

Mobilité et biodisponibilité des éléments traces dans le bassin-versant du Touch (Haute-Garonne, France)

[Mobility and bioavailability of trace elements in the Touch catchments (Haute-Garonne, France)]

Yao M. N'guessan¹, Kouassi L. Adopo¹, Ted E. Wango¹, Jean Luc Probst², and Anne Probst²

¹Département des Géosciences Marines, UFR des Sciences de la Terre et des Ressources Minières,
Université Félix Houphouët-Boigny, Cocody, Abidjan, Côte d'Ivoire

²Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle et Environnement (EcoLab), ENSAT, INPT, UPS,
Université de Toulouse, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Toulouse, France

Copyright © 2017 ISSR Journals. This is an open access article distributed under the **Creative Commons Attribution License**, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABSTRACT: In the Touch catchment (South-West of France), samples of sediment and water were collected to evaluate the mobility and bioavailability of some potentially toxic elements (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Pb and Cd) for ecosystems. In addition to these trace elements, certain compounds of the dissolved phase (pH, major ions, and dissolved organic carbon) were also studied. The results show two groups of trace elements in the Touch aquatic environment. We distinguish the elements associated with more than 50% in the residual phase (Cr, Zn, Ni and Cu) and those whose non residual fractions are dominant more than 60% (As, Cd, Co and Pb). In the non-residual phases, the trace elements have a significant association with the iron oxides, with the exception of Cd which is controlled to about 50% by the carbonate phases. The first two phases of the sequential extraction (water soluble and exchangeable) are insignificant in the pollutants controlling. Arsenic despite its very high proportion of non-residual phase (about 90%) is relatively less mobile than certain elements such as Cd, Co and Pb that have non residual proportions less important. Trace elements more stable in relation to physico-chemical conditions prevailing in the Touch aquatic environments are Cr, Zn and As, and most mobile are Cd, Co and Pb. The availability of these elements is particularly sensitive to the Physico-chemical conditions of this environment. Their presence in solution increases with the concentrations of inorganic ligands such as chlorides and organic ligands (DOC), while it decreases with increasing pH and alkalinity (in particular Cd and Pb because of their relative abundance in the carbonate phases).

KEYWORDS: Touch catchment, Sediments, Mobility, Bioavailability, Residual fraction, Non-residual fraction.

RESUME: Dans le bassin du Touch (Sud-Ouest de la France), des échantillons de sédiments et d'eau ont été prélevés pour évaluer la mobilité et la biodisponibilité des certains éléments potentiellement toxiques (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Pb et Cd) pour les écosystèmes. Outre ces éléments traces, certains composés de la phase dissoute (pH, ions majeurs, carbone organique dissous) ont également été étudiés. Les résultats obtenus montrent deux groupes d'éléments traces dans les systèmes aquatiques du bassin-versant du Touch. On distingue les éléments associés à plus de 50% dans la fraction résiduelle (Cr, Zn, Ni et Cu) et ceux dont les fractions non résiduelles sont dominantes à plus de 60% (As, Cd, Co et Pb). Dans les fractions non résiduelles, les éléments traces présentent une association plus significative avec les oxydes de fer, à l'exception de Cd qui est contrôlé à environ 50% par les phases carbonatées. Les deux premières phases de l'extraction séquentielle (soluble à l'eau et échangeable) sont insignifiantes dans le contrôle des polluants du Touch. L'arsenic malgré sa très forte proportion en phase non résiduelle (environ 90%) est relativement moins mobile que certains éléments comme Cd, Co et Pb qui ont des proportions non résiduelles moins importantes. Les éléments traces les plus stables, par rapport aux conditions physico-chimiques régnantes dans les milieux aquatiques du Touch sont Cr, Zn et As, et les plus mobiles sont Cd, Co et Pb. La

disponibilité de ces derniers est particulièrement sensible aux conditions physico-chimiques du milieu. Leur présence en solution augmente avec les concentrations en ligands inorganiques comme les chlorures et en ligands organiques (COD), alors qu'elle diminue avec l'augmentation du pH et de l'alcalinité (en particulier pour Cd et Pb du fait de leur relative abondance dans les phases carbonatées).

MOTS-CLEFS: Bassin du Touch, Sédiments, Mobilité, Biodisponibilité, Fraction résiduelle, Fraction non résiduelle.

1 INTRODUCTION

Dans les bassins versants, les sédiments, par leurs multiples caractéristiques chimiques, biologiques et physiques, constituent un milieu propice à l'accumulation des contaminants. Plusieurs mécanismes majeurs contrôlent l'accumulation des éléments traces sur les particules sédimentaires [1], [2]. Parmi ces mécanismes, le couple « adsorption/désorption » est considéré par l'agence de protection environnementale des Etats Unis [3], comme étant le plus important processus de contrôle de la mobilité et de la disponibilité (pour les microorganismes) des polluants dans un environnement aquatique. Par le processus d'adsorption (à l'opposé de la désorption), bon nombre de polluants disparaissent des colonnes d'eau de rivières pour se retrouver dans les sédiments de fond [4].

La réactivité des particules solides vis-à-vis des processus de surface est liée à leur surface spécifique, laquelle est inversement proportionnelle à leur diamètre [2], [5], [6]; en d'autres termes, la teneur en éléments traces des sédiments décroît lorsque la taille des particules augmente.

Les phases solides qui forment les sédiments de rivières sont très souvent constituées d'argiles, d'hydroxydes et d'oxydes, de minéraux carbonatés et sulfurés, mais aussi de composés organiques. Ces constituants naturels possèdent des groupements fonctionnels ionisables (-OH, -COOH, -SH), au niveau desquels diverses réactions peuvent s'opérer [7], [8], [4]: (i) des réactions de complexe de sphère externe, caractérisées par des liaisons purement électrostatiques avec formation de paires d'ions où les molécules d'eau restent autour des ions sorbés ; (ii) des réactions de complexe de sphère interne marquées par des liaisons covalentes suite au départ d'au moins une molécule d'eau de la couche de solvation des ions sorbés. Ce type de complexe interne rend relativement immobile les polluants, car ils sont difficilement désorbables sauf dans le cas de forte variation de pH [4].

Selon plusieurs études [1], [2], [9], [10], connaître les seules concentrations totales des polluants n'est pas suffisant pour évaluer les impacts environnementaux des sédiments contaminés, car la mobilité potentielle, les comportements chimiques des éléments traces et leur toxicité biologique sont avant tout dépendants de leur spéciation (forme chimique et/ou localisation) dans les sédiments. Les éléments traces sont généralement inclus dans deux grands ensembles de phases géochimiques : (i) la phase résiduelle (structure cristalline des minéraux) des particules, où les éléments sont considérés comme inertes, libérés à très long terme par les processus d'altération et (ii) la phase non résiduelle, où les éléments peuvent interagir avec leur environnement, car ils sont considérés comme potentiellement disponibles pour le milieu et les organismes vivants.

Le bassin versant du Touch situé dans le département de Haute Garonne (Sud-Ouest de la France), marqué par d'intenses activités agricoles, a fait l'objet de très peu d'études sur le comportement des éléments traces dans les systèmes aquatiques. Il s'agit pour cette étude : (i) déterminer la proportion des différents sites d'adsorption des éléments traces dans les sédiments du Touch ; (ii) identifier les sites, préférentiels, d'absorption des éléments traces issus des activités anthropiques ; (iii) évaluer l'ampleur des échanges entre les différents compartiments des cours d'eau du bassin du Touch, ainsi que les paramètres physico-chimiques qui les contrôlent.

2 MATERIELS ET METHODES

2.1 ZONE D'ECHANTIonnAGE

Le bassin versant du Touch se situe dans le grand Bassin Adour-Garonne, au Sud-Ouest de la France (Figure 1). Il s'étire sur 62 km et couvre une superficie de 522 km². Cette vallée est globalement orientée Sud-Ouest/Nord-Est, entièrement incluse dans le département de la Haute-Garonne. Comme la plupart des autres cours d'eau du Lannemezan, le Touch est une rivière peu abondante, mais fort irrégulière. Son débit moyen observé à la station de Toulouse (Saint-Martin-du-Touch) est de 3,85 m³/s. Selon la classification hydroclimatologique du bassin d'aquitaine établie par [11], le bassin du Touch appartient à la zone C appelée zone centrale de plaines, caractérisée par des rivières à régime pluvial et des débits moyens annuels instables variant largement d'une année à l'autre.

Au plan lithologique, la région est marquée par des dépôts molassiques caractérisés par trois principaux faciès [12]: (i) le faciès marneux, très prédominant, est constitué de marnes verdâtres, grisâtres, parfois marbrés ou grumeleuses. Elles contiennent du calcaire actif qui, dissous, peut se précipiter en concrétions ; (ii) le faciès sableux, avec de sables toujours argileux, parfois grossiers, contient des feldspaths souvent altérés après leur dépôt ; (iii) le faciès calcaire est composé des calcaires lacustres crayeux et grumeleux, médiocrement consolidés.

Dans ce bassin versant du Touch, les échantillons de sédiments et d'eau ont été prélevés de l'amont à l'aval. Les prises de sédiments ont été faites à l'aide de piluliers de capacité de 180 ml, dans les deux premiers centimètres de la couche de sédiments, à des endroits accessibles et présentant une certaine quantité de dépôts fin recouverts par la phase aqueuse. Les piluliers remplis de sédiments sont acheminés au laboratoire et stockés en chambre froide avant séchage. Les échantillons séchés ont été tamisés, et la fraction des limons et argiles (< 63 µm) a été choisie pour les analyses.

Les prélèvements d'eau ont été effectués à l'aide d'un sceau. L'eau recueillie est ensuite versée dans des bidons de 2 litres préalablement rincés à l'eau de la rivière. Ceux-ci sont soigneusement fermés et conservés au frais sur le terrain dans une glacière, puis au laboratoire en chambre froide jusqu'à la phase de filtration.

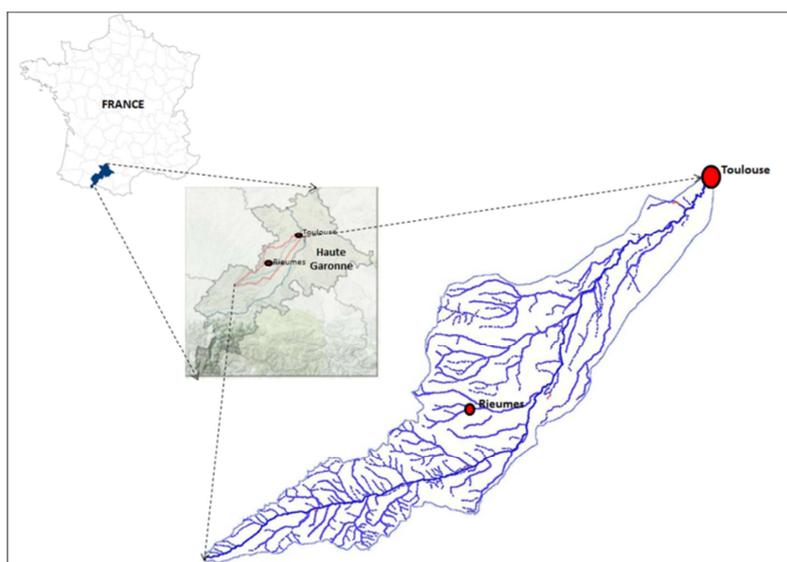


Fig. 1. Localisation du bassin du Touch

2.2 EXTRACTIONS SÉQUENTIELLES

La méthode d'extraction séquentielle mise au point par [13] a été appliquée aux échantillons de sédiments prélevés, pour évaluer la distribution des éléments traces dans les différentes phases sédimentaires du bassin du Touch.

Le principe de cette méthode est basé sur une extraction en sept (7) étapes successives caractérisées par un gradient décroissant de pH : la fraction soluble à l'eau, la fraction échangeable, la fraction acido-soluble, la fraction réduction des oxydes de Mn, la fraction réduction des oxydes de Fe amorphes, la fraction réduction des oxydes de Fe cristallins, et la fraction oxydable. Dans chaque savillex sont placés environ 1g de sédiment auquel on ajoute un réactif adapté à chaque étape, puis l'ensemble est soumis à agitation constante pendant un certain temps. A chaque phase, la solution est filtrée à l'aide d'un filtre de porosité 0,45 µm, pour séparer le lessivât du résidu qui est rincé deux fois avec 10 ml d'eau déionisée UHP. Le lessivât est destiné à l'ICP-MS pour analyse tandis que le résidu est séché à 40°C pour éviter d'une part, la dilution du solvant suivant et d'autre part, tout développement bactériologique. Il est déconseillé de sécher l'échantillon au-delà de 40°C car des risques de transformation du réseau des minéraux argileux pourraient survenir [14]. Le résidu séché subit un nouvel ajout de réactif de la phase suivante, et ainsi de suite jusqu'au terme de la dernière étape où le résidu final est séché et attaqué au biacide, avec HF, HNO₃ et H₂O₂ comme réactifs.

3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 PROPORTIONS DE FRACTIONS RÉSIDUELLES ET NON RÉSIDUELLES

L'extraction séquentielle s'est révélée être une technique fondamentale pour évaluer les différents sites d'adsorption des éléments traces dans les sédiments du Touch. Elle nous a permis de mettre en évidence trois groupes de fractions sédimentaires dans le contrôle des éléments traces (Figure 2) :

a) le premier groupe est composé de la **phase soluble à l'eau**, de la **phase échangeable** et des **oxydes de Mn**. Chacune de ces phases compte pour moins de 5% de la fraction totale, quel que soit l'élément étudié. La fraction soluble la plus élevée est pour le cuivre (environ 0,6%), tandis que la fraction échangeable la plus significative se retrouve au niveau du cadmium (environ 1,6%). L'oxyde de Mn, comparé aux deux premières phases, présente des maxima plus élevés, précisément au niveau de Cd et Co (4,15 et 3,95%, respectivement).

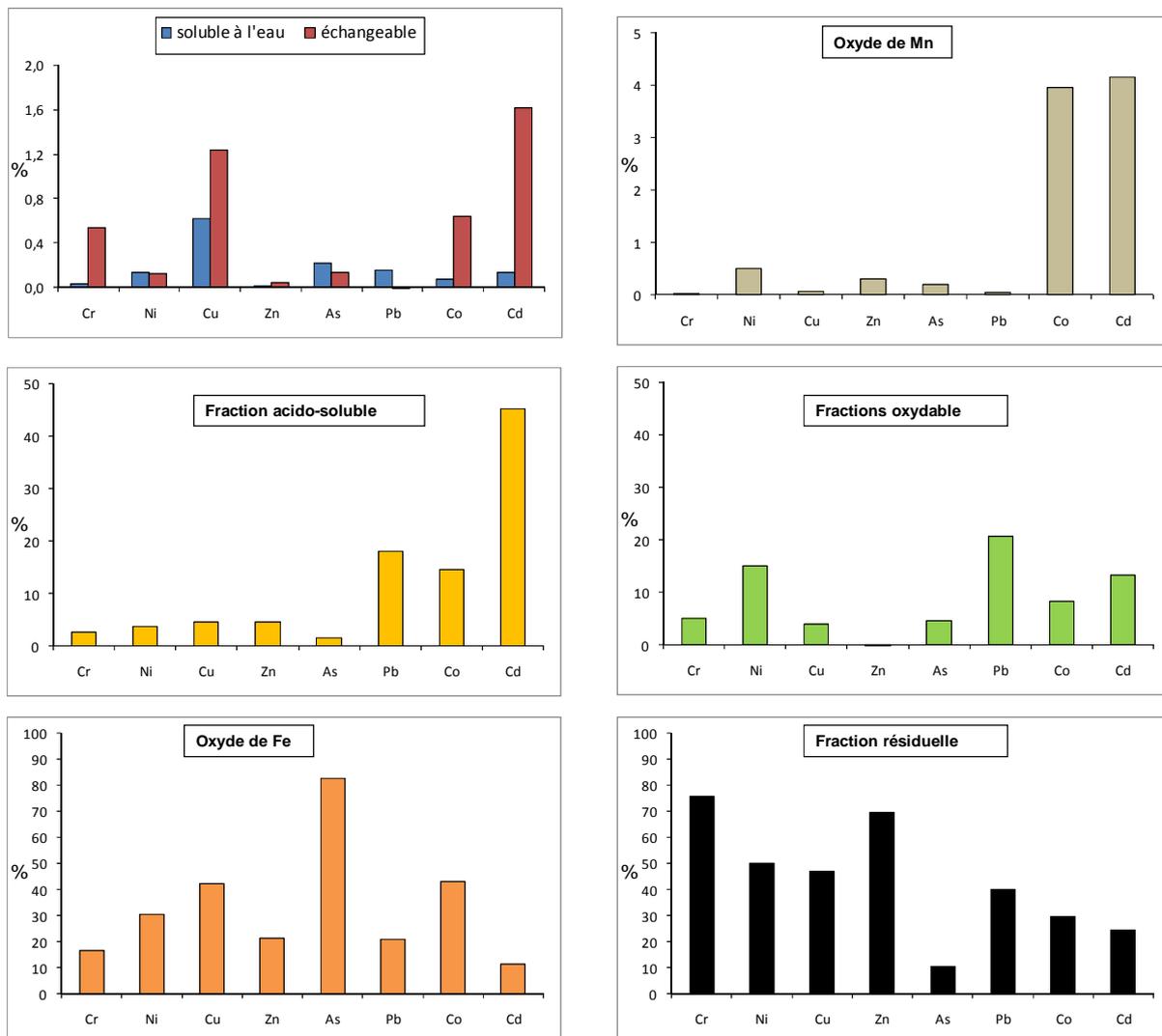


Fig. 2. Proportion des différentes phases d'absorption des éléments traces dans les sédiments du Touch.

Ces premières observations soulignent d'une part, l'absence ou la très faible teneur en sels évaporitiques dans les sédiments du Touch et d'autre part, le rôle mineur des charges permanentes des argiles (malgré la présence de smectite à forte CEC), de la matière organique ou des oxydes de Mn dans la fixation des éléments traces des sédiments étudiés. En effet selon [13], la proportion de phase soluble à l'eau est significative seulement si le sédiment étudié possède une part

importante d'évaporite. Ces auteurs montrent également que les éléments extraits durant l'étape échangeable, sont ceux liés à la charge permanente des minéraux, qui par simple échange cationique peuvent se retrouver dans la phase dissoute.

b) le second groupe est constitué de **la phase acido-soluble et de la fraction oxydable**. Ces deux fractions sont caractérisées par des taux d'éléments traces relativement élevés, comparées aux trois fractions précédentes. Dans l'ensemble, la part de chacune des deux fractions dans le piégeage des polluants, n'excède pas 25% de la concentration totale. Seule la fraction acido-soluble contrôle environ 50% de la teneur totale en Cd. La proportion d'éléments traces associée à la fraction acido-soluble, pour les autres éléments, reste inférieure à 20%.

Pour la phase oxydable, les plus fortes proportions sont observées pour Cd, Ni et Pb (environ 13, 15 et 20%, respectivement). Pour les autres éléments, elle compte pour moins de 10% de la fraction totale.

c) le troisième et dernier groupe comprend **la fraction réductible et la fraction résiduelle**. Ces deux phases présentent, dans l'ensemble, les meilleurs taux de piégeage des éléments traces dans les sédiments du Touch. La part de chacune d'elle, dans le transport des polluants, évolue entre 10 et 90% de la fraction totale du sédiment. Les plus fortes implications des phases réductibles (> 40%) sont à noter au niveau de Cu<Co<As, alors que les plus faibles sont au niveau de Cd, Cr et Pb (moins de 20%). La phase résiduelle est, par contre, plus significative (> 40%) dans le contrôle de Cr>Zn>Ni> Cu>Pb. Seuls Cd et As se trouvent à moins de 20% dans les résidus des sédiments. La fraction "résiduelle + réductible" représente plus de 60% de la fraction totale de chaque élément trace, excepté dans le cas du cadmium (moins de 40%).

3.2 POTENTIEL DE MOBILITE ET DE DISPONIBILITE DES ELEMENTS TRACES DANS LE BASSIN DU TOUCH

Selon [1], la mobilité et la toxicité des éléments traces sont liées à leur proportion de fractions non résiduelles. Plus un élément a une forte proportion de fraction non résiduelle, plus sa capacité de mobilité et de disponibilité pour le milieu et pour les organismes vivants est grande, et inversement si la fraction résiduelle est dominante. Ainsi, en comparant les fractions résiduelles et non résiduelles des éléments étudiés on s'aperçoit que As, Cd, Co et Pb sont associés à plus de 60% à la fraction non résiduelle (Figure 3). A l'opposé de ces éléments, les autres éléments (Cr, Zn, Ni et Cu) sont plutôt associés préférentiellement à la phase résiduelle qui représente en moyenne plus de 50% de fraction totale.

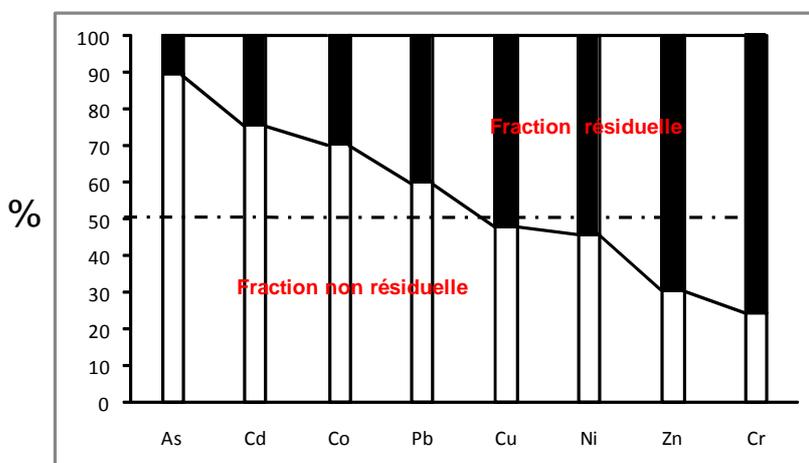


Fig. 3. Proportion de phase non résiduelle vs phase résiduelle dans les sédiments du Touch.

Ces résultats traduisent que As, Cd, Co et Pb sont potentiellement plus sensibles aux variations des conditions physico-chimiques des systèmes aquatiques du bassin du Touch que le reste des polluants. Parmi eux, l'arsenic avec environ 90% de fractions non résiduelles pourrait logiquement être considéré comme l'élément possédant le plus grand potentiel de mobilité et de disponibilité. Néanmoins, compte tenu des proportions de chaque phase non résiduelle, nous pouvons affirmer que c'est plutôt Cd qui présente le plus grand potentiel de mobilité et de disponibilité. En effet, dans les 80% de part non résiduelle de Cd, on retrouve environ 50% de phase acido-soluble. L'arsenic par contre n'est quasiment pas associé à cette phase et présente une forte association (plus de 80%) dans les oxydes de fer (Figure 4). Or selon plusieurs travaux [15], [13], parmi les éléments associés aux phases non résiduelles, ceux liés aux fractions échangeables et carbonatées sont plus facilement extractibles face aux changements de conditions physico-chimiques de l'environnement : donc plus mobiles et potentiellement plus toxiques que ceux liés aux phases réductibles et oxydables.

Ainsi, en tenant compte de la proportion totale des phases non résiduelles, mais également de la part de chaque fraction non résiduelle, nous pouvons estimer que la disponibilité et la mobilité des éléments traces dans les sédiments de fond du Touch évolue dans l'ordre suivant (en allant du plus mobile vers le moins mobile): Cd > As > Co > Pb > Cu > Ni > Zn > Cr.

Cependant, étant donné que certains auteurs [16], [17], [18], [19] montrent que l'intensité de la liaison entre les éléments traces et les oxydes de fer (qui est dans notre cas, la fraction non résiduelle majoritaire dans le contrôle des éléments étudiés, excepté Cd) varie d'un élément à l'autre, on peut supposer que cet ordre peut changer si on essaie d'approfondir notre analyse. En effet, selon [20] l'arsenic, par exemple, malgré sa très forte liaison avec les oxydes de fer (goethite, ferrihydrite, and hématite), est caractérisé par une inhibition de sa mobilité dans les sédiments, car il forme des complexes de sphère interne avec ces minéraux. Seule une variation importante des conditions du milieu peut permettre de remobiliser cet élément. On peut donc penser que l'arsenic fixé dans les sédiments du Touch, malgré sa très forte proportion en phase non résiduelle (dominée largement par les oxydes de fer), est probablement moins sensible à la mise en solution que d'autres éléments aux proportions non résiduelles moins importantes.

Pour s'assurer de ce fait, nous avons calculé le coefficient de distribution (Kd) entre les phases. Le Kd se définit comme le rapport des concentrations entre la phase dissoute ($\mu\text{g.l}^{-1}$) et la phase particulaire ($\mu\text{g.g}^{-1}$) dans les sédiments de fond des cours d'eau [21]. Ce rapport est généralement influencé par les paramètres physico-chimiques des systèmes aquatiques, mais également par l'intensité de la liaison des éléments traces dans chacune des fractions non résiduelles. Ainsi, en étudiant l'évolution de Kd par rapport à certains paramètres physico-chimiques de la phase dissoute, on peut évaluer l'intensité de la relation qui existe entre un polluant du sédiment, notamment dans sa phase non résiduelle, et la solution. En effet, si les complexes de sphère interne prédominent alors le Kd de cet élément sera moins sensible aux conditions du milieu, et inversement si ce sont les complexes de sphère externe (ou d'autre relation de surface) qui sont prépondérants

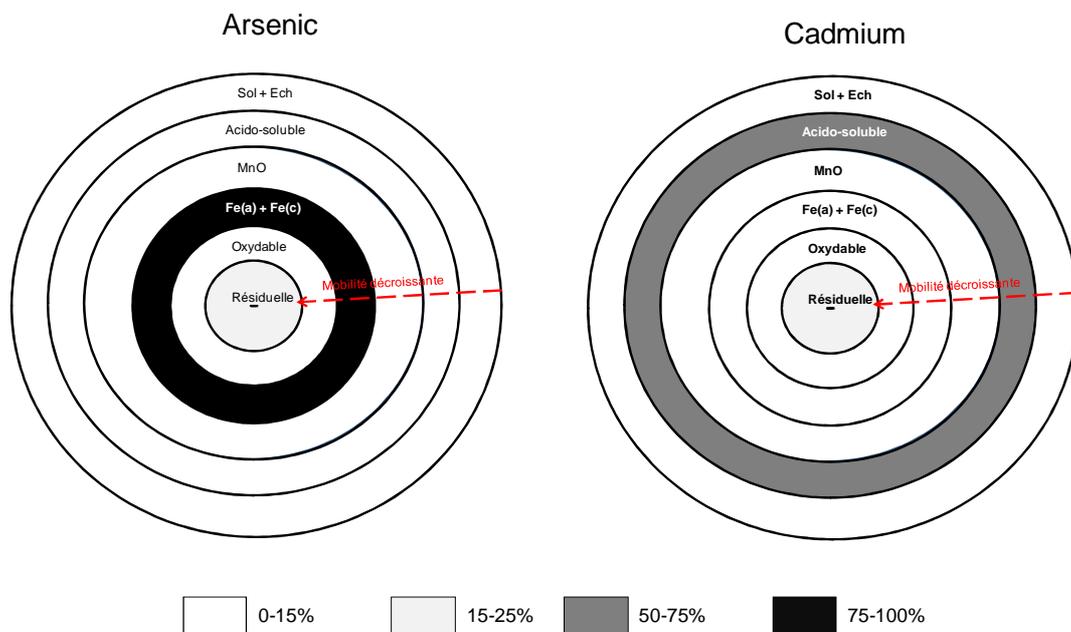


Fig. 4. Comparaison de la distribution de Cd et As dans les différentes fractions extraites, et indication de l'importance du potentiel de mobilité

Les résultats de la relation entre les Kd (phase dissoute/phase particulaire) des éléments et les paramètres physico-chimiques des eaux du Touch sont résumés dans le tableau 1.

A partir de ces résultats, on peut noter que la plupart des Kd (notamment celui de Co) évolue positivement avec les concentrations en chlorures et en carbone organique dissous. Seuls les Kd de Cr, Zn et As présentent de moins bonnes relations avec ces deux ligands. La faible relation de ces ligands avec Cr et Zn peut s'expliquer par la forte proportion de ces deux éléments dans la phase résiduelle, observée plus haut. En revanche, les résultats de As (absence de relation Kd/paramètres physico-chimiques de la phase dissoute, en dépit d'une présence importante en phase non résiduelle par association avec les oxydes de fer) confirment ceux de [20], et nous amène à penser que l'arsenic des sédiments prélevés forme avec les oxydes de fer des complexes de sphères internes. Ces résultats rejoignent également ceux de [22] qui en utilisant la technique EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) remarque que l'arsenic forme des complexes de

sphère interne à la surface des oxy-hydroxydes de fer. Aussi, [23] montrent que les phases amorphes présentent une plus grande solubilité que les phases plus cristallines, pour une même composition. Or, parmi tous les éléments étudiés, seuls As est présent à plus de 50% dans la phase cristalline. Il sera par conséquent relativement moins mobile dans les conditions physico-chimiques des eaux de surface du Touch.

Tableau 1 : Coefficient de corrélation (r^2 , $n=23$, $p<0,001$) entre les paramètres physico-chimiques de la phase dissoute et les coefficients de distribution (K_d) des éléments traces : K_d = élément dissous/éléments sédiments ; $r^2>0,5$ considérés comme significatifs et marqués en gras.

	K_{dCr}	K_{dCo}	K_{dNi}	K_{dCu}	K_{dZn}	K_{dAs}	K_{dCd}	K_{dPb}
COD	0,17	0,95	0,58	0,61	0,48	0,32	0,67	0,63
Cl	0,22	0,91	0,55	0,48	0,27	0,38	0,65	0,61
pH	-0,03	-0,04	-0,32	0,11	-0,30	0,23	-0,50	-0,48
HCO₃	0,13	0,01	-0,32	-0,15	-0,36	0,06	-0,56	-0,51
NO₃	-0,14	-0,10	-0,30	0,04	-0,12	0,11	-0,48	-0,37
SO₄	0,29	0,37	0,18	0,29	-0,13	0,47	-0,07	-0,07

Le pH et les concentrations en HCO₃ présentent une liaison avec les K_d des éléments traces du bassin du Touch. Cependant, contrairement aux deux premiers ligands (COD et Cl), les autres n'influencent significativement que les K_d de Pb et Cd. De plus, la corrélation négative avec les K_d de ces 2 éléments indique que plus les eaux du Touch sont alcalines, moins le cadmium et le plomb sont présents en phase dissoute. Les résultats précédents ont montré que Cd et Pb présentaient les proportions de fractions acido-solubles les plus élevées dans la phase non résiduelle des sédiments étudiés. On peut donc en déduire que la sensibilité des K_d de Pb et Cd vis-à-vis du pH des eaux est liée à leur proportion de phase carbonatée. Ceci montre que les éléments associés à la phase acido-soluble sont très sensibles aux variations (même mineures) des paramètres physico-chimiques des milieux aquatiques. En effet, malgré la faible variabilité du pH dans les eaux de la région, la présence en phase dissoute des deux éléments, Pb et Cd (aux proportions relatives de fractions carbonatées élevées), est néanmoins contrôlée par le pH. Ces résultats confirment ceux de nombreux auteurs [2], [13] qui montrent que les éléments associés à la phase acido-soluble sont plus extractibles que ceux fixés sur les oxydes.

A la suite de cette discussion, nous pouvons finalement retenir que dans les eaux de surface du Touch, trois éléments (Cd, Pb et Co) présentent une sensibilité vis-à-vis des paramètres physico-chimiques de la phase dissoute. Ils possèdent par conséquent les potentiels de disponibilité et de mobilité les plus importants. Ceci peut avoir un impact sur la toxicité de la faune et de la flore aquatique, sans que l'on puisse ici l'apprécier. En revanche, le chrome, le zinc et l'arsenic sont relativement stables dans les conditions physico-chimiques des eaux de surface du Touch.

Enfin, ces résultats montrent que pour évaluer le potentiel de mobilité d'un élément trace par rapport à un autre, dans de tels milieux, où les paramètres physico-chimiques varient très peu, se limiter uniquement à la proportion totale de phases non résiduelles, peut conduire à des conclusions erronées. Il est donc souhaitable, de connaître en plus de la fraction non résiduelle totale, la proportion de chaque phase non résiduelle dans le contrôle d'un PHE donné.

3.3 RELATION ENTRE PART ANTHROPIQUE ET LA DISTRIBUTION DES ELEMENTS TRACES DANS LES DIFFERENTES PHASES NON RESIDUELLES

Conformément aux résultats de plusieurs auteurs [2], [24], [25], [26], la phase résiduelle comporte uniquement des éléments inclus à l'intérieur des réseaux cristallins des différents minéraux, ce qui implique une origine exclusivement lithogénique. Parmi les phases non résiduelles, les éléments associés aux fractions échangeable et carbonatée sont plus facilement extractibles (donc plus mobiles) que ceux liés aux phases réductibles et oxydables [2], [15], [13]. C'est ce que nous avons pu vérifier dans la partie précédente. Pour tenter d'identifier les sites préférentiels de fixation des éléments d'origine anthropique dans les sédiments du Touch, nous avons mis en relation le pourcentage d'éléments traces associés aux différentes phases non résiduelles, avec la proportion d'éléments traces anthropiques. Pour cela trois groupes de phases non résiduelles ont été retenues : échangeable+carbonatée, réductible et oxydable. L'influence de ces apports anthropiques sur la concentration totale dans l'ensemble des phases non résiduelles a également été évaluée. Les relations obtenues (Figure 5) montrent que la proportion d'éléments liés aux phases échangeable+carbonatée augmente avec les apports anthropiques, de façon proportionnelle d'un élément à l'autre. En revanche, aucune relation significative n'a été observée pour l'ensemble des éléments entre la contribution anthropique et les phases réductibles et oxydables des sédiments. Ces résultats révèlent que les éléments anthropiques se fixent préférentiellement sur les fractions les plus lessivables des sédiments du Touch (particulièrement sur les carbonates).

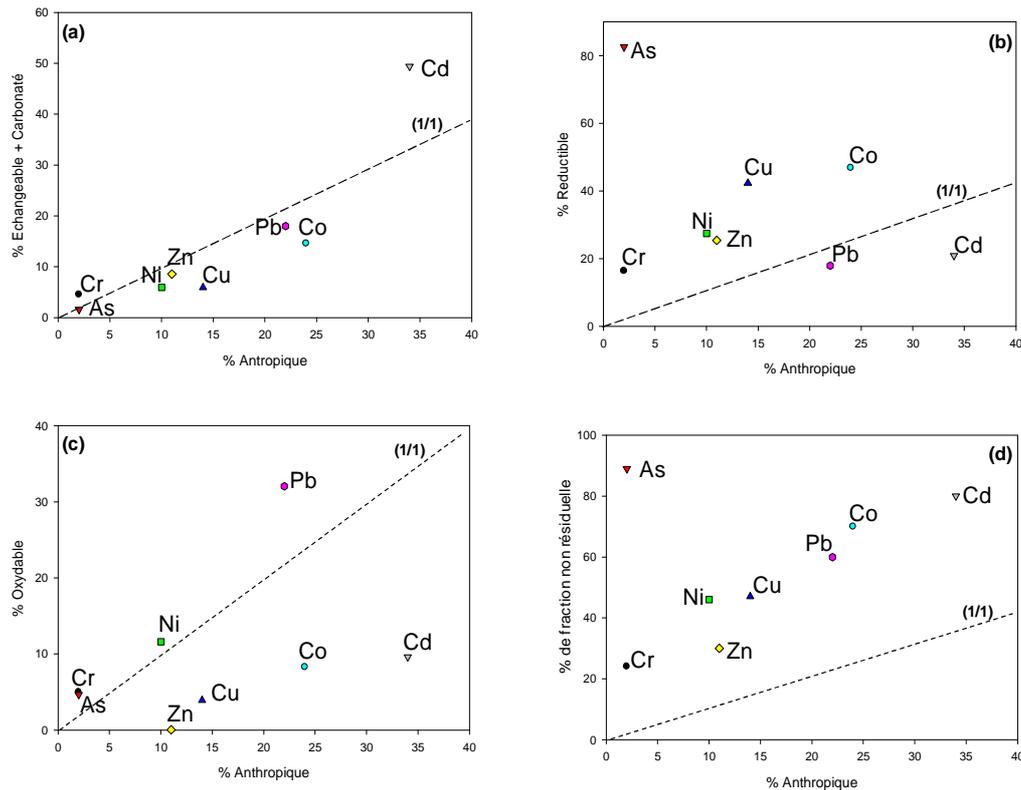


Fig. 5. Relation entre la proportion des phases échangeable+carbonatée (a), réductible (b), oxydable (c) et non résiduelle (d), et la part anthropique dans les concentrations des éléments traces des sédiments du Touch. Ligne discontinue = droite 1/1.

Ces résultats rejoignent ceux de nombreux auteurs : [27] estiment que le surplus de métaux introduit par les activités anthropiques dans un système aquatique s'associe généralement avec les formes chimiques relativement instables et sont, de plus, facilement captés par la faune et la flore aquatiques dans les sédiments du Rhin et de l'Ems (Allemagne). [2] montrent une diminution significative de la part résiduelle et une augmentation remarquable de la proportion de la fraction carbonatée lorsque la teneur totale en Cu, Zn et Pb augmente du fait de la pollution anthropique ; aussi dans les sédiments de la rivière Pearl (au Sud de la Chine), [28] ont observé que le plomb retrouvé dans la phase carbonatée avait une origine anthropique. [29] observent également des résultats identiques sur le Pb d'origine anthropique dans les sédiments des cours d'eau de la Gascogne. Nos résultats confirment aussi le risque environnemental potentiel que peut poser Cd (comparé aux autres éléments) dans les écosystèmes aquatiques. En effet, aussi bien le cadmium anthropique que le cadmium naturel présente de fortes associations avec la phase carbonatée qui est généralement réputée très sensible aux conditions du milieu (pH, potentiel redox, salinité, etc.) et très soluble.

Ces résultats soulignent également le caractère nocif des polluants émis par les activités anthropiques comparé à ceux issus du substratum géologique. En effet alors que les éléments d'origine lithologique sont généralement associés à des phases relativement stables (par exemple à l'intérieur des réseaux cristallins), ceux provenant des activités anthropiques s'associent préférentiellement aux fractions qui présentent une grande disponibilité.

Enfin, on peut également retenir de ces résultats que la proportion de phases non résiduelles totale n'est pas forcément le meilleur indice pour évaluer l'ampleur d'une contamination dans un échantillon donné. Le cas de l'arsenic est illustratif : en effet, en dépit d'un très fort taux de fraction non résiduelle totale (environ 90%), la concentration en arsenic présente une très faible contribution anthropique (moins de 2%) et il est associé à une phase à disponibilité réduite (oxydes de fer). Si nous avons tenu compte de la fraction non résiduelle totale pour évaluer l'ampleur de la contamination, cela nous aurait conduit à penser que l'arsenic est l'élément le plus contaminé de la région. Or naturellement, l'arsenic est très fortement associé aux oxydes de fer, avec lesquels il forme des complexes de sphère interne, et il est donc difficilement mobilisable dans les milieux naturels.

4 CONCLUSION

A l'issue de cette étude sur les différentes phases d'adsorption des éléments traces dans les sédiments du Touch, on observe que :

- deux groupes d'éléments traces sont à distinguer: ceux possédant une proportion de phase résiduelle supérieure à environ 50% (Cr, Zn, Ni et Cu) et ceux dont la phase non résiduelle est dominante à plus de 60% (As, Cd, Co et Pb).
- l'oxyde de fer est la phase non résiduelle prépondérante dans le contrôle des éléments étudiés, à l'exception de Cd qui est contrôlé à environ 50% par les phases carbonatées.
- les deux premières phases de l'extraction séquentielle (soluble à l'eau et échangeable) sont insignifiantes dans le contrôle des éléments traces du Touch.
- l'arsenic malgré sa très forte proportion en phase non résiduelle (environ 90%) est relativement moins mobile que des éléments tels que Cd, Co et Pb aux proportions non résiduelles moins importantes. Ceci s'explique par le fait que l'arsenic, contrairement à Cd, Pb et Co, n'est quasiment pas associé aux phases carbonatées (plus lessivables) et surtout par sa très forte liaison avec les oxydes de fer (en particulier avec le fer cristallin), avec lesquels, il forme généralement des complexes de sphères internes.
- les apports anthropiques d'éléments traces dans la région (pratiques agricoles et retombées atmosphériques notamment issues des émissions industrielles) sont préférentiellement adsorbés sur les phases carbonatées, confirmant ainsi le caractère mobile et potentiellement toxique des éléments d'origine anthropique. En revanche, les éléments traces d'origine lithogénique (associés aux réseaux cristallins des minéraux) ne sont pas disponibles pour les milieux et ne présentent donc aucun risque de contamination. Toutefois, il faut relativiser ces observations, car la relation positive entre la proportion d'élément considéré comme anthropique et celle de phase carbonatée, peut aussi traduire un enrichissement naturel des éléments suite aux processus de précipitation secondaire des carbonates (au niveau des sols et/ou des sédiments) qui peuvent piéger de façon plus ou moins significative certains éléments traces.

On retiendra globalement que les éléments les plus stables, par rapport aux conditions régnantes dans le système aquatique du Touch, sont Cr, Zn et As, et les plus mobiles sont Cd, Co et Pb. La mobilité de ces derniers est particulièrement sensible aux conditions physico-chimiques du milieu. Leur présence en solution augmente avec les concentrations en chlorures et en matière organique dissoute, alors qu'elle diminue avec l'augmentation du pH et de l'alcalinité (en particulier pour Cd et Pb du fait de leur relative abondance dans les phases carbonatées).

REMERCIEMENTS

Nous exprimons nos sincères remerciements à tous les techniciens du Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle (ECOLAB) et du Laboratoire des Mécanismes et des Transferts en Géologie (LMTG) de Toulouse, pour leurs assistances lors des différentes campagnes d'échantillonnage, ainsi que dans la préparation et l'analyse des échantillons.

REFERENCES

- [1] Tessier, A., Cambell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal. *Analytical Chemistry* 51, 844-851.
- [2] Salomons, W., Förstner, U., 1980. Trace metal analysis on polluted sediments. II: Evaluation of environmental impact. *Environment Technology Letters* 1, 506-517.
- [3] Brown, R.P., Delp, M.D., Lindstedt, S.L., Rhomberg, L.R., Beliles, R.P., 1997. Physiological parameter values for physiologically based pharmacokinetic models. *Toxicology and industrial health* 13, 4, 407-484.
- [4] Brown, G.E., Foster, A.L., Ostergren, J.D., 1999. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 96, 3388-3395.
- [5] McBride, M. B., 1982. Cu²⁺ adsorption characteristics of aluminium hydroxide and oxyhydroxides. *Clays Clay Miner.* 30, 21-28.
- [6] Probst, J.L., Messaitfa, A., Krempp, G., Behra, P., 1999. Fluvial transports of mercury pollution in the Ill river basin (Northeastern France): Partitioning into aqueous phases, suspended matter and bottom sediments. *Environmental Science. Mercury Contaminated Site* (ed. By R. Ebinghaus et al.) Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 502-520.
- [7] Tessier, A., Rapin, F., Carignan, R., 1985. Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides. *GeochimicaCosmochimica* 49, 83-194.
- [8] Tessier, A., Campdell, P.G.C., Carignan, R., 1990. Influence du Ph sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux. *L'eau* 2, 69-73.

- [9] Diks, D.M., Allen, H.E., 1983. Correlation of copper distribution in a freshwater-sediment system to bioavailability. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 30, 37-43.
- [10] Förstner, U., Aslf, W., Calmano, W., Kersten, M., Salomons, W., 1986. Mobility of heavy metals in degraded harbour sediments. In *Sediments and Water interactions*, Sly-Peter-Ged., Springer-Verlag New York, United States, pp 371-380.
- [11] Probst, J.L., 1983. Hydrologie de la Garonne. Modèle de mélanges-Bilan de l'érosion. Exportation des phosphates et des nitrates. Thèse de doctorat, Toulouse III, 148 p.
- [12] Tricart, J., Hirsch, A.R., Griesbach, J.C., 1966. La géomorphologie du bassin du Touch (Haute-Garonne), ses implications pédologiques et hydrologiques. *Revue géographique des Pyrénées et du Sud-Ouest*, 37 (1), 5-46
- [13] Leleyter, L., Probst, J.L., 1999a. A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. *International Journal of Environment Analytical Chemistry* 73, 109-128.
- [14] Rapin, F., Tessier, A., Campbell, P.G.C., Carignan, R., 1986. Potential Artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. *Environ. Sci& Technol.* 20, 836-840.
- [15] Ma, L.Q., Rao, G.N., 1997. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel and zinc in contaminated soils. *J. Environ. Qual.* 26, 259-64.
- [16] Waychunas, G.A., Rea, B.A., Fuller, C.C., Davis, J.A., 1993. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 2251-2269.
- [17] Goldberg, S., Johnston, C.T., 2001. Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* 234, 204-216.
- [18] Sherman, D.M., Randall, S.R., 2003. Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 4223-4230.
- [19] Gao, S., Tanji, K.K., Ryu, J., 2005. Chemical behavior of selenium and arsenic in a saline agricultural drainage disposal pond facility. In: *Oral Presentation Abstract International Salinity Forum*, Riverside, CA, 25-27, pp. 185-188.
- [20] Wang, S., Mulligan, C.N., 2006. Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Science of the Total Environment* 366, 701-721
- [21] Chiffolleau, J.F., Cossa, D., Auger, D., Truquet, I., 1994. Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Marine Chemistry* 44, 145-158.
- [22] Charlet, L., Manceau, A., 1993. Structure, formation, and reactivity of hydrous oxide particles: insights from X-ray absorption spectroscopy. *Environmental Particles* 2, 117-164.
- [23] Sigg, L., Behra, P., Stumm, W., 2006. *Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement.* 4e édition, Dunod, Paris, 564 p.
- [24] Qian, J., Wang, Z.J., Shan, X.Q., Tu, Q., Wen, B., Chen, B., 1996. Evaluation of plant availability of soil trace metals by chemical fractionation and multiple regression analysis. *Environ. Pollu.* 91, 309-15.
- [25] Leleyter, L., Probst, J.L., Depretris, P., Haida, S., Mortatti, J., Rouault, R., Samuel, J., 1999. REE distribution pattern in river sediments: partitioning into residual and labile fractions. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences- Series IIA- Earth and Planetary Science* 329, 45-52.
- [26] Relic, D., Dordevic, D., Popovic, A., Blagojevic, T., 2005. Speciation of trace metals in the Danube alluvial sediments within an oil refinery. *Environment International* 31, 661-669.
- [27] Lee, G.F. Lee, 1976. Recent advances in assessing the environmental impact of dredged material disposal. Presented at the proceedings of the world dredging conference, San Pedro, California, 29 pp.
- [28] Liu, W.X., Li, X.D., Shen, Z.G., Wang, D.C., Wai, O.W.H., Li, Y.S., 2003. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary. *Environmental Pollution* 121, 3, 377-388.
- [29] Bur, T., Probst, J.L., N'guessan, M., Probst, A., 2009. Distribution and origin of lead in stream sediments from small agricultural catchments draining Miocene molassic deposits (SW France). *Applied Geochemistry* 24, 7, 1324-1338.