse (de Wit et al, 1993, Tipping et al, 1998)
- Soit les SH sont des gels perméables 3D, et la charge est distribuée uniformément dans un volume donné de SH : le volume de Donnan (Koopal et al., 1994, Benedetti et al., 1995, Kinniburgh et al, 1996)



D'après Koopal et al, 2005



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Environmental Modelling & Software 20 (2005) 353–359

Environmental
Modelling & Software

www.elsevier.com/locate/envsoft

Modeling of Cd and Pb speciation in soil solutions by WinHumicV and NICA-Donnan model

Ying Ge^a, Doug MacDonald^a, Sébastien Sauvé^b, William Hendershot^{a,*}

NICA = Non-Ideal Competitive Adsorption

Rendre compte des différences de nature des MOS

Environ. Sci. Technol. 2003, 37, 4702–4708

Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon

JAMES L. WEISHAAR,[†]
 GEORGE R. AIKEN,^{*,†}
 BRIAN A. BERGAMASCHI,[‡]
 MIRANDA S. FRAM,[‡] ROGER FUJII,[‡] AND
 KENNETH MOPPER[§]

*U.S. Geological Survey, 3215 Marine Street,
 Boulder, Colorado 80303, and U.S. Geological Survey,
 6000 J Street, Placer Hall, Sacramento, California 95819*

NICA-Donnan menu - Visual MINTEQ

mg / L DOC: 10

Parameters for dissolved organic carbon

Ratio of active DOM to DOC: 100
 % of active DOM that is FA

Fulvic acid, Humic acid, Fulvic acid

Click to add

Solid / dissolved: Solid, Solid, Dissolved

Total concentration (g / l): 03, 07, .0165

Site conc. (type 1; mmol / l): 17.64, 22.05, .09702

Site conc. (type 2; mmol / l): 5.58, 17.85, .03069

Acid-base parameters from: genFA_solid.npf.txt, genHA_solid.npf.txt, genFA.npf.txt

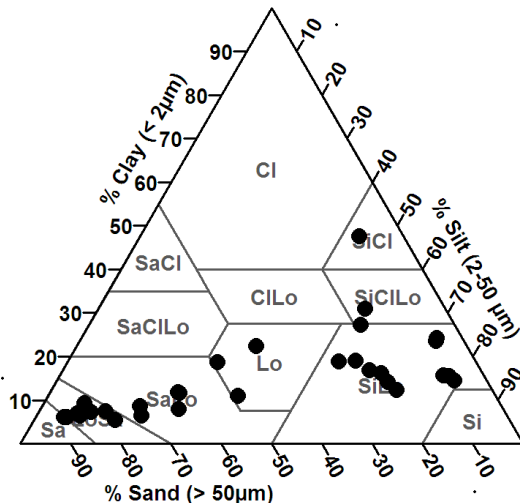
Complexation database: genericfa.nic, genericfa08.nic, genericfa.nic

Counter-ion accumulation: ☒ ☒ ☒

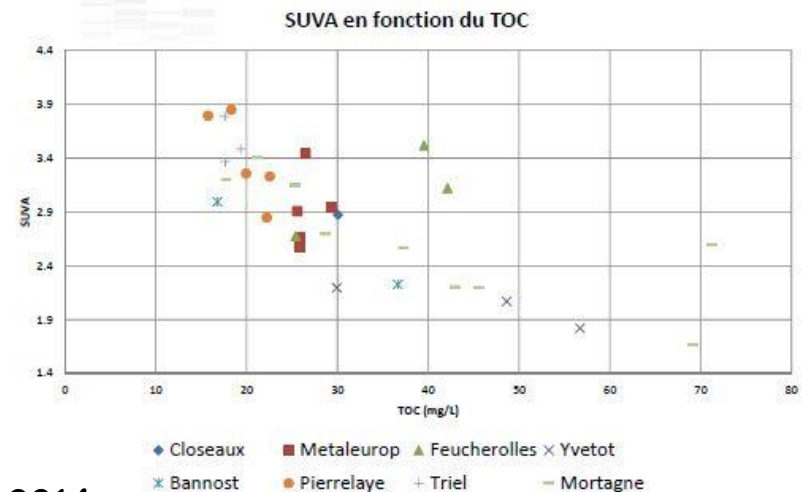
Counter-ion database: sonnica.cdb, sonnica.cdb, donnica.cdb

Symbol: (6), (7), (8)

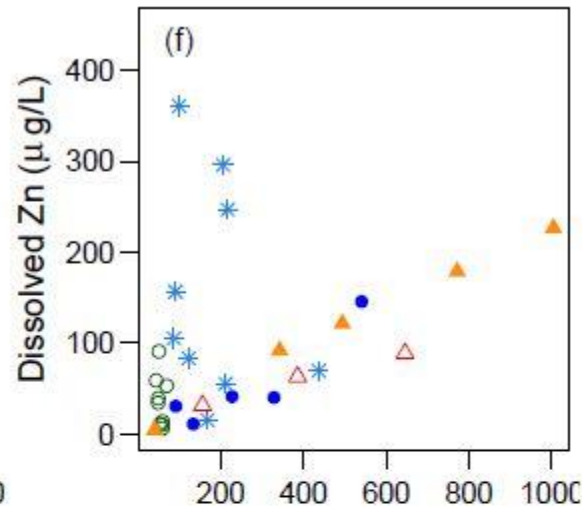
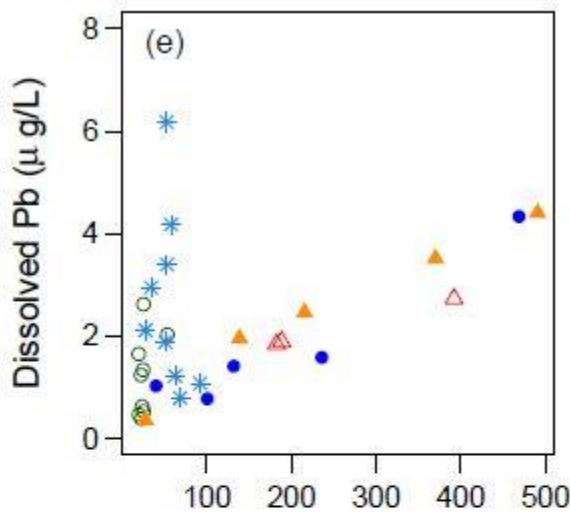
Options



➤ SUVA
 ➤ HA/FA



Devenir dans les sols : Calculs théoriques de spéciation



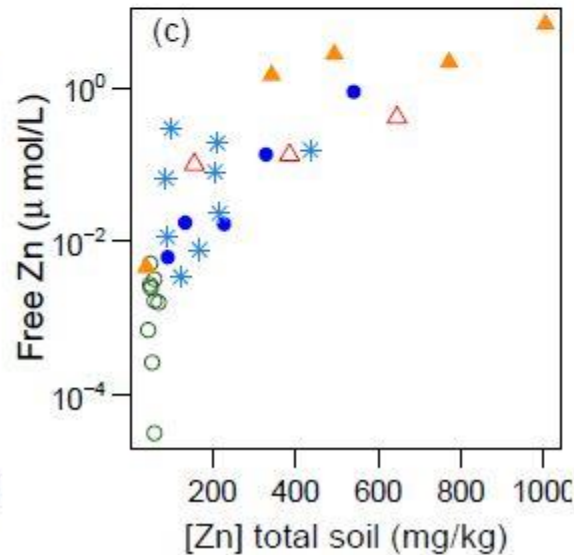
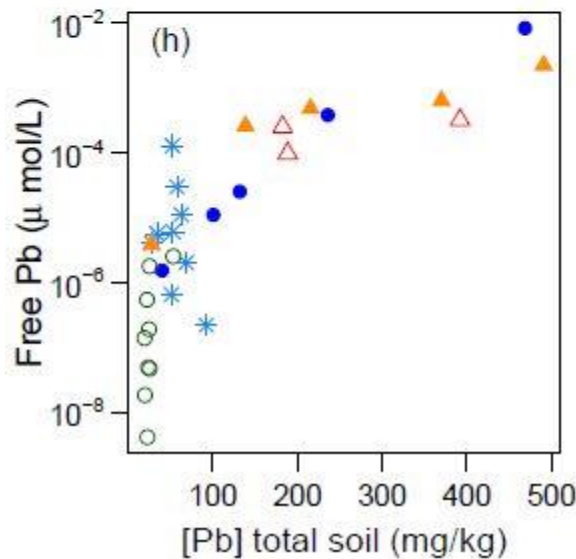
Equations semi-mécanistiques

Critical Review

Solid-Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal Burden, and Organic Matter

SÉBASTIEN SAUVÉ,^{1,2,3,4} WILLIAM HENDERSHOT,¹ AND HERBERT E. ALLEN¹

¹QSAR Risk Assessment Service Inc., 360 St-Jacques West, Suite 800, Montreal, Quebec, Canada, H2Y 1P5, ²Department of Natural Resource Sciences, McGill University—Macdonald Campus, Ste-Anne-de-Bellevue, Quebec, Canada,



Modèle géochimique



Validation des choix / modèle géochimique

Subcellular partitioning of metals in earthworm and metal speciation in soils

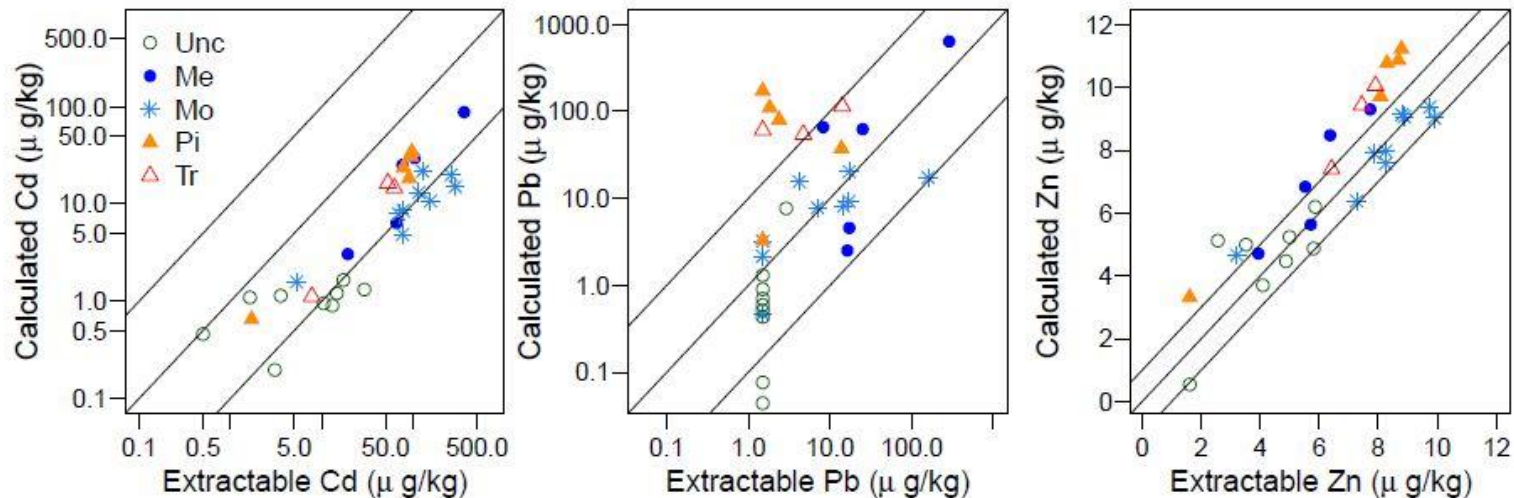


Figure 3.5: Calculated (dissolved + exchangeable) and 0.01 M CaCl_2 -extractable metal concentrations in the 31 soil samples (logarithmic scales). Legend: Site codification, Unc. for uncontaminated soils. Black lines indicate the perfect fit (center) and variation of ten-order magnitude.

Conclusion

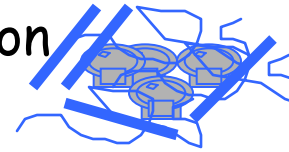
- Interfaces minérales : nombreuses connaissances à acquérir sur constituants tant cristallisés que amorphes
- Interfaces organiques : la diversité des matériaux organiques n'est pas prise en compte (surfaces bactéries, des champignons...?)
- Affiner la spéciation, pour mieux préciser le lien devenir-impact dans l'environnement

Approche

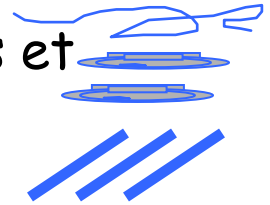


Approche double :

- Sur échantillons non remaniés (tenir compte de l'organisation du sol et faire le lien avec son fonctionnement)



- Sur échantillons fractionnés (fractionnements physiques et chimiques : rôle des constituants et quantification)



Utilisation de modèles pour mettre en évidence des processus et mécanismes

ex : sols sableux pour exacerber le rôle des MO...

Cu pour métal très réactif avec MO..

A ↔ B

3. Raw waste water irrigation on suburban market gardening



Leaching fields



Soil Profil



➤ Now, highly polluted sandy soils rich in organic carbon



Fonctionnement du sol

Usage des sols

- gestion des intrants
- pratiques agricoles

phenoform

Pollution

- nature des intrants minéraux & organiques,
- voies de dissémination

Deux facteurs agissent

Conditions physico-chimiques (pH, Eh)

genoform

Pédogenèse

- constituants minéraux & organiques
- organisations (agrégation, structures)
- propriétés physiques & chimiques



« Spéciation »

sol réacteur
cycle
biogéochimique des
éléments

- distribution
- localisation
- mobilité

écotoxicité

Nous nous servons des génoformes et phénoformes des sols